

# CHEMIK

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO  
ORAZ POLSKIEJ IZBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ROK LIV

STYCZEŃ 2001

Nr 1

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

Prof. dr inż. Edward BUNTNER (redaktor naczelny),  
mgr inż. Anna CZUMAK - BIENIECKA (sekretarz  
redakcji), dr hab. inż. Marian GROBELNY,  
mgr inż. Jerzy PAPROCKI, dr Danuta RÓŻYCKA

## RADA PROGRAMOWA

mgr inż. Konstanty CHMIELEWSKI, mgr inż.  
Mieczysław FICEK, mgr inż. Grzegorz GAWOR,  
mgr inż. Krzysztof KACZOROWSKI, mgr inż.  
Jerzy KROPIWICKI, prof. dr hab. inż. Edwin  
MAKAREWICZ, mgr inż. Jerzy PAPROCKI,  
prof. dr hab. inż. Iwo POLLO, dr inż. Józef SAS,  
prof. dr hab. inż. Józef SZARAWARA, dr inż. Ryszard  
ŚCIGAŁA, prof. dr hab. inż. Jerzy WASILEWSKI,  
prof. dr hab. inż. Stefan ZIELIŃSKI (przewodniczący)

CHEMIK

czasopismo naukowo-techniczne –  
publikujemy aktykuły problemowe,  
naukowo-badawcze i przeglądowe,  
recenzowane przez specjalistów w  
poszczególnych dziedzinach.

CHEMIK

jest notowany przez Ośrodek Badań  
Prasoznawczych Uniwersytetu  
Jagiellońskiego w rankingu polskich  
czasopism naukowo-technicznych  
z liczbą punktów 14. Jest także  
referowany przez Chemical  
Abstract (USA), Chemical  
Engineering and Biotechnology  
Abstract (CEABA – Wielka Brytania) i  
Referativnyj Zhurnal Khimii  
(Rosja)

Egzemplarze archiwalne „CHEMIKA”  
oraz pojedyncze egzemplarze wydawane  
na bieżąco można nabywać bezpośrednio  
w redakcji.

Ogłoszenia przyjmuje redakcja czasopisma w Gliwicach  
przy ul. Górnych Wałów 25, tel./fax (032) 231-61-35.  
Za treść ogłoszeń redakcja nie odpowiada.

## ARDES REDAKCJI

44-100 Gliwice, skr. poczt. 46a,  
ul. Górnych Wałów 25,  
tel./fax (032) 231-61-35

ZW



CHEMPRESS

## Treść

str.

<b>List Wiceprezesa Rady Ministrów, Ministra Gospodarki Janusza Steinhoffa do pracowników polskiej chemii</b> . . . . .	II okł.
STANISŁAW CIBOROWSKI – <b>Technologia chemiczna organiczna na przełomie wieków</b> . . . . .	3
RAFAŁ DYLEWSKI – <b>Otrzymywanie kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu z odpadowego siarczanu sodu</b> . . . . .	8
MAGDALENA OWCZAREK, MARIAN ZABORSKI – <b>Sieciowanie chlorosulfonowanego polietylenu aminosilanami</b> . . . . .	13
KONFERENCJA, WYSTAWY, SPOTKANIA	
✓ VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej. <b>Chemia u progu trzeciego tysiąclecia.</b> Gliwice, 9–14 lipca 2000 r. – <i>Andrzej Wyciślik</i> . . . . .	16
✓ XXV Kongres FATIPEC. <b>Targi EUROCOAT 2000.</b> Włochy, Turyn, 19–22 września 2000 r. – <i>Józef Koziol</i> . . . . .	17
✓ <b>Nadzwyczajne Ogólne Zgromadzenie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego.</b> Warszawa, 28 listopada 2000 r. . . . .	18
LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE . . . . .	19
ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE. . . . .	20
NOWINY TECHNOLOGICZNE . . . . .	21
PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ . . . . .	22
CHEMIK. Treść Rocznika 2000. . . . .	25
Spis Autorów Rocznika 2000 . . . . .	27
Z PÓLKI KSIĘGARSKIEJ . . . . .	28
ZA ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI . . . . .	III okł

Na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (ul. ks. M. Strzody 9,  
44-100 Gliwice, tel./fax (032)2371549) można jeszcze zakupić książkę  
„Technologi Chemiczna na przełomie wieków”.  
ISBN 83-913676-Z-2. Cena 1 egz. 70,00 PLN

Wydawanie czasopisma jest dofinansowane  
przez Komitet Badań Naukowych

Druk ukończono w styczniu 2001. Cena 1 egz. poza prenumeratą 15,00 zł

## Szanowni Państwo, Drodzy Czytelnicy,

Pierwszy numer Chemika w nowym tysiącleciu otwieramy wykładem Pana Profesora Stanisława Ciborowskiego o „Technologii chemicznej organicznej na przełomie wieków”. Profesor, rozważając trendy rozwojowe przemysłu chemicznego, stawia tezę, że najbliższe lata przyniosą dalszą globalizację tego przemysłu, coraz szersze stosowanie technik komputerowych przy opracowywaniu syntez nowych produktów oraz – przede wszystkim – pilne rozwiązanie problemów ekologii – w najszerszym pojęciu jej znaczeniu.

W artykule Pana dr. Rafała Dylewskiego omówiono otrzymywanie kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu z odpadowego siarczanu sodu, przy wykorzystaniu technik membranowych polegających na elektrolizie i elektrodializie.

Z przyjemnością publikujemy pracę Pani mgr inż. Magdaleny Owczarek na temat sieciowania chlorosulfonowanego polietylenu aminosilanami, które dobrze nadają się do otrzymywania wulkanizatów CMS o dobrych właściwościach mechanicznych. Praca ta została wyróżniona przez Łódzką Radę FSNT NOT w konkursie na najlepszą pracę magisterską na Politechnice Łódzkiej w 1999 r.

Zwracamy Państwa uwagę na informację o Nadzwyczajnym Ogólnym Zgromadzeniu PIPChem, zapowiadając jednocześnie obszerny materiał o nowo powstałej Polskiej Izbie Przemysłu Chemicznego – Związku Pracodawców.

Jak co miesiąc, zachęcamy do lektury przeglądów chemicznej prasy z całego świata.

Ufając że nasz miesięcznik będzie ciągle przydatny całemu środowisku polskich chemików, raz jeszcze przekazujemy Najlepsze Życzenia Noworoczne.

Redakcja

### Ciborowski S.: TECHNOLOGIA CHEMICZNA ORGANICZNA NA PRZEŁOMIE WIEKÓW Chemik 2001, 54, nr 1, s. 3

W oparciu o trendy rozwojowe przemysłu chemicznego przedstawiono tezę, że w najbliższym okresie nastąpi dalsza globalizacja tego przemysłu, zwiększy się zainteresowanie produkcją leków i towarów luksusowych, dużo większą wagę będzie się przywiązywało do problemów ekologii w najszerszym pojęciu jej znaczeniu. Należy tu zmniejszenie ilości ścieków i emisji gazów, co wiąże się ze zwiększeniem selektywności procesów, biodegradowalność i recykli opakowań, wyeliminowanie produktów szkodliwych dla ludzi.

Metody opracowywania syntez nowych produktów zostaną unowocześnione, zwłaszcza przez zastosowanie nowych technik komputerowych.

Można oczekiwać, że przemysł chemiczny w XXI wieku zmieni się równie daleko, jak miało to miejsce w XX wieku.

### Dylewski R.: OTRZYMYWANIE KWASU SIARKOWEGO I WODOROTLENKU SODU Z ODPADOWEGO SIARCZANU SODU Chemik 2001, 54, nr 1, s. 8

Prezentowano niektóre rodzaje przemysłowych procesów chemicznych, w których powstaje odpadowy siarczan sodu. Zwrócono uwagę na to, że często w procesach tych używa się kwas siarkowy i wodorotlenek sodu, tak więc przeróbka siarczanu sodu na  $H_2SO_4$  i NaOH mogłaby umożliwić tworzenie układów zintegrowanych. Przedstawiono zasadę membranowych sposobów rozdzielania siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu, polegających na elektrolizie i elektrodializie. Stwierdzono, że niektóre z nich są już stosowane w skali przemysłowej.

### Owczarek M., Zaborski M.: SIECIOWANIE CHLOROSULFONOWANEGO POLIETYLENU AMINOSILANAMI Chemik 2001, 54, nr 1, s. 13

Prezentowano wyniki badań porównawczych nad sieciowaniem chlorosulfonowanego polietylenu (CSM) przy użyciu kilku tradycyjnych układów wulkanizacyjnych oraz związków krzemorganicznych zawierających podstawniki alkoksylowe o różnej zawadzie sterycznej. Stwierdzono, że aminosilany nadają się dobrze do otrzymywania wulkanizatów CSM o dobrych właściwościach mechanicznych.

### Ciborowski S.: CHEMICAL ORGANIC TECHNOLOGY ON THE BREAK OF THE 20<sup>th</sup> AND 21<sup>st</sup> CENTRY Chemik 2001, 54, no 1, p. 3

Based on the ways the chemical industry is moving ahead, a thesis assuming the further globalisation of this industry, accelerated by the increase in people's interest in the production of medicine and luxury goods along with the growing importance of ecological issues, has been developed. It also includes perspectives on the decrease of sewage and gas production while related to the increased selectiveness of biodegradation processes of packing material, and the elimination of hazardous products, etc.

The methods of development and synthesis of new products will be modernised, especially through the implementation of new computer-based techniques. It can be expected that the chemical industry in the 21<sup>st</sup> century will change as much or more than it had in the 20<sup>th</sup> century.

### Dylewski R.: MANUFACTURING SULPHURIC ACID AND SODIUM HYDROXIDE FROM WASTE SODIUM SULPHATE Chemik 2001, 54, no. 1, p. 8

Some kinds of industrial chemical processes, where waste sodium sulphate is formed, are presented. An attention was drawn to that in such processes  $H_2SO_4$  and NaOH are used, so processing of  $Na_2SO_4$  into its substrates could enable integrated systems to be formed. The principle of membrane processes for separation of  $Na_2SO_4$  into sodium hydroxide and sulphuric acid depending on electrolysis and electrodialysis is presented. Some of them have been used in commercial scale.

### Owczarek M., Zaborski M.: CROSSLINKING CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE USING AMINOSILANES Chemik 2001, 54, no 1, p. 13

The findings of comparative investigations into the crosslinking chlorosulfonated polyethylene (CSM), using several common vulcanizate systems and organosilicone compounds containing various alkoxy substituents with different steric hindrance are presented. It was shown that aminosilanes can be used to give CSM vulcanizates with satisfactory mechanical properties.



Należność za prenumeratę na 2001 r.  
prosimy przekazywać pod adresem:

**CHEMPRESS ZW SITPChem**  
44-100 Gliwice, ul. Górnych Wałów 25  
konto: PKO BP I O/Gliwice  
nr 10202401-363437-270-1

Na blankietach prosimy zaznaczyć  
liczbę zamawianych egzemplarzy,  
okres prenumeraty oraz własny adres.

Cena prenumeraty 1 egzemplarza  
miesięcznika CHEMIK w 2001 r.  
wynosi:

- roczna - 150,00 zł  
- półroczna - 75,00 zł

Cena 1 egzemplarza poza prenumeratą - 15,00 zł

# Technologia chemiczna organiczna na przełomie wieków \*

*Prof. dr inż. Stanisław CIBOROWSKI  
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa*

Technologia jest opisem technicznej realizacji produkcji. Na technologię chemiczną składają się:

- ♦ reakcja chemiczna
- ♦ rozwiązania procesowe

i te dwa składniki omówię w moim wystąpieniu. Nie można też pominąć ogólnych warunków rozwoju przemysłu chemicznego na przełomie wieków, które wywierają zasadniczy wpływ na rozwój technologii chemicznej, i od tej sprawy zacznę.

Obecnie w świecie, poza nielicznymi wyjątkami, panuje gospodarka rynkowa i podstawowym motorem wszelkich działań producentów jest osiągnięcie jak największego zysku. **W XX wieku nastąpił ogromny rozwój przemysłu chemicznego, w dużym stopniu opartego na chemicznej technologii organicznej.** Przykładem są wielkotonażowe procesy petrochemiczne. Odpowiednie technologie zostały doprowadzone do perfekcji, istnieje wielka konkurencja, a w wielu przypadkach również nadprodukcja. Moce produkcyjne wykorzystywane są średnio w 80%. Przyczyn tego było parę. Pierwszą był gwałtowny wzrost inwestycji w Azji pld-wschodniej (Tajwan, Korea Pld, Singapur, Tajlandia). W połowie lat 90. wzrost produkcji w tych krajach wynosił do 15% rocznie i w dużej części dotyczył wielkotonażowej chemii organicznej. Równocześnie rynek światowy zaczął być zalewany tanimi produktami chemicznymi z krajów byłego ZSRR, które mogły stosować dumpingowe ceny z uwagi na nierealistyczny kurs dolara. W tej sytuacji wielkie korporacje przestały doszukiwać się perspektyw dużych zysków w organicznej produkcji wielkotonażowej i, na przełomie wieków, obserwuje się poszukiwanie innych źródeł zysków. Jednocześnie zwiększyła się zamożność społeczeństw i przedłużyło się życie ludzi. Zwiększyło to zapotrzebowanie na farmaceutyki i towary luksusowe, jak np. kosmetyki. Z tego względu, coraz więcej wielkich koncernów przestaje inwestować w ciężką chemię, a coraz większą uwagę przywiązuje do wytwarzania produktów drogich, na produkcji których można osiągnąć duży zysk. Przykładem takiej filozofii działania są takie koncerny jak Hoechst, Monsanto, DuPont, ICI, Texaco, Atlantic Richfield. Firmy te w dużym stopniu odsprzedały instalacje produkujące produkty wielkotonażowe, a skoncentrowały się na działalności w dziedzinie farmaceutyków i towarów luksusowych.

Ten proces, który został zapoczątkowany w ostatniej dekadzie XX wieku stanowi wielkie wyzwanie dla

technologii chemicznej organicznej, od której wymaga się odpowiednich procesów i na rozwój której na przełomie wieków będą rzutowały opisane wyżej warunki.

Powrócę teraz do wspomnianych na wstępie dwóch aspektów technologii chemicznej organicznej, zaczynając od reakcji chemicznych. W XX wieku opracowano wiele syntez chemicznych, jednak ich liczba z pewnością była mniejsza niż liczba syntez, które będą opracowane w XXI wieku. Wynika to ze specyfiki tych syntez. Syntezy stosowane w wielkotonażowej produkcji organicznej, a zwłaszcza w petrochemii, są relatywnie proste, niekiedy składają się na nie jedna albo parę reakcji. Natomiast syntezy kosztownych produktów, jak np. farmaceutyki, są dużo bardziej skomplikowane. Nie dość, że liczba reakcji chemicznych jest znacznie większa, ale z reguły wymaga się syntez określonych izomerów przestrzennych, co w ciężkim przemyśle organicznym w zasadzie nie występowało. Muszą się też zmienić metody opracowywania syntez. Wobec rosnącego kosztu robocizny, badania nad nowymi syntezami muszą być prowadzone w sposób bardziej efektywny, tzn. efekty trzeba uzyskiwać przy mniejszym nakładzie pracy niż dotychczas. Pomocą służą tu nowe narzędzia, a zwłaszcza technika komputerowa.

W ostatnich latach XX wieku, powstała nowa technika wykorzystywania szybkich obliczeń do predykcji i symulacji własności związków chemicznych, zwana **chemią kombinatoryjną**. Odnosi się to zwłaszcza do przewidywania własności leków. Dawniej trzeba było syntezować wiele skomplikowanych związków i badać ich własności lecznicze.

Jak podaje literatura, w ostatnim 25-leciu opracowano i wprowadzono do sprzedaży zaledwie 35 nowych, oryginalnych leków. Koszt opracowania jednego leku wynosi setki milionów dolarów. Koszt preparatyki jednego nowego związku wynosi 7500 USD, a trzeba ich spreparować do wstępnych badań tysiące, aby z tak wybranymi przejść do kolejnego etapu badań. Chemia kombinatoryjna umożliwiła przyspieszenie tych prac. Obecnie dokonuje się metodami komputerowymi szybkiego przeglądu przewidywanych własności setek tysięcy związków, a syntezy prowadzi się tylko dla wybranych w ten sposób nielicznych związków. Obecnie istnieje kilka firm, które opracowały tę technologię i które wykonują usługi dla zainteresowanych koncernów. Najbardziej znaną spośród nich jest Symyx, która może ocenić w sposób dość wyczerpująco

\*) Referat plenarny wygłoszony przez Autora na III KTCh w Gliwicach, 5 września 2000 r. Referat jest opublikowany w książce Wydawnictwa Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej pt. „Technologia Chemiczna na przełomie wieków”, Gliwice 2000.

cy 100 tys. związków/rok. Firma Molecular Knowledge System może bardzo wstępnie ocenić 100 mln związków w ciągu minuty. Firma Bio Numerik dokonała symulacji własności 12 trylionów związków i wybrała z tej liczby 35 najbardziej obiecujących, które następnie spreparowano w laboratorium i poddano dalszym badaniom. Technika ta, nieznaną jeszcze 10 lat temu, dokonuje olbrzymiego przełomu w rozwoju technologii chemicznej organicznej.

Na rozwój technologii chemicznej organicznej w zakresie farmaceutyków w najbliższych latach będą rzutowały możliwości, jakie daje chemia kombinatoryjna i z pewnością nastąpi przyspieszenie rozwoju przemysłu farmaceutycznego, pojawią się liczne nowe leki i oczywiście technologie ich produkcji.

Podobne techniki są też stosowane do **komputerowego projektowania katalizatorów**. Procesy syntezy organicznej to w olbrzymiej większości procesy katalizacyjne. W XX wieku katalizatory dla określonych syntez opracowywano bardzo czasochłonną metodą prób i błędów, tzn. preparowano je i badano ich działanie w określonych reakcjach chemicznych. Szybkie metody obliczeniowe pozwalają na dokonanie wstępnego wyboru katalizatorów, które powinny spełniać oczekiwane warunki.

Podobnie, jak wspomniana wcześniej chemia kombinatoryjna, komputerowa symulacja własności katalizatorów z pewnością wywoła przełom w technologii chemicznej organicznej na przełomie wieków. O ile jednak chemia kombinatoryjna ma zastosowanie głównie do związków o skomplikowanej budowie cząsteczek, a zwłaszcza do leków, to komputerowe projektowanie własności katalizatorów znajdzie zastosowanie również w prowadzonych obecnie procesach ciężkiej syntezy organicznej, zwłaszcza w procesach petrochemicznych, pozwalając na obniżenie kosztów produkcji przez zastosowanie katalizatorów umożliwiających uzyskanie wyższej selektywności reakcji, tańszych lub bardziej trwałych. Wobec stale rosnącej produkcji chemicznej, a więc i rosnącego zapotrzebowania na surowce, pojawia się groźba ich wyczerpania. W odniesieniu do katalizatorów, najważniejszą sprawą jest zwiększenie ich selektywności, co pozwoli na zmniejszenie zużycia surowców. Poprawi to także sytuację w zakresie emisji gazów poreakcyjnych, ścieków i odpadów, których ilość jest ściśle związana z selektywnością reakcji chemicznej.

Nie należy oczekiwać, aby na przełomie wieków pojawiły się zupełnie nowe sposoby prowadzenia reakcji chemicznych. Niemniej jednak możliwy jest postęp polegający na prowadzeniu reakcji w warunkach ekstremalnych, jakkolwiek z technicznego punktu widzenia było to możliwe już w XX wieku.

W ostatniej ćwierci XX wieku rozwinęły się procesy prowadzone w warunkach nadkrytycznych. Wprowadzie odnoszą się one głównie do procesów fizykochemicznych, jak np. ekstrakcja, ale są sygnały, że i reakcje chemiczne mogą w warunkach nadkrytycznych

przebiegać w inny sposób niż w warunkach obecnie stosowanych. Wydaje się, że można oczekiwać pewnego postępu w tej dziedzinie. Ogólnie jednak, większy postęp nastąpi zapewne w zakresie syntezy określonych związków niż w zakresie metod takich syntez.

**Dla technologii chemicznej organicznej na przełomie wieków, zasadnicze znaczenie mają czynniki, które jeszcze w połowie XX wieku nie odgrywały dużej roli, bądź dopiero zaczynały mieć znaczenie.** Na pierwszym miejscu wspomnielibym tu **ekologię** w skali lokalnej i globalnej. Gdy produkcja przemysłu chemicznego nie była duża, zagadnienia ekologii nie miały większego znaczenia, a zrozumienie zagrożeń przychodziło z pewnym opóźnieniem w stosunku do ich pojawiania się. W wielu przypadkach, zagrożeń takich wręcz nie identyfikowano. Przykładem mogą być zagadnienia dziury ozonowej, które zrozumiano dopiero w jakiś czas po rozpoczęciu emisji do atmosfery związków niszczących ozon. Intensywne przeciwdziałanie tworzeniu się dziury ozonowej było wyzwaniem dla technologii, należało poszukiwać nowych chemikaliów mogących zastąpić szkodliwe fluoropochodne, ale też należało rozwiązać zagadnienia emisji do atmosfery związków stosowanych w agregatach chłodniczych, zwłaszcza w gospodarstwach domowych. Powyższy przykład jest przykładem zagrożenia globalnego; dotyczy całego globu ziemskiego. Niewątpliwie w XXI wieku takich zagrożeń zostanie poznanych dużo więcej, a będą one miały tym większe znaczenie, im większa będzie produkcja.

Dużo więcej zaistniało problemów lokalnych, przede wszystkim konieczność zmniejszenia emisji ścieków i gazów wyprowadzanych do atmosfery. Często wprowadzać coraz ostrzejsze normy, np. o ile w 1980 r. dopuszczano się 300 µg benzenu w 1 m<sup>3</sup> gazów wypuszczanych do atmosfery, to już w dziesięć lat później ilość tę zmniejszono trzydziestokrotnie do 10 µg/m<sup>3</sup>.

W efekcie, **technologia chemiczna** na przełomie wieków nie ogranicza się, jak dawniej, do samego procesu produkcyjnego, lecz **musi kompleksowo rozwiązywać sprawy ekologii**. Proces produkcyjny, który tych spraw nie rozwiązuje, nie może być eksploatowany. Niszczenie ścieków i zanieczyszczeń w gazach jest kosztowne i koszt wytwarzania produktu chemicznego musi to uwzględniać. Technologia chemiczna obecnie znacznie rozszerzyła więc swój zakres. Razem z procesem produkcyjnym muszą być opracowane i wdrożone sposoby niszczenia szkodliwych zanieczyszczeń w gazach wypuszczanych do atmosfery i zanieczyszczeń w ściekach. Ograniczona musi być ilość odpadów stałych. Wszystko to kosztuje i musi być zrealizowane tak, aby koszt wytwarzania końcowego produktu handlowego nie wzrósł nadmiernie. Niekiedy wymaga to głębokiej ingerencji w proces chemiczny. O ile np. zanieczyszczenia organiczne można zniszczyć w oczyszczalniach biologicznych, to zniszczenie soli nieorga-

nicznych nie jest możliwe. Konieczna jest taka zmiana procesu, aby w nim tych soli mniej powstawało.

**XXI wiek nazywa się niekiedy wiekiem ekologii.** Zaniedbanie ochrony środowiska może spowodować nieodwracalne konsekwencje dla ludzkości. Wynikają stąd wielkie wyzwania dla technologii organicznej w najbliższych dekadach.

Ponieważ niszczenie odpadów kosztuje, ostatnio przywiązuje się wiele wagi do możliwości utylizacji odpadów, nawet jeżeli w oderwaniu od innych czynników, jest to nieopłacalne. Patrząc kompleksowo, utylizacja odpadów może być opłacalna, jeżeli strata na takiej produkcji jest mniejsza niż koszt ich niszczenia. Problemom tym poświęcono wiele uwagi już w drugiej połowie XX wieku, ale pozostają one aktualne także w XXI wieku.

Podobnym czynnikiem, który wywiera wielki wpływ na technologię chemiczną organiczną, jest **szkodliwość różnych produktów dla ludzi.** W ostatnich latach dużo uwagi poświęcono szkodliwości chlorku winylu czy styrenu, które mogą wydzielać się z ich polimerów stosowanych w życiu codziennym. Sprawy te są jeszcze dalekie od jednoznaczności, problem wszakże istnieje. Znana jest szkodliwość aromatów. Zapewne w początku XXI wieku, weryfikacji zostanie poddana możliwość stosowania najpowszechniej stosowanych plastyfikatorów opartych na ftalanach. Jeżeli zostaną one zdyskredytowane, chociażby częściowo, przed technologią chemiczną stanie zadanie zastąpienia ich innymi, nieszkodliwymi i możliwie tanimi produktami.

W początku XXI wieku **można spodziewać się rewolucyjnych zmian w zakresie gospodarki benzenem.** Szkodliwość benzenu jest ogólnie znana. O ile w procesach produkcyjnych można kontrolować jego emisję, to nie jest to możliwe na stacjach benzynowych, a benzen stanowi znaczący składnik benzyn. Nie można więc wykluczyć, że w początku XXI wieku benzen zostanie wycofany z benzyn, co stworzy jego wielkie nadwyżki i postawi przed technologią chemiczną organiczną zadanie zagospodarowania tych nadwyżek, ewentualnie przeróbki ich na produkty mniej szkodliwe, które mogłyby być stosowane w benzynach. Z uwagi na skalę zagadnienia, przed technologią chemiczną organiczną staną wielkie, nowe zadania.

Wobec olbrzymiego rozwoju produkcji tworzyw sztucznych, jaki miał miejsce w II połowie XX wieku powstał problem, co robić z zużytymi przedmiotami wytworzonymi z tych tworzyw. Najpierw problem taki pojawił się w odniesieniu do opon samochodowych i dotychczas nie znalazł zadowalającego rozwiązania. Obecnie chyba jeszcze większym problemem są opakowania: torby, butelki itp., które są rozpraszane w naszym środowisku. Niektóre z nich można spalać; dotyczy to np. polietylenu czy polipropylenu, ale już w przypadku PCW występuje poważny problem emisji chloru do atmosfery. Zresztą spalanie nie jest najlepszym wyjściem w dobie ubożających zasobów surow-

ców organicznych na naszym globie. Istnieją w zasadzie dwa kierunki działania, zzapoczątkowane już w końcu XX wieku, a które będą rozszerzane i udoskonalane w obecnym wieku.

Pierwszy kierunek, to **recykł tworzyw sztucznych**, który zaczął rozwijać się zwłaszcza w ostatniej dekadzie. Jego wadą jest konieczność zbierania, bądź skupu zużytych opakowań. Przykładem pewnej formy takiego recyklu jest uruchomienie w skali przemysłowej produkcji kaprolaktamu drogą depolimeryzacji zużytych wykładzin dywanowych, które są wytwarzane w wielkiej skali głównie z poliamidu 6. Recykł sam w sobie nie wydaje się być opłacalny, jednak w jakimś stopniu rozwiązuje on problem zaśmieciania naszego globu. Innym wyjściem jest wytwarzanie opakowań biodegradowalnych. Ma ono swoje wady, ale zaletą jest to, że opakowania te ulegają rozkładowi zarówno na wysypiskach śmieci, jak też wówczas, gdy zostaną wyrzucone, np. w lesie. Wadą jest fakt, że tworzywa te muszą być biodegradowalne w skończonym czasie, ale nie za szybko, aby nie uległy rozkładowi już w trakcie służenia za opakowania. W końcu XX wieku zarysowały się dwa kierunki w zakresie tworzyw biodegradowalnych.

Jeden, to **wytworzenie takich tworzyw, które ulegną całkowitej biodegradacji.**

Drugi, to **wytworzenie mieszanek składników biodegradowalnych i nieulegających degradacji**, po rozkładzie tych pierwszych te drugie rozsypią się na proszek. W końcu XX wieku prowadzone były intensywne prace w tej dziedzinie, np. nad tworzywami składającymi się z PCW i skrobi, ale rozwiązanie tych zagadnień przyniesie XXI wiek. Wydaje się niewątpliwym, że technologia chemiczna organiczna musi w początku XXI wieku w sposób możliwie ekonomiczny rozwiązać oba te problemy ekologiczne: recykł opakowań i ich biodegradowalność.

Do zagadnień ekologicznych należy też **emisja rozpuszczalników z farb i lakierów.** Do przyszłości należą farby bezrozpuszczalnikowe, jak farby wodorozcieńczalne czy proszkowe. Technologia chemiczna zajmuje się już obecnie tymi zagadnieniami i w najbliższych paru dekadach można spodziewać się wyeliminowania z produkcji farb, które przy malowaniu emitują do atmosfery opary organiczne.

Innym wyzwaniem dla technologii chemicznej jest **globalizacja produkcji w świecie bez granic.** Buduje się i w przyszłości będzie się budowało coraz większe jednostki produkcyjne, które nie tylko są jednostkowo tańsze inwestycyjnie, ale także wymagają mniejszej obsługi na jednostkę produktu, co jest bardzo ważne przy silnie rosnącym koszcie robocizny. Już wkrótce małe instalacje przestaną być konkurencyjne. Dla technologii chemicznej stwarza to dwa wyzwania: konieczność rozwinięcia rozwiązań procesowych dla bardzo dużych jednostek i konieczność zabezpieczenia się przed katastrofami ekologicznymi, które, oczywiście, w przypadku wielkich jednostek będą miały większe konsekwencje. W ramach technologii powstała w koń-

cu XX wieku nowa gałąź wiedzy, **analiza bezpieczeństwa pracy**, a zwłaszcza analiza możliwości i zapobiegania emisji wielkich ilości produktów organicznych w przypadku awarii. Już od pewnego czasu standardem jest prowadzenie tzw. HAZOP study, w którym analizuje się możliwości i konsekwencje różnych zakłóceń procesu i awarii oraz zaleca się środki zaradcze. W najbliższych latach znaczenie takich studiów będzie jeszcze bardziej rosło. Zadania te także należą do technologii chemicznej organicznej.

Globalizacja produkcji wymuszona czynnikami ekonomicznymi rozciąga się też z tych samych przyczyn na **globalizację badań**. Wzrost sum przeznaczonych na badania jest dziś większy niż wzrost produkcji. Np. Hoechst wydaje dziś na badania ok. 2 mld USD/rok. Wielkie korporacje łączą swoje siły i zasoby finansowe celem ich bardziej racjonalnego wykorzystania na badania. Przykładem może być utworzona we Frankfurcie nad Menem firma NICE opracowująca nowe katalizatory, finansowana przez m. in. ICI, BP, Repsol, Shell, Rhone-Poulenc, Hoechst, Solvay, Norsk Hydro i inne, które to firmy są skądinąd konkurentami w prowadzonej przez nie produkcji.

Drugi aspekt technologii chemicznej organicznej, to **rozwiązania procesowe**, będące integralną częścią procesu produkcyjnego. W XX wieku nastąpił olbrzymi postęp w zakresie rozwiązań procesowych, przede wszystkim dzięki rozwojowi inżynierii chemicznej. Takie operacje jednostkowe, jak destylacja, krystalizacja, wymiana ciepła i wiele innych, zostały bardzo dobrze poznane, zostały poznane prawa rządzące tymi operacjami pozwalające na ich zastosowanie w procesach technologicznych bez narażania się na ryzyko niepowodzenia.

**Jakie nowe rozwiązania procesowe będą szczególnie silnie rozwijały się w XXI wieku?** Należy przypuszczać, że przede wszystkim te, które będą prowadziły do zmniejszenia zużycia surowców i energii.

Wydaje się, że dalszy postęp w zakresie obecnie znanych rozwiązań procesowych będzie miał znaczenie bardziej ilościowe niż jakościowe, tzn. poznane prawa będą dalej udoskonalane i uściślane. Ale nawet w znanych od dziesięcioleci rozwiązaniach procesowych obserwuje się postęp. Przykładem może być destylacja, w której dawniej stosowano z reguły kolumny półkowe, a wcześniej bardziej prymitywne kolumny z wypełnieniem pierścieniami Raschiga. W drugiej połowie XX wieku poszukiwano bardziej efektywnych wypełnień kolumn destylacyjnych, a w ostatnich paru dekadach wprowadzono do produkcji wypełnienia strukturalne charakteryzujące się nie tylko wysoką sprawnością, ale też niskimi oporami, co w wielu przypadkach ma zasadnicze znaczenie dla procesów produkcyjnych. Wypełnienia te są produkowane przez kilka firm, zwłaszcza przez firmę Sulzer i ostatnio są wprowadzane w procesach wielkoprzemysłowych pozwalając na uzyskanie czystszych produktów przy jednoczesnym obniżeniu zużycia energii.

W dziedzinie rozwiązań procesowych nie można spodziewać się wielu nowych rewolucyjnych rozwiązań. Przypuszczalnie nadal w procesach technologicznych będą panowały destylacja, krystalizacja itp. operacje jednostkowe. Należy liczyć się natomiast z tym, że **wzrośnie znaczenie technik membranowych**, poczynając od odwrotnej osmozy poprzez nanofiltrację, ultrafiltrację i mikrofiltrację. Techniki membranowe nie tylko pozwalają na zmniejszenie zużycia energii, np. przy zateżaniu roztworów, ale umożliwiają głębszą ingerencję w reakcję chemiczną, gdy zastosować je do częściowego usuwania produktu ze środowiska reakcji. Ma to zwłaszcza znaczenie dla reakcji o niekorzystnej wartości stałej równowagi. Usuwanie produktu reakcji umożliwia uzyskanie konwersji substratu wyższej niż wynikająca ze stanu równowagi. Ograniczeniem jest mała odporność membran na temperaturę. Membrany organiczne nie mogą być stosowane w procesach wysokotemperaturowych. Ostatnio opracowuje się membrany nieorganiczne, które będą miały szersze zastosowanie, jakkolwiek nie są one pozbawione wad. Techniki membranowe już w końcu XX wieku znalazły przemysłowe zastosowanie, zwłaszcza do odsalania wody morskiej i należy sądzić, że w XXI wieku zastosowania te będą wzrastały. Postęp jest zależny od opracowania dalszych asortymentów materiałów membranowych tańszych, bardziej selektywnych i bardziej trwałych. Już obecnie technologia chemiczna organiczna jest przygotowana do zastosowania technik membranowych, ale istnieją przeszkody natury ekonomicznej, które, miejmy nadzieję, zostaną usunięte w początku XXI wieku.

Rewolucyjnych zmian należy spodziewać się wobec **silnego rozwoju biotechnologii**. Procesy biotechnologiczne prowadzi się w temperaturze zbliżonej do pokojowej, nie ma więc potrzeby ogrzewania i chłodzenia dużych strumieni – stąd oszczędność energii. Procesy te przebiegają selektywnie – stąd oszczędność surowców. Już obecnie istnieje w USA 1300, a w Europie 700 firm prowadzących procesy biotechnologiczne. Wadą tych procesów jest konieczność operowania wielkimi objętościami cieczy, co wynika zarówno z relatywnie długiego czasu reakcji, jak i z operowania rozcieńczonymi roztworami wodnymi. Wcześniej wspomnianą zaletą jest większa łatwość produkcji określonych izomerów przestrzennych. **Panuje powszechna opinia, że tak, jak XX wiek należał do klasycznej syntezy chemicznej i petrochemii, tak XXI wiek będzie należał do biotechnologii i drogich produktów specjalistycznych**. Niektórzy analitycy przewidują, że już w 2008 roku sprzedaż produktów biotechnologicznych w USA osiągnie wartość 36 mld USD.

Zachodzi wreszcie pytanie, **jakie nowe produkty chemiczne pojawią się w XXI wieku?**

Co się tyczy produktów klasycznych, jak chemikalia, tworzywa sztuczne, włókna chemiczne, nie wydaje się, aby na przełomie wieków pojawiły się zasadnicze różnice w ich asortymencie. Pewien postęp z pewnością



nastąpi, ale nie rewolucja. Możliwy jest powrót do koncepcji produkcji włókien bawełnopodobnych, jak np. Nylon 4, charakteryzującego się dużą chłonnością wody i dużą trwałością.

Kolejnym pytaniem jest, **jaka będzie baza surowcowa chemicznego przemysłu organicznego?**

Wydaje się, że **nadal podstawowym pierwotnym surowcem będzie ropa naftowa**, a produkcja chemiczna będzie oparta na półproduktach pochodzących z przerobu ropy naftowej. Jak na razie, jest to najtańsze źródło surowców organicznych. Należy przypomnieć, że chemiczna produkcja organiczna powstała na bazie smoły powęglowej, w Polsce nawet w połowie XX wieku uważano, że smoła ta przez długie dekady będzie podstawowym surowcem. Rzeczywistość okazała się inna, karbochemia ma dzisiaj marginesowe znaczenie w skali światowej.

Zasoby ropy naftowej są ograniczone. Wprawdzie wystarczą jeszcze na wiele lat, ale na przełomie wieków powstaje problem, jaka ma być baza surowcowa dla przemysłu chemicznego w dalszej perspektywie.

Rozwiązaniem połowicznym jest większe wykorzystywanie gazu ziemnego, którego zasoby są bogatsze od zasobów ropy naftowej, ale również nie są nieograniczone. Ostatnio zostały zintensyfikowane prace badawcze nad przeróbką metanu, co wymaga znalezienia sposobów aktywacji trwałego wiązania C-H w cząsteczce metanu. Można sądzić, że początek XXI wieku przyniesie postęp w tej dziedzinie.

Radykalnym rozwiązaniem problemu bazy surowcowej dla chemicznego przemysłu organicznego byłoby **zastosowanie surowców odnawialnych**, a więc pochodzenia roślinnego. Na razie surowce takie, pomijając produkcję papieru, nie są stosowane w większej skali. W zakresie tworzyw sztucznych, zmiany mogą być wywołane zastosowaniem, np. skrobi, o ile odpowiednie technologie zostaną opracowane, a procesy okażą się ekonomiczne. Rozwiązałyby to też sprawę biodegradowalności opakowań i innych wyrobów.

Na razie surowce pochodzenia roślinnego są droższe od półproduktów petrochemicznych, ale w miarę wyczerpywania się tych ostatnich sytuacja może ulec zmianie.

Tu należy wspomnieć negatywny przykład prób zastosowania tłuszczów roślinnych, np. w postaci ich estarów metylowych, jako paliwa do silników Diesla. Mimo, że problemy technologiczne zostały rozwiązane w ostatnich dekadach, to jednak paliwo takie, chociaż ekologiczne i wytwarzane z surowców odnawialnych, okazało się tak drogie w porównaniu z paliwem otrzymanym z ropy naftowej, że w bardzo ograniczonym zakresie mogło być wprowadzone w nielicznych krajach i to tylko dzięki dotowaniu ich produkcji.

Surowce pochodzenia roślinnego mają tę wielką wadę, że – w odróżnieniu od produktów petrochemicznych – udział tlenu w ich cząsteczce znacznie przewyższa udział tlenu w końcowych produktach organicznego przemysłu chemicznego. Przeróbka ich musi więc

wiązać się z produkcją wodoru i wytwarzaniem wody, co negatywnie wpływa na ekonomikę procesów.

Szersze zastosowanie surowców roślinnych w przemyśle chemicznym nie nastąpi więc zbyt szybko, ale w dalszej perspektywie wydaje się nieuniknione i to zapewne już w XXI wieku.

\*\*\*

Podsumowując przedstawione wyżej myśli trzeba podkreślić, że technologię chemiczną organiczną na przełomie wieków charakteryzuje bardziej globalne i kompleksowe spojrzenie na procesy chemiczne niż miało to miejsce jeszcze parę dekad wcześniej. Dziś technologia chemiczna organiczna jest czymś więcej niż do niedawna, kiedy ograniczała się do samej reakcji chemicznej i rozwiązań procesowych. Doszły do niej w szczególności takie zagadnienia, jak ekologia i to nie tylko sprawy ścieków i gazów, lecz także zaśmiecania naszego globu przez zużyte opakowania. Dalej – bezpieczeństwo pracy, a zwłaszcza związane z coraz większą wielkością jednostek produkcyjnych. Technologia chemiczna organiczna musi się zająć surowcami odnawialnymi. Reasumując, technologia chemiczna organiczna w XXI wieku to nauka zasadniczo różniąca się od tej gałęzi wiedzy w XX wieku.

W referacie przedstawiłem problemy technologii chemicznej organicznej na przełomie wieku tak, jak ja je widzę. Oczywiście, ktoś inny może je widzieć inaczej, przyszłość pokaże, jaka będzie rzeczywistość. Trzeba wszakże wziąć jedną rzecz pod uwagę. XX wiek charakteryzował się tak olbrzymim postępem w nauce i technice, że 100 lat temu było to trudne do wyobrażenia. Również w XXI wieku mogą być dokonane epokowe wynalazki, które całkowicie zburzą nasze obecne przewidywania co do rozwoju przemysłu chemicznego. Wystarczy np. że w motoryzacji zastosowane zostaną rewelacyjne ogniwa paliwowe, a cały olbrzymi przemysł paliwowy będzie musiał ulec całkowitej zmianie; przed technologią chemiczną stanie zadanie opracowania metod wytwarzania zupełnie innych produktów w miejsce obecnie stosowanych benzyn. Przykładów tego rodzaju można by podać wiele.

### Streszczenie

W oparciu o trendy rozwojowe przemysłu chemicznego przedstawiono tezę, że w najbliższym okresie nastąpi dalsza globalizacja tego przemysłu, zwiększy się zainteresowanie produkcją leków i towarów luksusowych, dużo większą wagę będzie się przywiązywało do problemów ekologii w najszerszej pojętej jej znaczeniu. Należy tu zmniejszenie ilości ścieków i emisji gazów, co wiąże się ze zwiększeniem selektywności procesów, biodegradowalność i recykling opakowań, wyeliminowanie produktów szkodliwych dla ludzi.

Metody opracowywania syntez nowych produktów zostaną unowocześnione, zwłaszcza przez zastosowanie nowych technik komputerowych.

Można oczekiwać, że przemysł chemiczny w XXI wieku zmieni się równie daleko, jak miało to miejsce w XX wieku.

*Pogrubienia w tekście pochodzą od redakcji*

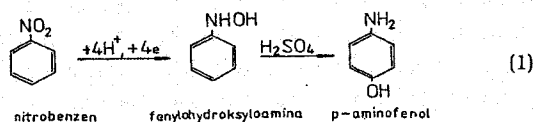
# Otrzymywanie kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu z odpadowego siarczanu sodu

Dr inż. Rafał DYLEWSKI

Instytut Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii  
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Roztwory siarczanu sodu, często zanieczyszczone, niekiedy o niewielkim stężeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , stanowią kłopotliwy odpad powstający w różnych procesach przemysłowych.

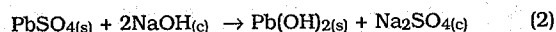
Często procesy te przebiegają w środowisku kwaśnym od kwasu siarkowego i w końcowym stadium wymagają zobojętniania mediów produkcyjnych wodorotlenkiem sodu. Tak jest na przykład w produkcji p-aminofenolu z nitrobenzenu metodą redukcji elektrochemicznej [1]. Proces elektrolizy musi być prowadzony w obecności nadmiaru kwasu siarkowego, niezbędnego dla realizacji przegrupowania Beckmana:



W obecności wolnego kwasu siarkowego tworzy się siarczan p-aminofenolu rozpuszczalny w katolicy. W celu wydzielenia stałego produktu z mieszaniny po reakcyjnej należy ją zobojętnić – sam p-aminofenol charakteryzuje się małą rozpuszczalnością – i poddać filtracji. Głównym składnikiem odpadowego roztworu po zobojętnieniu kwasu i oddzieleniu p-aminofenolu jest siarczan sodu.

Spotyka się, oczywiście, także sytuacje odwrotne. Na przykład w produkcji bezwodnika kwasu krzemowego ( $\text{SiO}_2$ ) najpierw otrzymuje się i oczyszcza rozpuszczalny w środowisku alkalicznym krzemian sodu (szkło wodne), z którego – przez zobojętnienie kwasem siarkowym – wytrąca się kwas krzemowy, oddzielany i poddawany dalszym zabiegom. Przesącz po oddzieleniu kwasu krzemowego jest roztworem siarczanu sodu.

Podczas kompleksowego przerobu złomu akumulatorów ołowiowych, w którym prowadzi się utylizację wszystkich związków ołowiu, wykonuje się desulfatację masy czynnej elektrod. Masa ta zawiera znaczną ilość siarczanu ołowiu (II), ocenianą na 60 – 65% w przeliczeniu na suchą mieszaninę związków ołowiu [2]. Przed dalszym przerobem należy usunąć z niej jony siarczanowe. W tym celu traktuje się ją roztworem NaOH:



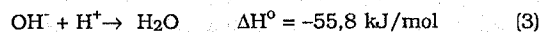
Przebieg reakcji (2) w prawo jest możliwy dlatego, że iloczyn rozpuszczalności  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , wynoszący w temperaturze  $25^\circ\text{C}$   $2,8 \cdot 10^{-16}$ , jest znacznie mniejszy od iloczynu rozpuszczalności  $\text{PbSO}_4$  ( $1,8 \cdot 10^{-8}$ ). Wodorotlenek ołowiu (II), wraz z innymi składnikami masy ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}_2$ ) poddaje się przeróbce hutniczej lub hydro-metalurgicznej, w wyniku której otrzymuje się meta-

liczny ołów, zawracany do produkcji akumulatorów. W roztworze, po oddzieleniu fazy stałej, pozostaje siarczan sodu.

Siarczan sodu znajduje zastosowanie w produkcji szkła, w przemyśle celulozowym, w otrzymywaniu barwników. Jest składnikiem środków piorących. Pewne ilości siarczanu sodu zużywa się w produkcji technicznego siarczku sodu metodą wysokotemperaturowej redukcji. Przy niewysokiej cenie dostępnego technicznego produktu, oczyszczanie i zatężanie odpadowych roztworów siarczanu sodu powoduje, że otrzymywanie z nich soli o wymaganym stopniu czystości na ogół nie jest opłacalne. Niekiedy względy ekologiczne przeważają nad ekonomicznymi i w literaturze opisywane są przypadki [3] produkcji stałego siarczanu sodu z odpadowych wód w skali przemysłowej. Jednak często odpadowe roztwory siarczanu sodu odprowadza się do ścieków.

W Polsce rozporządzenie [4] limituje dopuszczalne stężenia rozważanych składników w ściekach odprowadzanych do wód powierzchniowych lub do ziemi na poziomie  $500 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$  i  $800 \text{ mg Na}^+/\text{dm}^3$ . W śródlądowych wodach powierzchniowych dopuszczalne stężenia jonów siarczanowych wynoszą 150, 200 i  $250 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , a jonów sodowych 100, 120 i  $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$  odpowiednio dla I, II i III klasy czystości wód.

W większości procesów, w których ubocznie powstaje odpadowy siarczan sodu (w tym w dwóch procesach wymienionych na wstępie), zużywane są: wodorotlenek sodu i kwas siarkowy, mające wyższą cenę. Zatem kłopoty natury ekologicznej (a być może także ekonomicznej) mogłyby być rozwiązane, gdyby istniała opłacalna metoda produkcji wodorotlenku sodu i kwasu siarkowego z siarczanu sodu. Byłoby to także, w pewnym sensie, zrealizowanie jednego z marzeń dawnych chemików. Wiedzieli oni bowiem, że reakcja między mocnym kwasem i wodorotlenkiem przebiega samorzutnie i egzotermicznie:



natomiast proces odwrotny wymaga nie tylko doprowadzenia energii, ale z reguły także prowadzenia go w kilku stadiach. Współczesne rozwiązania nie wymagają wieloetapowości i skomplikowanej obsługi, ale doprowadzanie energii i to w ilości większej od ciepła dysocjacji/rekombinacji wody (2) jest, oczywiście, konieczne.

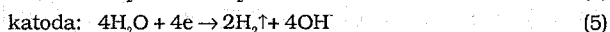
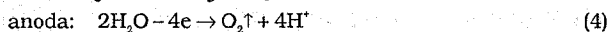
Przy rozważaniu szczegółów produkcji wodorotlenku sodu i kwasu siarkowego z siarczanu sodu można często uwzględnić następujące uwarunkowania:



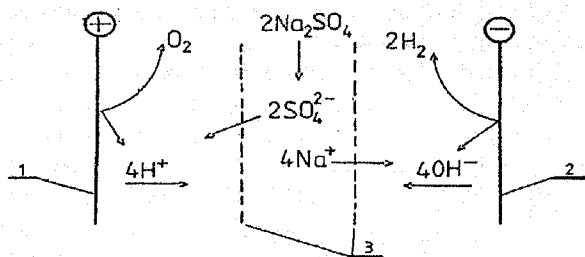
◆ jeśli wodorotlenek sodu i kwas siarkowy mają być zawracane do procesu, w którym powstaje odpadowy siarczan sodu, tworząc tak zwany układ sprzężony (zintegrowany), to obecność w nich niektórych domieszek charakterystycznych dla procesu, do którego wymienione chemikalia zostaną zawrócone, może być dopuszczalna. Natomiast określone przeciwwskazania mogą narzucać wymagania samego procesu przerobu odpadowego siarczanu sodu na kwas i zasadę.

◆ jeśli zastosowanie zregenerowanego kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu polega na tym, że w głównym procesie będą one reagować ze sobą, to często nie jest konieczne, by były one (oba lub jeden z nich) całkowicie wolne od siarczanu sodu.

W poszukiwaniu sposobów zrealizowania przedstawionego powyżej celu zwrócono uwagę na to, że podczas elektrolizy roztworu wodnego polegającej na wydzielaniu tlenu na anodzie i wodoru na katodzie, roztwór w otoczeniu anody zakwasza się, a roztwór w pobliżu katody alkalinizuje się:



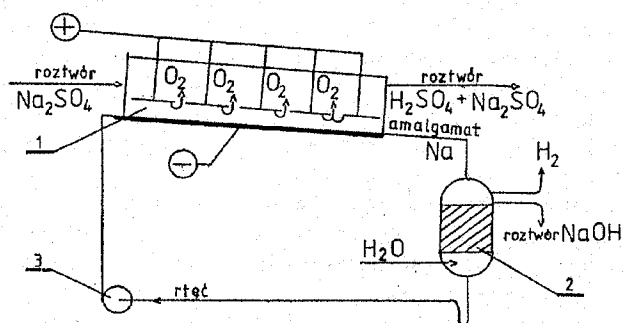
Jeśli się dodatkowo zwróci uwagę na wędrówkę jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w polu elektrycznym w kierunku anody i na wędrówkę jonów  $\text{Na}^+$  w kierunku katody, to koncepcja rozwiązania aparaturowego (rys. 1) narzuca się sama. Została ona przedstawiona już w połowie lat 30., ale jej praktyczna realizacja napotkała na duże trudności.



Rys. 1. Koncepcja diaphragmowej metody przerobu siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu  
1 - anoda; 2 - katoda; 3 - diaphragma

Powstające w reakcji (4) jony  $\text{H}^+$  (względnie  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) oraz tworzące się w reakcji (5) jony  $\text{OH}^-$  mają znacznie większą ruchliwość niż jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  powstające w wyniku dysocjacji siarczanu sodu. Stosowanie diaphragm rozdzielających nie zapobiega migracji jonów  $\text{OH}^-$  z otoczenia katody w kierunku anody (i to z prędkością większą niż w przypadku jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ) oraz jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  z otoczenia anody w kierunku katody. To powoduje, że kwas i wodorotlenek sodu powstają z niską wydajnością prądową [5]. Koncepcję przedstawioną na rysunku 1 można realizować w układzie diaphragm przepływowych [6] z taką prędkością przepływu roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  przez pory diaphragm, by zapobiec wstecznej migracji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ , jednak wtedy stopień przemiany siarczanu sodu jest niewielki. Roztwór anodowy, opuszczający elektrolizer, zawiera oprócz kwasu siarkowego dużą ilość siarczanu sodu, katolit (roztwór  $\text{NaOH}$ ) - podobnie. W wyniku wysolającego działania wywieranego przez wodorotlenek sodu na siarczan so-

du, ten ostatni wytrąca się na katodzie w postaci kryształów blokujących jej powierzchnię czynną.



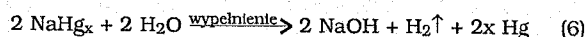
Rys. 2. Koncepcja elektrolizy rtęciowej roztworu siarczanu sodu

1 - elektrolizer; 2 - rozkładacz amalgamatu; 3 - pompa rtęci

W badaniach możliwości ograniczenia niepożądanego przepływu jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  przez przegrody zwrócono uwagę na to, że diaphragmy przyjmują pewien ładunek elektryczny względem stykającego się z nimi roztworu, przy czym znak tego ładunku zależy od rodzaju tworzywa: diaphragmy sporządzone z włókien roślinnych, na przykład z bawełny, przyjmują na ogół ładunek ujemny, a diaphragmy z produktów zwierzęcych, na przykład żelatynowane, ładunek dodatni [7], co nadaje im właściwości jonoselektywne. Właściwości te wykorzystywano już w pierwszej połowie XX w. w instalacjach do odmineralizowania wody [7], jednak były one zbyt słabe, by można je było efektywnie wyzyskać do przerobu siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu. Koncepcja przedstawiona na rysunku 1 została zrealizowana w praktyce dopiero po uruchomieniu produkcji membran jonitowych (rys. 3 i 4).

W celu skutecznego rozdzielania stref powstawania kwasu i wodorotlenku zaproponowano [8] zaadaptowanie do rozważanego procesu elektrolizy rtęciowej (rys. 2).

Do właściwego elektrolizera 1 wyposażonego w anody odporne w warunkach elektrolizy (na początku lat 60. mogły one być wykonane ze stopów ołowiu albo z dwutlenku ołowiu osadzonego na przewodzącym prąd podłożu) i w przepływową katodę rtęciową, doprowadzano roztwór siarczanu sodu. Na anodach wydzielal się tlen, na katodzie zobojętniały się jony  $\text{Na}^+$  z wytworzeniem amalgamatu sodu. Amalgamat ten odpływał w sposób ciągły do rozkładacza 2, w którym pod działaniem wody, w kontakcie z materiałem wypełnienia (grafitem i związkami żelaza, tytanu, wanadu lub wolframu), ulegał rozkładowi według reakcji



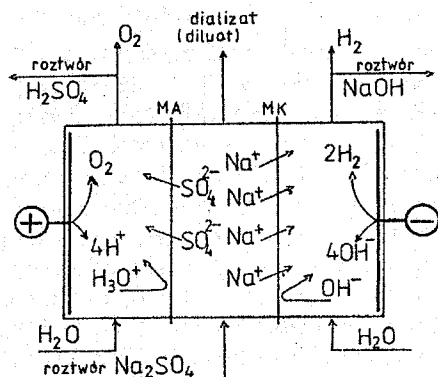
Pompa 3 zapewniała cyrkulację rtęci (amalgamatu) pomiędzy aparatami 1 i 2.

Roztwór  $\text{NaOH}$  odznaczał się bardzo dobrą czystością (ślady rtęci można usunąć na drodze filtracji przez warstwę węgla aktywnego lub innego sorbenta [9]), również wodór jest pełnowartościowym produktem [10]. Roztwór odpływający z elektrolizera 1 stanowił mieszaninę kwasu siarkowego i siarczanu sodu,

w pewnych warunkach nadająca się do bezpośredniego zastosowania. Przez jego zateżenie (metodą odparowania) i krystalizację można z niego wydzielić i zawrócić do elektrolizy część siarczanu i wodorosiarczanu sodu. Jak podano we wzmiance [8], przedstawiony sposób nadaje się do sprzężenia z produkcją sztucznego jedwabiu, ponieważ przejmuje odpadowy roztwór  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i przerabia go na roztwory 50%  $\text{NaOH}$  i 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nadające się do zawrócenia do zasadniczej produkcji.

Opracowanie i wprowadzenie do sprzedaży membran jonitowych (jonowymiennych, jonoselektywnych) stworzyło nowe możliwości efektywnego rozwiązania rozważanego problemu.

Jednym z tych rozwiązań jest elektroliza połączona z elektrodializą (dla tego procesu bywa stosowana nazwa elektro-elektrodializa [11]). Jej zasadę przedstawia rysunek 3 [12].



Rys. 3. Elektro-elektrodializa roztworu siarczanu sodu  
MA – membrana anionitowa; MK – membrana kationitowa

Aparat do elektro-elektrodializy jest trójkomorowy. Komora środkowa (rozcieńczania) jest oddzielona membraną anionitową od komory anodowej i membraną kationitową od komory katodowej. Do komory rozcieńczania doprowadza się roztwór siarczanu sodu. W polu elektrycznym jony  $\text{SO}_4^{2-}$  przechodzą przez membranę anionitową do komory anodowej, a jony  $\text{Na}^+$ , przez membranę kationitową, do komory katodowej. Następuje więc rozcieńczenie elektro-dializacyjne. Odpywający z komory środkowej dializat (diluat) może mieć stężenie mniejsze niż  $1 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$  (a nawet niż  $0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) i zwykle znajduje zastosowanie jako woda przemysłowa. Łatwo obliczyć, że jeśli nie zawiera on innych niepożądanych zanieczyszczeń, to na ogół może być, bez naruszania przepisów [4], odprowadzany do wód powierzchniowych.

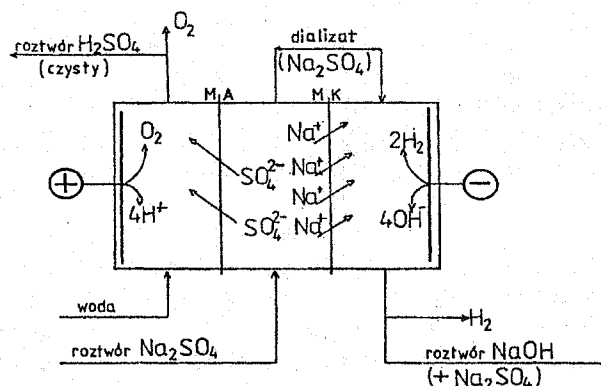
W komorze anodowej, do której doprowadza się czystą wodę, przebiega reakcja (4). Zatem z komory tej odpywają kwas siarkowy i tlen. W komorze katodowej przebiega reakcja (5) i odpywają z niej roztwór  $\text{NaOH}$  i wodór. Niepożądana wsteczna migracja jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ , która pogorszała wskaźniki elektrolizy diafragmowej, w opisanym procesie jest sprowadzona do minimum, określonego przez selektywność stosowanych membran. Produkty odpywające z obu komór elektrodowych charakteryzują się dobrą czystością. Stężenia roztworów  $\text{NaOH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  można w stosunkowo szerokich granicach regulować przez odpowiednio dobiera-

nie natężeń dopływu wody. Opisany proces jest już stosowany w skali przemysłowej. Na przykład instalacja wybudowana przez firmę Ionics Inc. w Watertown (USA) przerabia rocznie 32 tys. t odpadowego siarczanu sodu na 18 tys. t wodorotlenku sodu i 22 tys. t kwasu siarkowego w przeliczeniu na substancje 100% [12].

Warunkiem stosowania tej metody i w ogóle metod elektrochemicznych jest nieobecność w roztworze domieszek zakłócających przebieg elektrolizy. W szczególności niedopuszczalne są substancje skracające żywotność membran i tworzyw elektrodowych, wywołujące ich hydrofobizację, powstawanie osadów, zwłaszcza osadzających się w postaci lepkich powłok, tworzenie się trwałej piany itp.

Jeśli w jednym z otrzymywanych roztworów (albo w obu) obecność siarczanu sodu nie jest niepożądana, to proces elektro-elektrodializy, a niekiedy także konstrukcja podstawowego aparatu może ulec uproszczeniom. Możliwości takie istnieją, na przykład, przy przeróbce roztworu siarczanu sodu powstającego w procesie desulfatacji masy czynnej elektrod ze zużytych akumulatorów ołowiowych. Wodorotlenek sodu, biorący udział w reakcji (2), nie musi być wolny od siarczanu sodu, byle tylko stężenie  $\text{NaOH}$  odpowiadało wymaganiom stawianym przez proces desulfatacji (według różnych autorów stężenie to powinno wynosić od 20 – 40  $\text{g NaOH}/\text{dm}^3$  do 50% [2]). Natomiast odzyskiwany kwas siarkowy musi się charakteryzować dużą czystością; w szczególności, jeśli będzie przeznaczony do napełniania nowych akumulatorów, to musi spełniać wymagania na kwas siarkowy akumulatorowy.

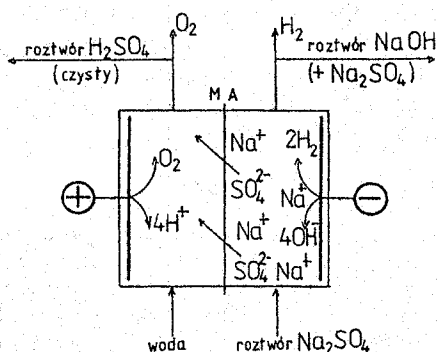
Warunki te spełnia proces elektro-elektrodializy, którego zasadę przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Elektro-elektrodializa roztworu siarczanu sodu z wykorzystaniem dializatu do zasilania komory katodowej  
MA – membrana anionitowa; MK – membrana kationitowa

Od procesu zilustrowanego rysunkiem 3 różni się on tym, że czystą wodę doprowadza się tylko do przestrzemi anodowej, zatem z komory anodowej odpywają czysty roztwór kwasu siarkowego. Natomiast do przestrzemi katodowej doprowadza się dializat – rozcieńczony roztwór odpywający z komory rozcieńczania, zawierający niewielką ilość siarczanu sodu. Obieg roztworów scharakteryzowany rysunkiem 4 ułatwia zamknięcie bilansu wody przez zlikwidowanie konieczności zagospodarowania strumienia dializatu.

Według Kotera [11], podobny efekt można uzyskać w elektrolizerze dwukomorowym wyposażonym w membranę jonitową dobraną do oczekiwanego efektu. Jeśli w dwukomorowym elektrolizerze rozdzieli się komory membraną anionitową, roztwór siarczanu sodu doprowadza się do komory katodowej, a czystą wodę do komory anodowej, to z komory anodowej odpływa czysty roztwór  $H_2SO_4$ , a z komory katodowej mieszanina  $NaOH + Na_2SO_4$  (rys. 5).



Rys. 5. Elektroliza roztworu siarczanu sodu w elektrolizerze wyposażonym w membranę anionitową (MA)

Jeśli natomiast komory rozdzieli się membraną kationitową, roztwór siarczanu sodu doprowadza się do komory anodowej, a czystą wodę do komory katodowej, to z komory katodowej odpływa czysty roztwór  $NaOH$ , a z komory anodowej mieszanina  $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ . Oczywiście proces scharakteryzowany na rysunku 5 przebiega pod niższym napięciem niż proces realizowany w aparacie trójkomorowym (rys. 4), natomiast zaletą tego ostatniego jest to, że membrany anionitowe nie stykają się w nim z roztworem wodorotlenku. Produkowane obecnie membrany kationitowe charakteryzują się dużą odpornością na działanie różnych środowisk, natomiast membrany anionitowe nie dorównują im jeszcze w tym zakresie; w szczególności nie zaleca się eksploatować ich w roztworach o  $pH \geq 13$ , albo – według innych danych – o  $pH \geq 14$ .

Możliwość nieskomplikowanego przetwarzania roztworu soli na kwas i zasadę stwarza proces elektrodializy z membraną bipolarną (dwubiegunową). Schemat procesów przebiegających w elektrodializerze z membraną bipolarną dla przypadku przeróbki roztworu siarczanu sodu przedstawiono na rysunku 6 [13 + 16].

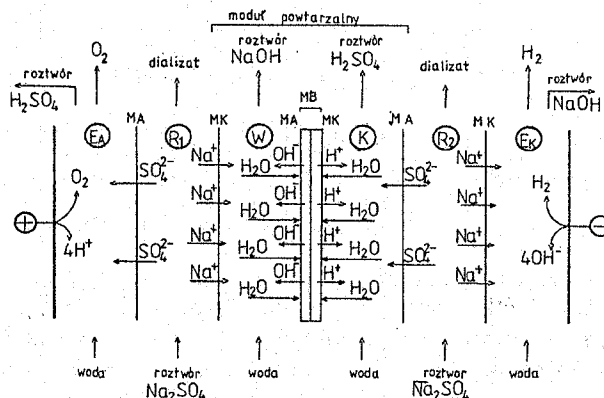
Membrana bipolarna powstaje przez połączenie dwóch warstw: kationitowej i anionitowej. W elektrodializerze powinna być umieszczona tak, aby składowa anionitowa znajdowała się od strony anody, a składowa kationitowa od strony katody. Membrana bipolarna nie jest przepuszczalna dla jonów elektrolitu. Zawiera jedynie wodę w ilości zależnej od jej nasiąkliwości. Woda ta jest zdysocjonowana w stopniu zgodnym z iloczynem jonowym w danych warunkach; można w przybliżeniu przyjąć, że  $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>.

W zestawie przedstawionym na rysunku 6 roztwór siarczanu sodu przepływa przez komory rozcieńczania  $R_1$  i  $R_2$ . Jony  $Na^+$  i  $SO_4^{2-}$  przechodzą w polu elektrycz-

nym przez odpowiednie membrany do komór sąsiednich. Do komory tworzenia wodorotlenku  $W$  dostają się kationy  $Na^+$ . Równoważna ilość jonów wodorotlenowych  $OH^-$  przechodzi do tej komory z membrany bipolarnej. Oznacza to utworzenie się wodorotlenku sodu. W tym samym czasie do komory tworzenia kwasu  $K$  dostają się aniony  $SO_4^{2-}$  z komory rozcieńczania  $R_2$  i jony  $H^+$  z membrany bipolarnej. Oznacza to utworzenie się kwasu siarkowego.

W miarę odpływu jonów  $H^+$  i  $OH^-$  z membrany bipolarnej następuje dysocjacja kolejnych cząsteczek wody, by  $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. Wynikający stąd ciągły ubytek wody w membranie jest uzupełniany przez dopływ wody z roztworów i wytwarza się w tym zakresie stan stacjonarny (stan równowagi dynamicznej).

Warto w tym miejscu zauważyć, że około roku 1970, gdy membran bipolarnych jeszcze nie było, opracowano oryginalną koncepcję wielokomorowego elektrodializera, w którym jony  $OH^-$  i  $H^+$  dopływały przez membrany jonitowe do odpowiednich roztworów z komór pośrednich zawierających tylko czystą wodę [17].



Rys. 6. Schemat procesów przebiegających w elektrodializerze z membraną bipolarną  
MA – membrana anionitowa; MK – membrana kationitowa; MB – membrana bipolarna;  $E_A$  – komora anodowa;  $E_K$  – komora katodowa;  $R_1$ ,  $R_2$  – komory rozcieńczania;  $W$  – komora tworzenia wodorotlenku;  $K$  – komora tworzenia kwasu

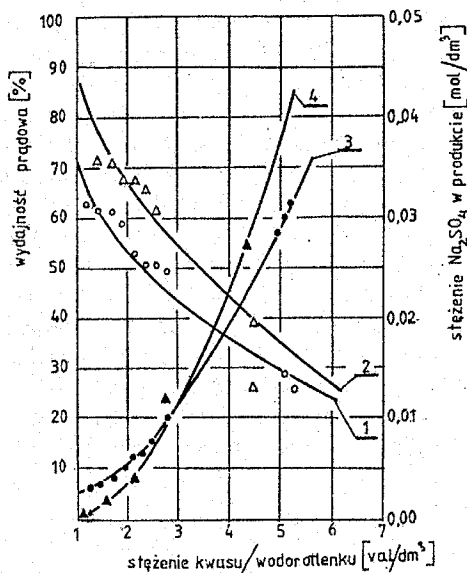
Jak wynika z opisu działania układu przedstawionego na rysunku 6, produktami takiej elektrodializy są: roztwór odsolony (dializat) odpływający z komór rozcieńczania  $R_1$  i  $R_2$ , roztwór kwasu siarkowego odpływający z komór  $K$  i  $E_A$ , roztwór wodorotlenku sodu odpływający z komór  $W$  i  $E_K$ , a ponadto tlen i wodór odbierane odpowiednio z komór elektrolizy  $E_A$  i  $E_K$ .

Teoretyczne jednostkowe zużycie energii elektrycznej jest niskie, ponieważ – jeśli pominąć komory skrajne – wszystkie jony pozostają w roztworze. Potencjał termodynamiczny  $\Delta G$  dysocjacji 1 mola wody z wytworzeniem 1-molowych roztworów jednoprotowego kwasu i jednoprotowej zasady w temperaturze 25°C jest równy [13]:

$$\Delta G = R.T.\ln L_{H_2O} = -79887 \text{ J} = -0,0222 \text{ kW}\cdot\text{h} \quad (7)$$

Praktyczne zużycie energii jest jednak znacznie wyższe, co jest następstwem dużych spadków napięcia przy przemysłowych gęstościach prądu na membranach, zwłaszcza bipolarnych (powyżej 1,7 V przy

gęstości prądu  $5 \text{ A/dm}^2$  [16]) oraz na roztworze w komorach rozcieńczania. Na zużycie energii elektrycznej wpływa także wydajność prądowa, malejąca ze wzrostem stężenia otrzymywanych roztworów kwasu i wodorotlenku (rys. 7 [15]).



Rys. 7. Zależność wydajności prądowej kwasu siarkowego (1) i wodorotlenku sodu (2) oraz stężenia jonów  $\text{Na}^+$  w kwasie (3) i jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w roztworze wodorotlenku (4) od stężenia produktu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{NaOH}$ )  
Gęstość prądu  $15 \text{ A/dm}^2$ , temp.  $60^\circ\text{C}$ , membrana B2/A1

Można więc przyjąć, że istnieją trzy metody membranowe, umożliwiające przeróbkę siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu. Jedna, zwana elektroelektrodializą (zob. rys. 3), jest już stosowana w skali przemysłowej. Druga, typowa elektroliza membranowa (zob. rys. 5), pozwalająca otrzymywać tylko jeden z produktów wolny od siarczanu sodu i nadająca się zwłaszcza do stosowania w układach zintegrowanych, być może została wdrożona wcześniej od poprzednio wymienionej jako część (węzeł) instalacji do kompleksowej utylizacji akumulatorów ołowiowych. Trzecia, polegająca na stosowaniu membran bipolarnych, jest prawdopodobnie przedmiotem intensywnych badań.

Jak się wydaje, wskaźniki eksploatacyjne membran anionitowych i bipolarnych oraz ich chemiczna odporność nie są jeszcze zadowalające, jednak ciągły postęp w dziedzinie syntezy membran jonitowych, a także wyraźne określenie wymagań i wielkości popytu mogą tę sytuację zmienić w niedługim czasie. Taki stan zresztą niejednokrotnie miał miejsce przy wdrażaniu nowych metod produkcji lub nowych rozwiązań technologiczno-aparaturowych. Na przykład w roku 1975 w mieście Nobeoka w Japonii uruchomiono pierwszą instalację produkującą chlor, wodór i roztwór  $\text{NaOH}$  metodą membranową. W instalacji tej, a także w kilku następnych, zastosowano dostępne wówczas membrany pozwalające wytwarzać wodorotlenek sodu o niewysokim stężeniu (do 20%  $\text{NaOH}$ ) z wydajnością prądową ok. 85%, a więc znacznie niższą niż w dominujących metodach rteciowej i diafragmowej. Jednak postęp w dziedzinie doskonalenia membran kationitowych w krót-

kim czasie doprowadził do tego, że stężenie produkowanego wodorotlenku zwiększono do 35 – 50%  $\text{NaOH}$ , wydajność prądowa wzrosła do 95 – 95,5%, dzięki czemu metoda membranowa stała się korzystniejsza od innych pod względem ekonomicznym i ekologicznym i stopniowo wypiera je, a jej udział w światowej produkcji chloru i wodorotlenków metali alkalicznych przekracza 30%. Zatem należy oczekiwać, że także właściwości membran anionitowych i bipolarnych zostaną tak poprawione, że przeróbka odpadowych roztworów siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu metodami membranowymi stanie się korzystną ekonomicznie alternatywą dla produkcji technicznego siarczanu sodu, a także dla spuszczenia odpadowych roztworów do ścieków.

### Streszczenie

Przedstawiono niektóre rodzaje przemysłowych procesów chemicznych, w których powstaje odpady siarczanu sodu. Zwrócono uwagę na to, że często w procesach tych zużywa się kwas siarkowy i wodorotlenek sodu, tak więc przeróbka siarczanu sodu na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NaOH}$  mogłaby umożliwić tworzenie układów zintegrowanych. Przedstawiono zasadę membranowych sposobów rozdziału siarczanu sodu na kwas siarkowy i wodorotlenek sodu, polegających na elektrolizie i elektro-dializie. Stwierdzono, że niektóre z nich są już stosowane w skali przemysłowej.

### Literatura

1. Korczyński A., Dylewski R.: *Przem. Chem.* 1969, **48**, nr 3, 156.
2. Moraczewskij A. G.: *Žurn. Prikl. Chimii* 1997, **70**, nr 1, 3.
3. Bołotin I. M., Kaganowicz Ju. Ja., Rożanow O. M., Wolniurskij S. I., Nalimow S. P.: *Chimicz. Promysl.* 1975, nr 6, 447.
4. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub ziemi. *Dziennik Ustaw* z dnia 1991.12.16, nr 116, poz. 503.
5. *Chemik* 1961, **14**, nr 2, 79.
6. Bajdin I. I., Bogdanow Ju. S., Korobowa E. S.: *Chimicz. Promysl.* 1975, nr 6, 422.
7. Chomiakow W. G., Maszowiec W. P., Kuźmin Ł. Ł.: *Technologia przemysłu elektrochemicznego*. PWT, Warszawa 1953.
8. *Chemik* 1961, **14**, nr 11, 431.
9. Bradecka B., Dylewski R.: *Chemik* 1975, **28**, nr 3, 94.
10. Dylewski R., Bradecka B.: *Chemik* 1980, **33**, nr 5, 169.
11. Praca zbiorowa pod red. A. Narębskiej: *Membrany i membranowe techniki rozdziału*. Wydawnictwo Mikołaja Kopernika, Toruń 1997.
12. Veličković D. P., Jokić A. M., *Jak. ić: Chemik* 1990, **43**, nr 2, 39.
13. Strathmann H.: *Electrodialytic Membrane Process and their Practical Applications*. In: *Regional Courses in Membrane Process*. Toruń 1993.
14. Strathmann H., Chmiel H.: *Chem. Ing. Techn.* 1984, **56**, nr 3, 214.
15. Rapp H. J.: *Bipolar Membranes: Fundamentals*. In: *Advanced Course on Membrane Technology „Electro-Membrane Processes”*, Stuttgart 1993.
16. Bauer B.: *Bipolar Membranes: Preparation & Applications*. In: *Advanced Course on Membrane Technology „Electro-Membrane Processes”*, Stuttgart 1993.
17. Gnusin N. P., Wrzosek G. G., Daniluk W. M.: *Žurn. Prikl. Chimii* 1972, **55**, nr 5, 1111.

# Sieciowanie chlorosulfonowanego polietylenu aminosilanami

Mgr inż. Magdalena OWZAREK, prof. Pł dr hab. inż. Marian ZABORSKI  
Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej

W pracy zaprezentowano nowy sposób sieciowania chlorosulfonowanego polietylenu (CSM). Z CSM można uzyskać wulkanizaty o dużej wytrzymałości na rozciąganie, odporne na ścieranie, a także o znacznej odporności na starzenie i działanie środowisk agresywnych. Elastomer ten sieciuje się za pomocą aktywnego zespołu wulkanizującego (kwas organiczny, pochodna tiazoli lub ditiokarbaminiany i tlenki metali) lub wobec diamini bądź alkoholi wielowodorotlenowych [1].

Okazało się, że prócz wyżej wymienionych związków, krzemorganiczne aminosilany nadają się do tworzenia węzłów sieci z grupami funkcyjnymi elastomeru zarówno w temperaturach sieciowania elastomerów jak i w temperaturze pokojowej, a powstające wulkanizaty charakteryzują się dobrymi właściwościami.

## Materiały

Przedmiotem badań był kauczuk - chlorosulfonowany polietylen HYPALON 40 firmy Du Pont. Do sieciowania stosowaliśmy tradycyjne zespoły wulkanizujące, a także związki krzemorganiczne zawierające podstawniki alkoksyłowe o różnej zawadzie sterycznej: N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilan (DAMS) - Unisilan 15 produkcji firmy „Unisil” z Tarnowa, N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksyetoksylsilan (DAMES), N-2-aminoetylo-3-aminopropylotriizopropylotrimetoksylsilan (DAPS) i N-2-aminoetylo-3-aminopropylotri-*t*-butyloksylsilan (DABS) zsyntetyzowane w Uniwersytecie A.Mickiewicza w Poznaniu i różnej zawartości grup aminowych 3-[2-(aminoetyloamino)etyloamino]propylotrimetoksylsilan (TAMS) i (3-aminopropyl)tris[2-(2-metoksyetoksy)etoksy]silan (ATS) wyprodukowane przez firmę Fluka. Skład mieszanek gumowych zestawiono w tablicy 1.

Mieszanki gumowe sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców  $D=200$  mm,  $L=450$  mm. Temperatura walców wynosiła  $300\pm 310$  K. Szybkość obrotowa przedniego walca wynosiła  $V_0=20$  obr/min. Wulkanizację prowadzono w temperaturze  $160^\circ\text{C}$  i w temperaturze pokojowej, w czasie  $\tau_{0,9}$  oznaczonym za pomocą wulkametru WG-2 (zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994).

## Metodyka badań

Gęstość przestrzenną wulkanizatów obliczono na podstawie pomiarów pęcznienia równowagowego wulkanizatów w toluenie, chloroformie, toluenie z dodatkiem 5% kwasu trichlorooctowego i w toluenie w obecności par amoniaku. Oznaczenie zawartości frakcji zołowej w elastomerze wykonano po ekstrakcji próbek

Tablica 1

Skład mieszanin elastomerowych

Składniki mieszanek	DTM6	ET6M	S2,5n	S7,5n	S12,5n	S2,5	DAME	DAPS	DABS	TAMS	ATS
CSM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
K.st.	1,5										
ETU		6									
DTM	6										
MBTS		0,5									
DAMS			2,5	7,5	12,5	2,5					
DAMES							7*				
DAPS								6,2*			
DABS									7*		
TAMS										5,3*	
ATS											9,5*

K.st.- kwas stearynowy, ETU- 2-merkaptomidazolina, DTM- disiarczek dimorfoliny, MBTS- disiarczek 2,2'-dibenzotiazolilu.

\* - zawartość odpowiada 20 mmolom danego silanu

wulkanizatów w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach.

Właściwości mechaniczne wulkanizatów oznaczono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy „Zwick”, model 1435 połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem, stosując próbki wióselkowe w-3 (zgodnie z normą PN-ISO 37:1998).

Badania wulkanizatów w podczerwieni wykonano za pomocą spektrometru BIO RAD FTS 175C.

## Wyniki badań i ich omówienie

Gęstości sieci oraz stężenia węzłów sieci rozpadają się pod wpływem kwasu trichlorooctowego i par amoniaku przedstawiono w tablicy 2.

Przy pomocy tradycyjnych substancji sieciujących uzyskano wulkanizaty o znacznej gęstości usieciowania rzędu  $6 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>. Pod wpływem kwasu lub zasady rozpada się do 10% węzłów.

Tablica 2

Gęstość usieciowania wulkanizatów chlorosulfonowanego polietylenu

Symbol	$v_w \cdot 10^5$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta v_w \cdot 10^5$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	A	$v_{kw}$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	B
ET6MB	6,521	0,545	0,083	0,228	0,035
DTM6	5,980	0,263	0,063	0,422	0,102
S2,5n	2,275	1,203	0,529	0,416	0,183
S2,5*	1,639	0,906	0,553	0,443	0,270
S5n	5,933	1,678	0,283	0,516	0,087
S7,5n	6,674	3,692	0,553	2,350	0,352

# Sieciowanie chlorosulfonowanego polietylenu aminosilanami

Mgr inż. Magdalena OWCZAREK, prof. Pł dr hab. inż. Marian ZABORSKI  
Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej

W pracy zaprezentowano nowy sposób sieciowania chlorosulfonowanego polietylenu (CSM). Z CSM można uzyskać wulkanizaty o dużej wytrzymałości na rozciąganie, odporne na ścieranie, a także o znacznej odporności na starzenie i działanie środowisk agresywnych. Elastomer ten sieciuje się za pomocą aktywnego zespołu wulkanizującego (kwas organiczny, pochodna tiazoli lub ditiokarbaminiany i tlenki metali) lub wobec diaminy bądź alkoholi wielowodorotlenowych [1].

Okazało się, że prócz wyżej wymienionych związków, krzemorganiczne aminosilany nadają się do tworzenia węzłów sieci z grupami funkcyjnymi elastomeru zarówno w temperaturach sieciowania elastomerów jak i w temperaturze pokojowej, a powstające wulkanizaty charakteryzują się dobrymi właściwościami.

## Materiały

Przedmiotem badań był kauczuk - chlorosulfonowany polietylen HYPALON 40 firmy Du Pont. Do sieciowania stosowaliśmy tradycyjne zespoły wulkanizujące, a także związki krzemorganiczne zawierające podstawniki alkoksylowe o różnej zawadzie sterycznej: N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksylsilan (DAMS) - Unisilan 15 produkcji firmy „Unisil” z Tarnowa, N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksyetoksylsilan (DAMES), N-2-aminoetylo-3-aminopropylotriizopropylotrimetoksylsilan (DAPS) i N-2-aminoetylo-3-aminopropylotri-*t*-butyloksylsilan (DABS) zsyntetyzowane w Uniwersytecie A.Mickiewicza w Poznaniu i różnej zawartości grup aminowych 3-[2-(aminoetyloamino)etyloamino]propylotrimetoksylsilan (TAMS) i (3-aminopropyl)tris[2-(2-metoksyetoksy)etoksy]silan (ATS) wyprodukowane przez firmę Fluka. Skład mieszanek gumowych zestawiono w tabelicy 1.

Mieszanki gumowe sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców  $D=200$  mm,  $L=450$  mm. Temperatura walców wynosiła  $300\pm 310$  K. Szybkość obrotowa przedniego walca wynosiła  $V_0=20$  obr/min. Wulkanizację prowadzono w temperaturze  $160^\circ\text{C}$  i w temperaturze pokojowej, w czasie  $\tau_{0,9}$  oznaczonym za pomocą wulkametru WG-2 (zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994).

## Metodyka badań

Gęstość przestrzenną wulkanizatów obliczono na podstawie pomiarów pęcznienia równowagowego wulkanizatów w toluenie, chloroformie, toluenie z dodatkiem 5% kwasu trichlorooctowego i w toluenie w obecności par amoniaku. Oznaczenie zawartości frakcji żolowej w elastomerze wykonano po ekstrakcji próbek

Tabela 1

Skład mieszanin elastomerowych

Składniki mieszanek	DTM6	ET6M	S2,5n	S7,5n	S12,5n	S2,5*	DAME	DAPS	DABS	TAMS	ATS
CSM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
K.st.	1,5										
ETU		6									
DTM	6										
MBTS		0,5									
DAMS			2,5	7,5	12,5	2,5					
DAMES							7*				
DAPS								6,2*			
DABS									7*		
TAMS										5,3*	
ATS											9,5*

K.st. - kwas stearynowy, ETU - 2-merkaptomidazolina, DTM - disiarczek dimorfoliny, MBTS - disiarczek 2,2'-dibenzotiazoliu.

\* - zawartość odpowiada 20 mmolom danego silanu

wulkanizatów w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach.

Właściwości mechaniczne wulkanizatów oznaczono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy „Zwick”, model 1435 połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem, stosując próbki wiósełkowe w-3 (zgodnie z normą PN-ISO 37:1998).

Badania wulkanizatów w podczerwieni wykonano za pomocą spektrometru BIO RAD FTS 175C.

## Wyniki badań i ich omówienie

Gęstości sieci oraz stężenia węzłów sieci rozpadających się pod wpływem kwasu trichlorooctowego i par amoniaku przedstawiono w tabelicy 2.

Przy pomocy tradycyjnych substancji sieciujących uzyskano wulkanizaty o znacznej gęstości usieciowania rzędu  $6 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>. Pod wpływem kwasu lub zasady rozpada się do 10% węzłów.

Tabela 2

Gęstość usieciowania wulkanizatów chlorosulfonowanego polietylenu

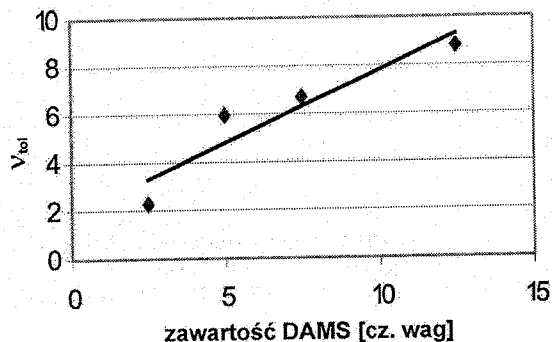
Symbol	$v_{\text{tol}} \cdot 10^5$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta v_A \cdot 10^5$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	A	$v_{\text{Kw}}$ [mol/cm <sup>3</sup> ]	B
ET6MB	6,521	0,545	0,083	0,228	0,035
DTM6	5,980	0,263	0,063	0,422	0,102
S2,5n	2,275	1,203	0,529	0,416	0,183
S2,5*	1,639	0,906	0,553	0,443	0,270
S5n	5,933	1,678	0,283	0,516	0,087
S7,5n	6,674	3,692	0,553	2,350	0,352



S12,5n	8,787	0,271	0,025	0,621	0,071
DAMES	6,241	3,937	0,631	3,375	0,541
DAPS	6,278	3,601	0,573	2,823	0,450
DABS	5,669	3,394	0,599	2,137	0,377
TAMS	2,266	0,716	0,316	0,285	0,126
ATS	0,231	0,081	0,348	0,135	0,582

\* - wulkanizat usieciowany w temperaturze 60°C  
 $v_{tol}$  - gęstość usieciowania obliczona z pęcznienia równowagowego w toluenie [mol/cm<sup>3</sup>].  
 $\Delta v_A$  - stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem par amoniaku [mol/cm<sup>3</sup>].  
 $A = \Delta v_A / v_{tol}$  - procentowe stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem par amoniaku  
 $\Delta v_{kw}$  - stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem kwasu trichlorooctowego [mol/cm<sup>3</sup>].  
 $B = \Delta v_{kw} / v_{tol}$  - procentowe stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem kwasu trichlorooctowego

W miarę wzrostu zawartości DAMS wzrasta gęstość usieciowania elastomeru (rys.1). Kwas trichlorooctowy i amoniak powodują rozpad jonowych węzłów sieci.



Rys.1. Wpływ zawartości DAMS na gęstość usieciowania wulkanizatów  $v_{tol}$

W miarę zwiększania zawartości DAMS w wulkanizatach rosło stężenie węzłów rozpadających się pod wpływem kwasu i par amoniaku i było większe wobec  $NH_3$  niż  $CCl_3COOH$  (rys.2).

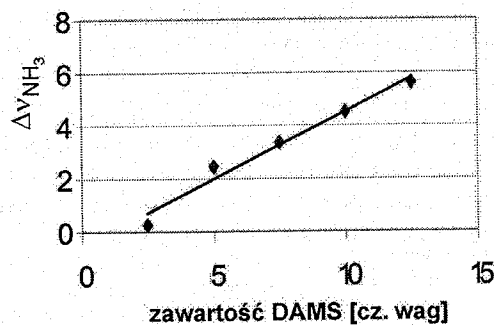
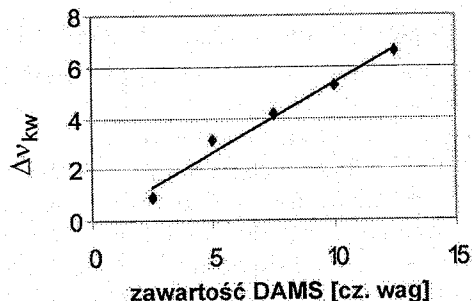
Wulkanizat uzyskany w temperaturze 60°C był mniej usieciowany, a stężenie węzłów sieci rozpadających się pod działaniem par amoniaku były większe niż w przypadku wulkanizatu usieciowanego tą samą ilością aminosilanu DAMS w temperaturze 160°C. W wyniku ogrzewania mieszaniny elastomerowej w większym stopniu tworzą się węzły kompleksowe.

Porównując wpływ podstawników alkoksylowych w związku krzemooorganicznym na gęstość usieciowania elastomerów stwierdziliśmy, że maleje ona ze wzrostem zawady sterycznej przy atomie krzemu i jest najmniejsza w przypadku usieciowania elastomeru za pomocą DABS ( $v_{tol} = 5,669 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>). Najmniejsze stężenie procentowe węzłów sieci rozpadających się pod wpływem par amoniaku i kwasu  $CCl_3COOH$  zaobserwowaliśmy w wulkanizacie usieciowanym 20 mmolami TAMS (3-[2-(aminoetyloamino)etyloamino]propylotrimetoksylsilan).

W tabelicy 3 zestawiono właściwości mechaniczne wulkanizatów.

Zastosowanie związków krzemooorganicznych jako substancji sieciujących pozwoliło uzyskać wulkanizaty o dobrych właściwościach mechanicznych.

Wzrost zawartości DAMS w mieszance gumowej powodował początkowo poprawę wytrzymałości wulkanizatów, a potem jej zmniejszenie, co może się wiązać z przesiecianiem układu.



Rys.2. Wpływ zawartości DAMS na stężenie węzłów sieci rozpadających się pod wpływem amoniaku ( $\Delta v_{NH_3}$ ) lub kwasu trichlorooctowego ( $\Delta v_{kw}$ )

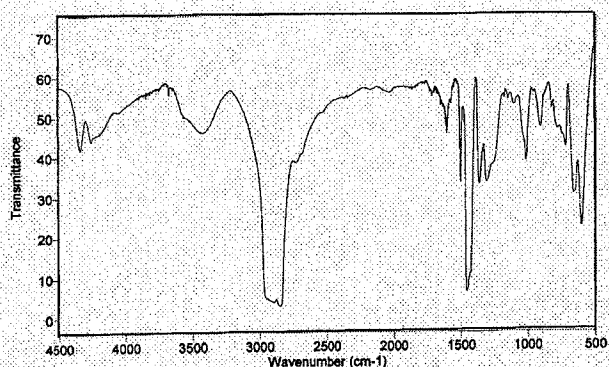
Tabela 3

#### Właściwości mechaniczne wulkanizatów

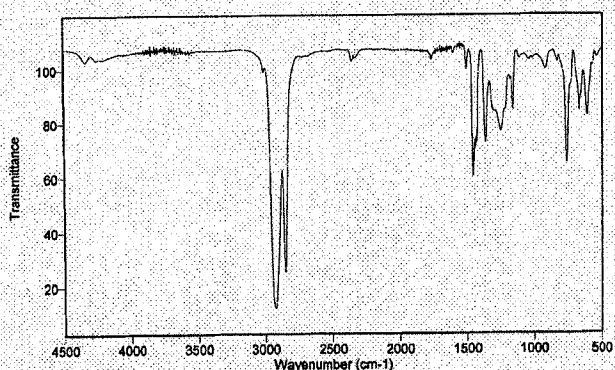
Symbol	$\sigma_{100}$ MPa	$\sigma_{200}$ MPa	$\sigma_{300}$ MPa	$\epsilon_{\%}$	$R_f$ MPa
ET6MB	1,0	1,4	2,3	453	12,3
DTM6	0,8	1,1	2,1	420	13,1
S2,5n	1,0	1,3	2,0	671	13,1
S2,5*	1,7	3,6	4,9	323	5,0
S5n	3,0	6,0	-	239	7,7
S7,5n	5,0	-	-	143	6,7
S12,5n	3,1	-	-	140	7,1
DAMES	1,7	-	-	126	5,7
DAPS	-	-	-	44	3,6
DABS	3,4	-	-	174	5,7
TAMS	2,1	4,0	6,4	348	7,8
ATS	0,68	0,72	0,75	1200	1,0

Wulkanizat oznaczony indeksem \* był sieciowany w temperaturze 60°C.  
 $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$ ,  $\sigma_{300}$  - napężenie przy określonym wydłużeniu względnym 100%, 200%, 300% [MPa],  
 $R_f$  - wytrzymałość na rozciąganie [MPa],  
 $\epsilon_{\%}$  - wydłużenie względne odcinka pomiarowego w chwili zerwania [%].

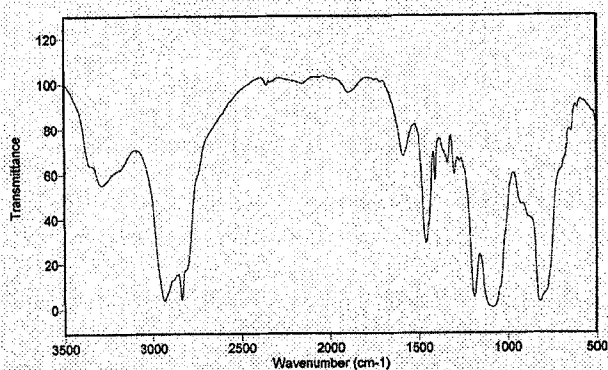
Badania spektroskopowe w podczerwieni potwierdziły występowanie oddziaływań między grupami chlorosulfonowymi elastomeru a grupami aminowymi pochodzącymi od związku sieciującego. Porównując widmo IR wulkanizatu usieciowanego przy użyciu 2,5 cz.wag. silanu z widmami czystego elastomeru i N-2-a-



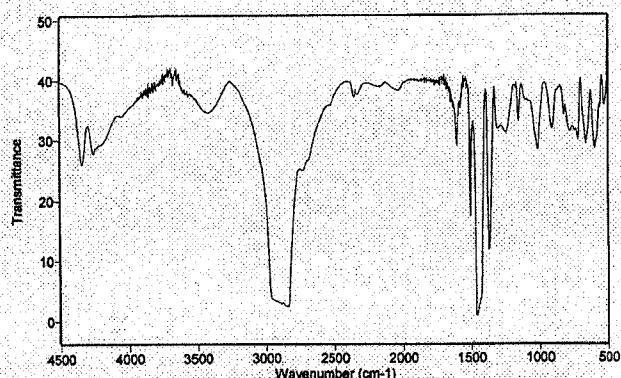
Rys.3. Widmo w podczerwieni wulkanizatu usieciowanego DAMS w temp 180°C (S2,5n)



Rys.4. Widmo w podczerwieni chlorosulfonowanego polietylenu (CSM)



Rys.5. Widmo w podczerwieni N-2-aminoetylo-3-aminopropylotrimetoksyilanu (DAMS)



Rys.6. Widmo w podczerwieni wulkanizatu usieciowanego DAMS w temp. 60°C (S2,5)

minoetylo-3-aminopropylotrimetoksyilanu (DAMS), znaleziono charakterystyczne pasma absorpcji występujące we wszystkich trzech przypadkach (rys. 3,4,5).

Drgania rozciągające w sulfonie odpowiedzialne są za pasmo absorpcji przy  $1154\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast w widmach wulkanizatu i DAMS zauważono pasma absorpcji (pochodzące od grup -NH-) odpowiadające liczbom falowym  $3306\text{ cm}^{-1}$  i  $3421\text{ cm}^{-1}$ . Wyżej wymienione grupy -NH- absorbują promieniowanie (również przy innych liczbach falowych ( $1590\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1080\text{ cm}^{-1}$  w DAMS i  $1104\text{ cm}^{-1}$  w przypadku wulkanizatu S2,5n).

Ponadto, w widmie wulkanizatu zaobserwowano pasmo odpowiadające liczbie falowej  $\sim 596\text{ cm}^{-1}$ , które jest charakterystyczne dla grup S-N. Dowodzi to występowania oddziaływań w badanym, usieciowanym układzie, między grupami chlorosulfonowymi a aminowymi. Dodatkowym potwierdzeniem może być brak pasma absorpcji sulfonu przy  $1150\text{ cm}^{-1}$ , obecnego w widmie CSM.

Wykonano także widmo IR wulkanizatu usieciowanego 2,5 cz.wag. DAMS, ale w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  (rys. 6). Jednak nie zauważono w nim nowych pasm absorpcji, w stosunku do wulkanizatu otrzymanego w  $160^\circ\text{C}$ . Różnice dotyczą intensywności niektórych pasm, na przykład odpowiadających liczbom falowym  $1358\text{ cm}^{-1}$  w wulkanizacie uzyskanym w niższej temperaturze oraz  $1343\text{ cm}^{-1}$  w drugim przypadku (pasma te pochodzą od grup  $-\text{SO}_2$ ).

Ponadto przesunięcie pasm absorpcji grup sulfonowych ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) dowodzi zmian oddziaływań w usieciowanym elastomerze. Jednak nie do końca wiadomo jaki mają one charakter - chemiczny czy fizyczny. Można przypuszczać, że w rozpatrywanych wulkanizatach, podczas ich otrzymywania, powstają sole amoniowe. Zauważono bowiem, że w widmach pojawiło się pasmo absorpcji przy  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające obecności grup -NH-.

### Wnioski

1. Aminosilany mogą być stosowane jako substancje sieciujące chlorosulfonowany polietylen.
2. Sieciowanie CSM za pomocą związków krzemooorganicznych można realizować w temperaturze pokojowej oraz w temperaturach podwyższonych.
3. Użycie aminosilanów do sieciowania CSM pozwala otrzymać wulkanizaty charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi.

### Literatura

1. Dogadkin B.A.: Chemia elastomerów, WNT, Warszawa 1976.

Praca została wyróżniona przez Łódzką Radę Federacji Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych NOT w Konkursie NOT na najlepszą pracę magisterską w Politechnice Łódzkiej.

# KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

## VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej Chemia u progu trzeciego tysiąclecia

(Gliwice, 9 – 14 lipca 2000 r.)

W dniach 9 – 14 lipca 2000 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach odbyła się VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Chemia u progu trzeciego tysiąclecia”. Konferencja ta – podobnie jak i poprzednie z tego cyklu, organizowane tradycyjnie co 5 lat w różnych ośrodkach akademickich w Polsce przez Komitet Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk – należała do najbardziej prestiżowych spotkań chemików analityków. Gospodarzem tegorocznej VI Konferencji była Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Przewodniczącą Komitetu Organizacyjnego VI Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej była prof. *Irena Baranowska* – kierownik Katedry Chemii Analitycznej i Ogólnej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracami Komitetu Naukowego VI Konferencji kierował prof. *Adam Hulanicki* – przewodniczący Komitetu Chemii Analitycznej PAN. W konferencji wzięło udział ponad 410 uczestników z 15 krajów: USA, Kanady, Australii, Wielkiej Brytanii, Belgii, Niemiec, Hiszpanii, Portugalii, Słowacji, Rumunii, Turcji, Republiki Południowej Afryki, Litwy, Ukrainy i Polski. Podobnie, jak i poprzednie konferencje z tego cyklu, także VI Konferencja pomyślana była jako interdyscyplinarne spotkanie uczestników, grupujących specjalistów z różnych dziedzin chemii analitycznej, reprezentujących głównie ośrodki naukowe i instytuty naukowo-badawcze, a także laboratoria przemysłowe chemii, ochrony środowiska, geologii, elektroniki, metalurgii, inżynierii materiałowej, badań żywności oraz medycyny, farmacji i toksykologii, a więc tych dziedzin, w których nowoczesne instrumentalne metody analiz odgrywają wiodącą rolę. Ponadto w obradach uczestniczyli przedstawiciele 23 renomowanych firm zagranicznych i krajowych, produkujących wysokiej klasy aparaturę laboratoryjną i sprzęt kontrolno-pomiarowy, urządzenia do przygotowania próbek do badań, a także odczynniki chemiczne i wzorce analityczne. Otwarcia obrad dokonała prof. *Irena Baranowska*. Otwarcie konferencji zaszczycili między innymi JM Rektor Politechniki Śląskiej prof. *Bolesław Pochopień*, przewodniczący Komitetu Chemii Analitycznej PAN, prof. *Adam Hulanicki*, I Zastępca Wojewody Śląskiego *Andrzej Gałazewski*, Prezydent miasta Gliwice prof. *Zygmunt Frankiewicz*, Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej prof. *Jan Zawadiak*, Prezes SITP-Chem mgr inż. *Jerzy Kropiwnicki* i Wiceprzewodniczący Polskiego Towarzystwa Chemicznego prof. *Krzysztof Kasiura*. Życzenia owocnych obrad nadesłali Premier RP prof. *Jerzy Buzek* i ministrowie: MEN prof. *Mirostaw Handke*, Nauki prof. *Andrzej Wiszniewski*

i wiceminister MEN prof. *Wilibald Winkler*. Program obrad obejmował prezentację 9 referatów plenarnych, 37 sekcyjnych, 63 komunikatów i 254 referatów posterowych. Tematy referatów plenarnych były następujące:

1. Applications of mass spectrometry in food safety – *J. Gilbert* (Ministry of Agriculture and Food, Central Science Laboratory, Sand Hutton, York, Wielka Brytania),
2. Neutronowa analiza aktywacyjna i jej wkład do nieorganicznej analizy śladowej – *R. Dybczyński* (Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa)
3. Trace metal speciation in environment and in living organisms: the differential features – *A. Sanz-Medel* (Universidad di Oviedo, Oviedo, Hiszpania),
4. Współczesne kierunki w monitoringu i analizie zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego – *J. Namieśnik* (Katedra Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej, Gdańsk)
5. Czy analitykowi potrzebna jest znajomość chemii? – *K. Kasiura* (Katedra Chemii Analitycznej Politechniki Warszawskiej, Warszawa).
6. Validation of spectrochemical methods – being used for steel production control and product analysis – *K. Ohls* (Westfälische Wilhelms-Universität Munster, Niemcy),
7. The extraction of information from complex analytical data sets by using chemometric methods – *D. L. Massart* (Vrije Universiteit Brussel, Bruksela, Belgia), *B. Walczak* (Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego, Katowice),
8. Design of selectice layers for solid state electrochemical gas sensors – *M. Josowicz* (School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA).
9. Metody chromatograficzne, spektralne i elektrochemiczne w badaniach podstawowych i w analityce środowiska, przemysłowej i klinicznej – wybrane prace realizowane w Katedrze Chemii Analitycznej i Ogólnej Politechniki Śląskiej – *I. Baranowska* (Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej Politechniki Śląskiej, Gliwice).

Obrady konferencji były prowadzone w sześciu następujących sekcjach:

- Sekcja I. Badania podstawowe w chemii analitycznej  
 Sekcja II. Analityka zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego  
 Sekcja III. Analiza żywności  
 Sekcja IV. Analiza leku, toksykologiczna i kliniczna  
 Sekcja V. Analityka w przemyśle i kontroli jakości  
 Sekcja VI. Mikrosymposium chromatograficzne

Najliczniej reprezentowane były sekcje Analityki Zanieczyszczeń Środowiska Przyrodniczego, Badań Podstawowych w Chemii Analitycznej oraz Analityki w Przemysle i Kontroli Jakości.

Wszystkie nadesłane prace były recenzowane, więc do prezentacji ustnej lub posterowej zakwalifikowano tylko te, które wносиły nowe elementy metodyczne, aparaturowe i aplikacyjne, a także rozszerzały wiedzę w zakresie statystycznego opracowania wyników badań oraz walidacji metod analitycznych. Prezentowane na konferencji referaty plenarne, sekcyjne, komunikaty i referaty posterowe zostały opublikowane w języku polskim lub angielskim, w większości w formie streszczeń, w 3-tomowych starannie opracowanych, materiałach konferencyjnych.

Sesjom naukowym towarzyszyła wystawa literatury specjalistycznej, aparatury laboratoryjnej, sprzętu kontrolno-pomiarowego, odczynników i wzorców analitycznych.

VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Chemica u progu trzeciego tysiąclecia” umożliwiła jej uczestnikom zapoznanie się z najnowszymi efektami badań w różnych dziedzinach chemii analitycznej, obejmujących zarówno badania podstawowe, problemy metodyczne, z uwzględnieniem nowoczesnych sposobów przygotowania próbek do analiz, rozwój aparatury laboratoryjnej, zagadnienia chemometrii, jak i systematycznie rozszerzany zakres aplikacji. Konferencja ta stworzyła różne możliwości do szerokiej wymiany myśli, poglądów i doświadczeń w zakresie rozwiązywania coraz bardziej złożonych problemów analityki. Umożliwiła również nawiązywanie nowych kontaktów roboczych, jak też utrzymanie i wzbogacanie już istniejących form współpracy między poszczególnymi analitykami z ośrodków naukowo-badawczych i laboratoriów przemysłowych, zarówno krajowych, jak i zagranicznych.

W ramach obrad odbyło się również plenarne posiedzenie Komitetu Chemii Analitycznej PAN, poprzedzone posiedzeniem Prezydium Komitetu. Przedtem wręczono nagrodę firmy Merck dr *Monice Asztemborskiej*

z Instytutu Chemii Fizycznej PAN z Warszawy, za najlepszą rozprawę doktorską z chemii analitycznej.

Warto również wspomnieć o wywiadach telewizyjnych, radiowych i prasowych przeprowadzonych z prof. *I. Baranowską* i prof. *A. Hulanickim*, które umożliwiły przybliżenie tematyki konferencji oraz propagowanie osiągnięć chemii analitycznej opinii publicznej.

Prof. *I. Baranowska* w imieniu Komitetu Organizacyjnego podziękowała sponsorom za ich pomoc w pracach organizacyjnych konferencji. Sponsorami VI Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej byli: Polski Koncern Naftowy ORLEN SA, Merck Sp. z o. o., Philips Polska Sp. z o. o., PPH Polskie Odczynniki Chemiczne – POCH Gliwice, Urząd Miasta Gliwice, Sigma Aldrich Sp. z o. o., Kompania Piwowarska SA w Poznaniu – Tyskie Browary Książęce, Greschbach-Zeeman-Pokój Sp. z o. o., Instytut Metalurgii Żelaza – Gliwice i Instytut Metali Nieżelaznych – Gliwice.

Uczestnicy konferencji pozytywnie ocenili zarówno merytoryczną jak i organizacyjną stronę obrad, podkreślając zwłaszcza gościnność gospodarzy oraz stworzenie przyjemnej i rzeczowej atmosfery obrad. Gościnni gospodarze umożliwili uczestnikom konferencji wzięcie udziału w uroczystym koncercie przy świecach w wykonaniu Kwartetu Śląskiego i w występie Zespołu Pieśni i Tańca „Śląsk” w Teatrze Muzycznym w Gliwicach, a ponadto zwiedzenie zabytkowej kopalni węgla kamiennego Królowa Luiza w Zabrze. Przyjemnym akcentem towarzyskim było zorganizowanie spotkania powitalnego w Ratuszu Miejskim w Gliwicach oraz spotkania koleżeńskie w Starym Browarze, po zakończeniu trzeciego dnia obrad.

Podsumowania wyników obrad dokonali prof. *I. Baranowska* i prof. *A. Hulanicki*. VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej była niewątpliwie ważnym wydarzeniem w rozwoju i propagowaniu osiągnięć polskich chemików analityków oraz istotnym elementem międzynarodowej współpracy naukowej w tej dziedzinie.

Dr inż. *Andrzej Wyciślik*  
Politechnika Śląska w Gliwicach

## XXV Kongres FATIPEC Targi EUROCOAT 2000

(Włochy, Turyn, 19 – 22 września 2000 r.)

FATIPEC – Federacja Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych Wyrobów Lakierowych założony został w 1950 roku, obchodzi więc jubileusz 50-lecia swej działalności. Członkami FATIPEC są kraje europejskie: Francja, Włochy, Belgia, Holandia, Szwajcaria, Niemcy, Węgry, Polska, Czechy, Hiszpania, Grecja, Rumunia i Słowacja.

Jubileuszowy XXV Międzynarodowy Kongres FATIPEC oraz targi EUROCOAT 2000 odbywały się od 19 do 22 września 2000 r. w centrum kongresowym Lingotto w Turynie. W Kongresie brało udział ponad 400

uczestników z wielu krajów całego świata. W trakcie Kongresu odbywały się imprezy:

### Sesje referatowe

Wygłoszono 83 referaty (plenarne i sesyjne) w dziedzinach:

- ♦ Wyroby lakierowe ogólnoprzemysłowe, w tym farby proszkowe
- ♦ Wyroby antykorozyjne i dla okrętownictwa
- ♦ Dom i budownictwo
- ♦ Wyroby dla przemysłu samochodowego i transportu

- ◆ Odnawianie obiektów zabytkowych
- ◆ Farby graficzne
- ◆ Kleje
- ◆ Metodyka badań i kontrola jakości
- ◆ Surowce lakiernicze
- ◆ Problematyka różna dotycząca wyrobów lakierowych

Referaty wygłoszone zostały przez przedstawicieli firm, instytutów naukowych i wyższych uczelni z następujących krajów: Niemcy, Włochy, Holandia, Belgia, Francja, Anglia, USA, Japonia, Hiszpania, Polska (4 referaty), Szwajcaria, Szwecja, Izrael, Węgry, Czechy, Rumunia. Na uwagę zasługuje specjalne wyróżnienie Komitetu Naukowego Kongresu dla p. *Marii Zieleckiej* z Instytutu Chemii Przemysłowej z Warszawy za referat pt.: „Ochrona porowatych materiałów budowlanych przeciw farbom Antigrafitti”. (Pełny zestaw tytułów i autorów referatów redakcja udostępni zainteresowanym).

#### Sesja Posterowa i Euroclipy

Przedstawiono 8 posterów oraz 15 Euroclipów.

#### Sesja Marketingowa

Zaprezentowano 13 referatów.

#### Międzynarodowe Targi EUROCOAT 2000

W targach wzięło udział 420 firm reprezentujących głównie dziedziny:

- ◆ surowce do farb i żywic
- ◆ aparatura produkcyjna
- ◆ badania analityczne i sprzęt laboratoryjny
- ◆ technologia produkcji i systemy kolorowania wyrobów lakierniczych
- ◆ serwis informacyjny i publikacje.

Targi EUROCOAT 2000 należy ocenić jako jedne z najlepszych imprez w ostatnich latach, głównie pod względem merytorycznym i organizacyjnym.

#### Zarząd FATIPEC

20 września 2000 r. odbyło się posiedzenie Zarządu FATIPEC, na którym dokonano następujących ustaleń:

- ◆ w sprawie organizacji kongresów w następnych latach, w tym XXVI Kongresu w Dreźnie w 2002 roku oraz kongresu organizowanego wspólnie przez Polskę i Węgry w 2006 roku
- ◆ reorganizacji FATIPEC w zakresie:
  - nowych zadań
  - poziomu technicznego referatów
  - nowej formy Kongresów w aspekcie dużej konkurencji
  - lokalizacji Sekretariatu w Paryżu
- ◆ zatwierdzono budżet na rok 2001
- ◆ zwolniono z funkcji obecnego Sekretarza Generalnego *F. Borela* i powołano na to stanowisko prof. *Toussanta* z Belgii
- ◆ wybrano nowego Prezydenta FATIPEC, którym został prof. *H-J. P. Adler* z Niemiec
- ◆ ustalono działalność FATIPEC na arenie międzynarodowej.

Zarząd podkreślił dające się zauważyć zmniejszenie aktywności uczestnictwa w kongresie niektórych firm, ze względu na oszczędność kosztów. Postanowiono poczynić starania o obniżenie wysokości opłat w następnych kongresach dla umożliwienia uczestnictwa w tym wydarzeniu naukowym, w tym również przedstawicielom z krajów Europy Wschodniej.

Zainteresowanym Czytelnikom możemy udostępnić przesłane przez Autora, wraz z informacją o kongresie FATIPEC'2000, następujące materiały:

1. Zestawienie referatów w sesjach Kongresu
2. Zestawienie Posterów i Euroclipów
3. Zestawienie referatów Sesji Marketingowej
4. Lista firm uczestniczących w Targach EUROCOAT 2000.

mgr inż. *Józef Kozieł*  
Dyrektor ds. Badawczych Wyrobów  
Lakierowych dla Przemysłu i Żywic  
Polifarb Cieszyn-Wrocław  
Przewodniczący Sekcji Wyrobów  
Lakierowych SITPChem



**Nadzwyczajne Ogólne Zgromadzenie  
Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego**  
(Warszawa, 28 listopada 2000 r.)

28 listopada 2000 r. w Warszawie, z inicjatywy Zarządu PIPChem odbyło się Nadzwyczajne Ogólne Zgromadzenie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego, w czasie którego podjęto, historyczne dla tej organizacji, uchwały. Najważniejsze z nich dotyczyły:

- ◆ rozwiązania Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego
- ◆ przekształcenia dotychczasowej Izby, w porozumieniu z Radą Naczelną Związku Pracodawców Przemysłu Chemicznego w Polsce – w nową połączoną organizację pod nazwą: Polska Izba Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców.

Głównym powodem przyjęcia ww. działań jest chęć stworzenia jednej połączonej silnej i skutecznej organizacji reprezentującej żywotne interesy przedsiębiorstw krajowego przemysłu chemicznego.

W czasie ww. spotkania podjęto szereg następnych uchwał, w większości będących konsekwencją dwóch podstawowych wymienionych wyżej. Dotyczyły one m.in.: przekazania dotychczasowego majątku PIPChem nowej organizacji oraz wyznaczenia likwidatora PIPChem. Podjęto również Uchwałę – Apel Ogólnego Zgromadzenia do dotychczasowych członków PIPChem o przystąpienie do nowej organizacji „PIPChem – Związek Pracodawców”.

W trakcie trwania Ogólnego Zgromadzenia, dotychczasowy Prezes Zarządu PIPChem, Pan *Konstanty Chmielewski* złożył w imieniu Zarządu obszernie sprawozdanie z działalności Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego za cały okres, tj. od roku 1988 do dzisiaj. W uzupełnieniu, bardziej szczegółowe sprawozdanie z działalności Izby w roku 2000, złożył przedstawiciel Zarządu Pan *Mieczysław Walasiak*.

Sprawozdanie z odbytego Zgromadzenia wraz z obszernymi wyjątkami sprawozdań zamieścimy w następnym numerze „Chemika”.

## LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

### Oznaczanie jonów azotynowych z zastosowaniem poliuretanów piankowych

Kontakt: S. G. Dmitrienko, Uniwersytet im. Lomonosowa, Moskwa

Wykazano, że pod wpływem jonów azotynowych w obecności HCl, poliuretany piankowe dwuazują się z udziałem końcowych grup aminowych dając zabarwione na żółto produkty reakcji. Funkcja Gurewicza-Kobielki-Munka dwuazowanych poliuretanów piankowych jest związana liniowo ze stężeniem jonów azotynowych w roztworze wodnym, co umożliwiło zastosowanie do ich oznaczenia spektroskopię odbicia rozproszonego. Granica wykrywalności wynosi 0,02 µg/ml. Zaproponowano także test wykrywania i półilościowego oznaczania jonów azotynowych od 5 do 20 µg/ml. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 2, s. 10

### Szybsza i tańsza analiza powierzchni

PMI, Inc. (Itaka, N. Y. w USA) opracowała nowy sposób oznaczania powierzchni właściwej proszków, włókien i materiałów porowatych w zakresie od 0,1 do 10 m<sup>2</sup>/g; jest on prostszy, dokładniejszy i trwa znacznie krócej niż tradycyjna technika adsorpcji azotu na podstawie teorii Brunauera, Emmeta i Tellera (BET). Do pomiaru powierzchni właściwej porów i średniej wielkości cząstek, analizator wykorzystuje tylko parametry przepływu, takie jak spadek ciśnienia i szybkość przepływu gazu oraz zintegrowane oprzyrządowanie.

Próbkę w ilości około 2 cm<sup>3</sup> umieszcza się w komorze i przedmuchuje przez nią powietrze z prędkością 0,1 – 0,3 L/min, mierząc równocześnie spadek ciśnienia. Wykorzystując zmodyfikowane równanie Kozeny-Carmena program Windows oblicza powierzchnię właściwą i średnią

wielkość cząstek tylko na podstawie prędkości przepływu powietrza i spadku ciśnienia. Analiza jednej próbki trwa niecałe 5 minut zamiast 3 – 4 godziny jak w metodzie BET. Analizator kosztuje 12 950 USD, czyli o około 10 tys. USD mniej niż system BET dobrej klasy. (DR)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 4, 21

### Wstępne oznaczanie chromu (III) i bizmutu przy oznaczaniu ich mikroilości w wodach naturalnych i ściekach

Kontakt: W. J. Anikin, Kurski Uniwersytet Pedagogiczny, Kursk, Rosja

Ustalono analityczne i fizykochemiczne charakterystyki procesu sorbcji chromu i bizmutu za pomocą sorbentów polimerowych i chelatowych. Określono optymalne warunki, przy których stopień odzyskania pierwiastka z roztworu wynosi 100%. Opisano ekspresowy sposób wstępnego koncentrowania, wydzielania Cr i Bi kwasem polistyrolo-azosalicylowym oraz oznaczania tych pierwiastków w eluacie metodą atomowo absorpcyjną, przy ich zawartościach w wodach naturalnych i ściekach w granicach 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-7</sup>% z dokładnością s<sub>r</sub> = 0,04 – 0,06. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 2, s. 14

### Analiza węglowodorów w czasie rzeczywistym

Nowy monitor o nazwie Konta-visor firmy Systektum GmbH, Flensburg (Niemcy) umożliwia dokonywanie pomiarów *on line* całkowitej zawartości węglowodorów w cieczy lub ciałach stałych z częstotliwością dochodzącą do 1/s. Aparat działa na zasadzie rozdzielonej w czasie, laserowo indukowanej fluorescencji (LIF) wykorzystując fakt, że węglowodory fluoryzują przy określonej długości fali.

Ponieważ jednak większość węglowodorów fluoryzuje przy

mniej więcej tej samej długości fali, rozróżnienie poszczególnych węglowodorów przy użyciu LIF było dotychczas niemożliwe. Firma Systektum stwierdziła jednak, że natężenie fluorescencji maleje w miarę upływu czasu, z szybkością charakterystyczną dla danego węglowodoru. Ponieważ na rynku brak było lasera, który potrafiłby dostatecznie szybko dokonywać pomiaru, firma opracowała ultrafioletowy pulsowy laser mikrochłopy, wzbudzany przy częstotliwości 3 kHz.

Próbkę oświetla się przez kwarcowe okienko przy długości fali 355 nm, a towarzyszącą fluorescencję węglowodoru przy 400 nm wykrywa się fotopowielaczem, w 50 i 100 nanosekund po początkowym impulsie. Stosunek natężenia przy 50 ns i 100 ns porównuje się z krzywą kalibracji, aby wyznaczyć całkowitą zawartość węglowodoru. Czułość wykrywania wynosi 1 mg węglowodoru w litrze cieczy i 10 mg/kg ciała stałego. (MG)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 7, 21

### Szybka i prosta metoda oznaczania miedzi w materiałach biologicznych

Kontakt: C. Bendicho; fax: +34-86-812382, Hiszpania

Metoda polega na ekstrakcji miedzi z zawiesiny próbek w 3% roztworze HNO<sub>3</sub> przy użyciu ultradźwięków, a następnie oznaczaniu za pomocą elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Optymalizacja parametrów ekstrakcji umożliwiła ilościowy odzysk miedzi. Zaletą proponowanej metody przygotowania próbki jest większa precyzja, mniejsze zarastanie rury grafitowej oraz wyeliminowanie błędów objętościowych i sedymentacyjnych. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 4, 905



# ZAGRANICZNE ZŁOŻENIA PATENTOWE

## Wodny środek powłokowy ochronny

Wynalazek dotyczy wodnego środka powłokowego, który jako spoiwo w postaci wodnych dyspersji polimerycznych zawiera: A) 50 – 90% wagowych jednego lub wielu termoplastycznych kopolimerów co najmniej jednej C2–C4-olefiny i co najmniej jednego winylowego estru kwasu C2–C11-monokarboksyłowego, przy czym olefina (y) i winylowy ester występują w stosunku wagowym od 10:90 do 40:60 i wspólnie stanowią co najmniej 80% wagowych kopolimeru, B) 10 – 50% wagowych jednego lub wielu termoplastycznych kopolimerów (met)akrylowych, które są wolne od kopolimerów zawierających grupy nitrylowe i amidowe i które w co najmniej 50% wagowych składają się z estrów kwasu (met)akrylowego i alkoholi-C1–C18, oraz C) 0 – 30% wagowych jednego lub wielu kopolimerów różnych od A) i od B), przy czym każdorazowo te % wagowe odnoszą się do stałych substancji żywicznych i uzupełniają do 100% wagowych. (15 zastrzeżeń)

A1 (21) 333631 (22) 1997 11 20  
**HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG, Wuppertal, DE; CLARIANT GMBH, Frankfurt, DE**

## Kompozycje zawierające nanopigmenty stanowiące tlenek żelaza, przeznaczone do nadawania skórze sztucznego zabarwienia i ich stosowanie

Wynalazek dotyczy kompozycji kosmetycznych i/lub dermatologicznych, przeznaczonych do wytwarzania na skórze sztucznego zabarwienia podobnego do naturalnej opalenizny, zawierających w vehiculum, będącym emulsją typu woda w oleju, ponad 2% wag. co najmniej jednego nanopigmentu stanowiącego tlenek żelaza, o średniej wielkości podstawowych cząstek wynoszącej mniej niż 100 nm.

Wynalazek dotyczy także zastosowania emulsji typu woda w oleju, zawierającej co najmniej jeden nanopigment stanowiący tlenek żelaza, w składzie lub do produkcji, wyrobów kosmetycznych i/lub dermatologicznych przeznaczonych do wytwarzania na skórze sztucznego zabarwienia podobnego do naturalnej opalenizny.

Wynalazek dotyczy także sposobu nadawania skórze sztucznego zabarwienia podobnego do naturalnej opalenizny, przy użyciu wspomnianych kompozycji. (23 zastrzeżenia)

A1 (21) 334003 (22) 1999 06 25  
**L'OREAL, Paryż, FR**

## Kompozycja chłodząca

Nieazeotropowa kompozycja chłodząca mająca prężność pary w  $-20^{\circ}\text{C}$  od 70 do 190 kPa (0,7 do 1,9 bara), w  $+20^{\circ}\text{C}$  od 510 do 630 kPa (5,1 do 6,3 bara) i w  $+60^{\circ}\text{C}$  od 1620 do 1740 kPa (16,2 do 17,4 bara), zawiera: (a) 1,1,2,2-tetrafluoroetan, 1,1,1,2-tetrafluoroetan, difluorometoksytrifluorometan lub mieszaninę dwóch lub więcej z nich, w ilości od 60 do 99% wagowych w stosunku do masy kompozycji; (b) od 1 do 10% wagowych w stosunku do masy kompozycji niepodstawionego węglowodoru o wzorze  $\text{C}_n\text{H}_m$ , w którym n jest co najmniej 4, a m jest co najmniej  $2n-2$ ; i (c) do 39% wagowych w stosunku do masy kompozycji depresatora prężności pary. (18 zastrzeżeń)

A1 (21) 333752 (22) 1997 11 28  
**RHODIA LIMITED, Avonmouth, GB**

## Trudnopalna kompozycja dyspersji

Przedmiotem wynalazku jest w szczególności wodna dyspersja wytwarzania na podstawie co najmniej jednego nierozpuszczalnego w wodzie polimeru organicznego, co najmniej jednego, dyspergowalnego w wodzie związku krzemu i co najmniej jednego, rozpuszczalnego lub dyspergowalnego w wodzie związku fosforu. (14 zastrzeżeń)

A1 (21) 334413 (22) 1999 07 15  
**Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, Monachium, DE**

## Polimer na bazie skoniugowanego dienu i składnika dienofilowego

Opisano polimer składający się z A) przynajmniej jednego kwasu tłuszczowego ze skoniugowanymi wiązaniami podwójnymi i jego pochodnych, B) przynajmniej jednego składnika alkenowego lub alkinowego z podstawnikami elektronoakceptorowymi, oraz ewentualnie C) przynajmniej jednego zdolnego do kopolimeryzacji składnika alkenowego bez podstawników elektronoakceptorowych. Polimer ot-

rzymuje się przez polimeryzację rodnikową. Jako substancje wytwarzające rodniki szczególnie odpowiednie są nadtlenki. Masa cząsteczkowa polimeru wynosi przynajmniej 5000. Polimer nadaje się do nakładania na powierzchnie, klejenia, uszczelniania, wypełniania lub użytkowania jako tworzywo. Może być również używany jako środek zagęszczający i stabilizator emulsji. (12 zastrzeżeń)

A1 (21) 333696 (22) 1997 12 05  
**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Duesseldorf, DE**

## Nawóz dolistny zawierający środki mikroodżywcze na bazie siarczanu magnezowego i sposób jego wytwarzania

Przedmiotem wynalazku jest nawóz dolistny, zawierający substancje mikroodżywcze, który charakteryzuje się tym, że jako nośnik stosuje się siedmiowodny siarczan magnezowy w takiej ilości, że przy wyłącznym domieszaniu jednowodnego siarczanu magnezowego i ewentualnie kwasu borowego otrzymuje się stałe połączenie substancji odżywczych, zawierających od 13 do 15% MgO, od 0 do 3,5% B, od 0 do 6,5% Mn i od 10,3 do 14% S, które po dodaniu wody przeprowadza się w rozcieńczony roztwór nawozu dolistnego. (5 zastrzeżeń)

A1 (21) 334116 (22) 1999 06 30  
**Kali und Salz GmbH, Kassel, DE**

## Sposób wytwarzania usieciowanych kopolimerów bezwodnika maleinowego

Ujawniono sposób wytwarzania usieciowanego kopolimeru eter alkilowo-winyłowy/bezwodnik maleinowy, o polepszonych właściwościach liniowej lepkości, pożądanym w preparatach do higieny jamy ustnej, w którym sieciowanie kopolimeru eter alkilowo-winyłowy/bezwodnik maleinowy ze związkami polioliowymi przeprowadzane jest w temperaturze od około  $50^{\circ}\text{C}$  do około  $90^{\circ}\text{C}$ , a usieciowany produkt jest odzyskiwany. (11 zastrzeżeń)

A1 (21) 334020 (22) 1997 12 15  
**COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, Nowy Jork, US**

(opracowano na podstawie Biuletynu Urzędu Patentowego Nr 1 – 3/2000)

## NOWINY TECHNOLOGICZNE

### Produkty nieorganiczne

#### Membrany krzemionkowe zwiększają zdolność przerobową systemu perwaporacji

Firma Sulzer Chemtech Membrane Systems (Heintz w Niemczech) zakupiła wyłączną licencję na wytwarzanie i dostawę krzemionkowych membran do perwaporacji, opracowanych przez Netherlands Energy Research Foundation (Petten w Holandii), co pozwoli na rozszerzenie zakresu stosowalności systemów perwaporacji.

Perwaporacja służy zwykle do odwadniania rozpuszczalników, takich jak alkohole i estry. Dotychczas Sulzer stosowała tylko membrany polimerowe, ale wytrzymują one temperaturę nie wyższą niż 110 – 120°C, podczas gdy membrany ceramiczne mogą pracować do 250°C (temperatura ta jest ograniczona odpornością wspornika modułu i uszczelnienia gazowego). Ponadto membran polimerowych nie można stosować do pracy z niektórymi rozpuszczalnikami, takimi jak siarczan dimetylu i sulfotlenek dimetylu, które je rozpuszczają.

Membrany krzemionkowe otrzymuje się w procesie zol-żel, w którym na zewnętrzną stronę porowatych rurek nośnikowych z tlenku glinu nanosi się warstewkę bezpostaciowej krzemionki o grubości 100 – 200 nm. Membrana krzemionkowa posiada pory 4Å i jest hydrofilowa, dzięki czemu spełnia dwie funkcje: przepuszcza małe molekuly wody i zatrzymuje większe molekuly innych substancji. Sulzer buduje instalację pilotową, w której rurki usytuowane są koncentrycznie w rurkach stalowych. Płyn procesowy wprowadza się do pierścienia, gdzie ulega on odwadnianiu w miarę przechodzenia wody do wnętrza rurek powlekających krzemionką.

Ponieważ membrany krzemionkowe mogą pracować w wyższych temperaturach niż polimerowe, następuje zwiększenie wydajności i całkowitej sprawności instalacji. Dlatego firma spodziewa się, że w odniesieniu do sprawności, droższe systemy z membranami krzemionkowymi będzie można oferować po takiej samej cenie jak systemy z membranami polimerowymi. (DR)

*Chem. Eng. 2000, 107, nr 5, 17*

#### Nowa ceramika

W National Industrial Research Institute z Nagoya (Japonia) opracowano porowatą ceramikę o lepszych właściwościach i tańszą od kordierytu. Kordieryt, czyli glinokrzemian magnezu, jest odpornym na działanie temperatury nośnikiem katalizatora do oczyszczania spalin samochodowych.

Nowy materiał otrzymuje się z równych ilości doloMITU i syntetycznego proszkowego tlenku cyrkonu z dodatkiem proszkowego fluorku litu. Surowce te miesza się z etanolem lub wodą w młynie kulowym i sprasowuje izostatycznie, a następnie formuje pod ciśnieniem 200 MPa i spieka na powietrzu w temperaturze 1000 – 1400°C przez dwie godziny.

Produkt ma wąski rozkład wielkości porów wynoszący średnio 1 µm. Porowatość można regulować w zakresie od 30 do 60% przez zmianę temperatury spiekania. Temperatura topnienia nowego materiału wynosi około 2050°C w porównaniu do 1360°C dla kordierytu. Przewiduje się, że będzie on tańszy od kordierytu, ponieważ potrzebne do jego produkcji surowce – tlenek cyrkonu i doloMITU są stosunkowo tanie i łatwo dostępne. (DR)

*Chem. Eng. 2000, 107, nr 5, 21*

### Produkty organiczne

#### Lepszy i tańszy „zielony” rozpuszczalnik

Ditlenek węgla, zwłaszcza w stanie nadkrytycznym, wzbudza duże zainteresowanie jako przyjazny środowisku rozpuszczalnik. Jest on jednak za słaby i potrzebne są specjalne, mieszające się z nim dodatki zwane „CO<sub>2</sub>-filami” oraz wysokie ciśnienia, aby rozpuścić w nim związki polarne, jonowe, metaloorganiczne lub o dużej masie cząsteczkowej. Najlepszymi „CO<sub>2</sub>-filami” (tj. solubilizatorami albo środkami zwiększającymi rozpuszczalność) są związki fluorowęglowe, np. fluorowane polieteru. Są one jednak drogie, co ogranicza ich komercjalizację.

Prof. E. J. Beckman z Uniwersytetu w Pittsburgu (USA) wraz z zespołem zaprojektował i zsyntetyzował

serię ekonomicznych kopolimerów, które nie zawierają fluoru i są łatwo rozpuszczalne w ditlenku węgla pod niskimi ciśnieniami [*Nature 2000, 405, s. 165*]. Są to poli(etero-węglany), które otrzymuje się z CO<sub>2</sub> i tanich oksiranów, takich jak tlenek propylenu lub tlenek etylenu.

Projektując kopolimery, które byłyby dobrze rozpuszczalne w ditlenku węgla, brano pod uwagę pewne kryteria. Zgodnie z nimi, jeden z monomerów powinien tworzyć polimer o dużej elastyczności, słabo tylko reagujący z łańcuchami innego polimeru. Natomiast drugi monomer powinien zawierać grupy funkcyjne (zasady Lewisa) skłonne do asocjacji z CO<sub>2</sub>, co zwiększa rozpuszczalność polimeru w ditlenku węgla. W idealnej sytuacji obydwie monomery powinny mieć tendencję

do wzajemnego unikania się, co równocześnie sprzyja ich rozpuszczeniu w ditlenku węgla, który na ogół nie rozpuszcza żadnego z tych homopolimerów z osobna.

Modelowy „CO<sub>2</sub>-fil” zaprojektowano przez wprowadzenie grup karbonylowych (zasady Lewisa) do polieteru otrzymanego z tlenku propylenu. Uzyskanie kopolimerów etero-węglanowych wymagało opanowania pracy z nowymi katalizatorami glinowymi z zawadą przestrzenną, które pozwalały na skuteczną kopolimeryzację ditlenku węgla i cyklicznych eterów.

Skład kopolimerów wytwarzanych w obecności tych katalizatorów może się zmieniać od homopolimeru tlenku propylenu (100-procentowy polieter) do przemiennego kopolimeru tlenku propylenu i CO<sub>2</sub> (100-procentowy poliwęglan). Przez optymalne zrównoważenie proporcji obu monomerów otrzymano etero-węglanowe kopolimery, które rozpuszczają się w ditlenku węgla pod ciśnieniem mniejszym aniżeli sam polieter lub sam poliwęglan.

Ku zaskoczeniu autorów, nowe kopolimery okazały się w praktyce znacznie lepsze od drogich polieterów fluorowanych.

Zespół badaczy w Pittsburghu wytworzył także kopolimery blokowe, które działają jak surfaktanty stabilizujące emulsje. Prof. Beckman spodziewa się, że nowe kopolimery będą przydatne do otrzymywania czynników chelatujących, ligandów katalizatorów i innych związków, które pozwolą na rozszerzenie zastosowań nadkrytycznego ditlenku węgla.

Jeżeli praca prof. Beckmana spełni pokładane w niej nadzieje, to sprężony ditlenek węgla będzie mógł zastąpić toksyczne rozpuszczalniki organiczne w wielu procesach przemysłowych. Może on znaleźć zastosowanie w tak różnorodnych dziedzinach, jak barwienie i czyszczenie włókien i tkanin, polimeryzacja i przetwórstwo polimerów, oczyszczanie i krystalizacja farmaceutyków oraz syntezy chemiczne. (DR)

*Chem. Eng. News 2000, 78, nr 20, 11*

## Różne

### Optimalizacja odwadniania w „inteligentnej” wirówce

Odwadnianie szlamów procesowych w wirówkach bębnowych wymaga ciągłego monitorowania, gdzie przed wyładunkiem i skierowaniem do dalszego przerobu placek musi mieć określoną zawartość wilgoci. Ponieważ zawartość wilgoci i charakter nadawy zmieniają się, obsługa nastawia na ogół czas odwadniania w taki sposób, aby sprostać najtrudniejszej (skrajnej) sytuacji, co z kolei zmniejsza zdolność przerobową urządzenia. Firma Baker Process (Houston, Teksas) widzi rozwiązanie tego problemu w oferowanej przez siebie wirówce pn. SmartBasket, która w sposób ciągły monitoruje zawartość wilgoci podczas pracy wirówki.

Optimalizacja odwadniania pozwala na zwiększenie wydajności wirówki o 50%. Przepływomierz masowy mierzy zarówno szybkość przepływu, jak i ciężar właściwy podawanej zawiesiny i na tej podstawie oblicza całkowitą zawartość fazy stałej podawanej do bębna. Kumulacyjna ilość suchej fazy stałej z poszczególnych sekwencji zasilania jest sumowana w czasie rzeczywistym i porównywana z masą zawartości bębna, monitorowaną w sposób ciągły przez ogniwa obciążnikowe. Wyniki wyświetlane są w postaci procentowej zawartości fazy stałej w placku lub jako procent wilgoci w trakcie odwadniania. AmartBasket jest o około 10% droższa od wirówki konwencjonalnej w dokładnym pomiarach za pomocą ogniwa obciążnikowych. (DR)

*Chem. Eng. 2000, 107, nr 4, 21*

## PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ

### Reorganizacja produkcji nawozowej w firmie Kemira

Po częściowym zrezygnowaniu z działalności w zakresie nawozów azotowych, Kemira oczekuje wzrostu rentowności pozostałej produkcji dzięki skoncentrowaniu się na nawozach specjalnych, przy kontynuowaniu oferty produktów standardowych.

Niektóre sektory nawozów specjalnych, zwłaszcza nawozy ogrodnicze, rozwijają się szybko, podczas gdy rynek nawozów azotowych w Europie Zachodniej przechodzi długotrwały spadek. Firma chce się skupić m. in. na fertygacji, czyli nawożeniu przez zraszanie. Globalnie rynek ten rośnie średnio o 5 – 8%, ze szczególnym wzrostem zapotrzebowania w Europie Południowej i na Środkowym Wschodzie.

Kemira pozostanie na rynkach nawozów standardo-

wych w krajach nordyckich i bałtyckich, a także w Europie środkowo-wschodniej, gdzie w przeciwieństwie do Europy Zachodniej zużycie nawozów rośnie. Chce ona kontynuować regionalną politykę na tych terenach przez utrzymywanie produkcji i sprzedaży wielu powszechnie stosowanych konwencjonalnych nawozów NPK. Kemira uzyskała ostatnio kontrolę nad litewskim producentem UAB Kemira-Lifosa przez zwiększenie swych udziałów z 33% do 51%. Podpisała też umowę z JSC Acron w Rosji na sprzedaż nawozów w byłym Związku Radzieckim i na wybrzeżu bałtyckim.

Zarzucona przez Kemirę działalność obejmuje głównie zachodnioeuropejski rynek nawozów azotowych z wyjątkiem Skandynawii, w której ma 10% udziału. W pierwszej połowie 2000 r. Kemira Agro zapowiedziała 6-procentowy wzrost sprzedaży, do 591 mln EUR (534 mln USD), przy czym w krajach zachodnioeuro-

pejskich o 3% w ujęciu tonażowym. Sprzedaż nawozów ogrodniczych wzrosła o 1/3. Dochód przedsiębiorstwa zwiększył się o 60%, do 11 mln EUR, co stanowi 2% wartości sprzedaży. (DR)

*Chem. Market. Reporter 2000, 258, nr 7, 7*

### Sytuacja w zakresie granulacji mocznika

Na konferencji pod hasłem: „Nitrogen 2000” (Wiedeń, 12 – 14.03.2000) omawiano m. in. problemy dotyczące podaży i popytu oraz cen i perspektyw na przyszłość dla mocznika granulowanego różnymi metodami.

W ostatniej dekadzie nastąpił silny wzrost rynku mocznika granulowanego metodą niewieżową, kosztem produktu granulowanego metodą wieżową ze stopu (prilling). Złożyło się na kilka przyczyn:

- ◆ duży wzrost zapotrzebowania na mocznik granulowany metodą niewieżową; początkowo był on stosowany głównie w krajach rozwiniętych, czemu sprzyjały wysokie koszty robocizny i mechanizacja rolnictwa; obecnie jednak interesuje się nim także Tajlandia, Egipt, a nawet Wietnam;
- ◆ wycofanie się Chin i zmniejszenie importu w Indiach spowodowały spadek zapotrzebowania na mocznik granulowany ze stopu;
- ◆ wzgląd na ochronę środowiska, zwłaszcza konieczność zmniejszenia emisji pyłów z wież olejowych do granulacji ze stopu zmusiło niektórych producentów do przejścia na granulację niewieżową;
- ◆ opracowanie i ulepszenie technologii granulacji niewieżowej doprowadziło do produktu o lepszej jakości, a także do poprawy ochrony środowiska i zmniejszenia nakładów inwestycyjnych. Obecnie znane i stosowane są następujące technologie granulacji niewieżowej mocznika:
- ◆ granulacja talerzowa oferowana przez TVA, Norsk Hydro i inne firmy; ma ona opinię trudnej do prowadzenia i stwarzającej problemy w uzyskaniu produktu o wymaganej jakości;
- ◆ granulator rozpryskowy Spherodizer firm: C & I/Grindler oraz Cominco, szczególnie popularny w USA i Kanadzie, wprowadzony też w Nigerii;
- ◆ proces granulacji firmy Fisons.

W technologii syntezy mocznika i jego granulacji niewieżowej przoduje pięć wielkich firm: Hydro Fertilizer Technology, Toyo Engineering Corp. (TEC), Kaltenbach-Thuring, Snamprogetti i Stamicarbon. Oferowane przez nie procesy granulacji obejmują przeważnie elementy fluidyzacji i różnią się szczegółowymi rozwiązaniami aparaturowymi i technologicznymi. I tak np., procesy: Hydro i Stamicarbon nie nadają się do powiększania granulek wytworzonych już ze stopu, natomiast w procesach Toyo, Kaltenbach i Snamprogetti można je powiększać. To ostatnie pociąga za sobą w pewnych warunkach zmniejszenie nakładów inwestycyjnych, ponieważ wystarczy wtedy zainstalować mniejszy granulator.

Stężenie nadawy mocznika kierowanego do granulacji niewieżowej jest różne w poszczególnych technologiach. Procesy: Hydro, Toyo i Kaltenbach-Thuring wymagają stężenia 95 – 96%, Stamicarbon  $\geq$  98,5%,

a Snamprogetti 99,5%. Granulowaie roztworu 95 – 96% zamiast 99,7% daje pewne – niewielkie zresztą – korzyści.

Procesy: Kaltenbach-Thuring, Toyo, Snamprogetti i Stamicarbon nie wymagają sprężonego powietrza do atomizacji stopu, co ma istotne zalety, jak zmniejszenie ilości pyłów w skrubkach, zapotrzebowanie energii i zużycia formaldehydu. Jednak zdaniem oponentów, odparowanie całej wody z nadawy o stężeniu 95 – 96% wymaga atomizacji. Dodatkowe koszty związane z atomizacją są uzasadnione korzyściami wynikającymi z możliwości stosowania nadawy o mniejszym stężeniu. Debata trwa.

Producenci podają, że mocznik granulowany różnymi metodami niewieżowymi ma podobną charakterystykę i spełnia wszystkie wymagania rynku międzynarodowego.

Problem ochrony środowiska jest we wszystkich procesach podobny, ponieważ przy projektowaniu uwzględnia się wymagania odbiorców. W instalacji do granulowania mocznika istnieją dwa źródła emisji do powietrza: pyły mocznika i amoniak. Wszyscy licencjodawcy oferują aparaturę, która pozwala na zmniejszenie emisji pyłów mocznika i amoniaku do poziomu poniżej międzynarodowych wymagań: usuwa się w niej 95% pyłów i część amoniaku. Jeżeli potrzebna jest dalsza redukcja amoniaku to można zainstalować dodatkowy układ do wymywania go kwasem.

Jeśli chodzi o udziały rynkowe, to pod koniec 1999 roku Hydro Fertilizer Technology posiadała zdolności produkcyjne w zakresie granulacji niewieżowej mocznika na poziomie 30920 t/d, TEC 4340 t/d, a Kaltenbach 3375 t/d. Hydro Fertilizer miała też najwięcej potwierdzonych zamówień.

W ostatnich latach pojawiło się duże zainteresowanie konwersją wytwórni mocznika z granulacją wieżową (prilling) na granulację niewieżową. Główną motywacją takiego działania jest różnica cen między granulkami a „perełkami” mocznika z prillingu. Dodatkowym bodźcem jest konieczność zwiększenia sprawności ekologicznej starych wież do granulacji ze stopu. Nakłady inwestycyjne potrzebne na konwersję są różne dla różnych fabryk i zależą głównie od lokalizacji wytwórni (jej zapleczka projektowego i budowlanego itp.), a także od wymagań ekologicznych (przy wysokich wymaganiach może być np. potrzebny układ wymywania amoniaku kwasem). (DR)

ASIAFAB. *Asia Fertilizer & Agronomic Bulletin*, Spring 2000, 258, nr 27, s. 36, 38 – 9

### Światowy rynek siarki: stan aktualny i kierunki rozwoju

**Zmiany w 1998 roku.** W 1998 roku światowa produkcja siarki we wszystkich postaciach wyniosła łącznie 62,4 mln ton, a zużycie – 60,3 mln ton (więcej niż w 1997 roku odpowiednio o 1,2 i 0,6 mln ton). Produkcja przekroczyła konsumpcję o 2 mln ton. Był to więc siódmy, kolejny rok zwykły.

Produkcja siarki elementarnej w 1998 roku nadal rośnie i osiągnęła 41,1 mln ton, mimo późniejszego

spadku wydobycia siarki kopalnianej, który wyniósł 3,5 mln ton. Produkcja pirytów także spadła, do 6,7 mln ton, głównie z powodu wzrostu zużycia siarki importowanej w Chinach, gdzie produkcja pirytów zmniejszyła się z 6,4 mln ton w 1996 r. do 5,2 mln ton w 1998 r. (w przeliczeniu na S). Światowa produkcja innych form siarki (głównie kwas siarkowy z hutnictwa) wzrosła do 14,5 mln ton, głównie wobec zaostrzenia wymagań dotyczących dopuszczalnej emisji siarki.

Od 1993 roku zapotrzebowanie na siarkę systematycznie rosło, ale w 1998 roku było ono nadal o ok. 3 mln ton mniejsze niż w szczytowym roku 1988. Bardzo podobny trend pojawił się w zużyciu nawozów fosforowych, które w 1998 roku wzrosło do 33,7 mln ton  $P_2O_5$ . Był to wprawdzie najwyższy poziom dekady (wstępne dane wskazują na niewielki spadek w 1999 r.), ale i tak znacznie niższy od rekordowego roku 1988 (37,8 mln ton).

Międzynarodowy handel siarką kopalnianą w 1998 roku wynosił nieco poniżej 18 mln ton, trochę więcej niż rok wcześniej.

Światowa produkcja kwasu siarkowego wyniosła 161,2 mln ton  $H_2SO_4$ , a zużycie 163,6 mln ton.

**Trendy w 1999 roku.** W sierpniu 2000 r. brakowało jeszcze pełnych danych za rok 1999, ale korzystając z ocen wstępnych pokazano ogólne trendy. I tak, produkcja siarki odzyskiwanej nadal szybko się zwiększała, przy czym główny udział miał w tym zasiarczony gaz ziemny, przede wszystkim w b. ZSRR, a także w zachodniej Kanadzie i na Środkowym Wschodzie. W skali globalnej odzysk siarki w rafineriach ropy naftowej jest jednak raczej niewielki, głównie dlatego, że różnica w cenie ropy naftowej zasiarczonej i niezasiarczonej jest w niektórych rejonach mała.

Produkcja siarki Frasca w Polsce zmniejszyła się do 1,1 mln ton, natomiast w kopalni Main Pass (USA) wzrosła do 1,63 mln ton (od 1,43 mln ton w 1997 roku). Produkcja pirytów wciąż malała, wstępne dane wskazują na dalszy spadek produkcji chińskiej o ok. 13%. Światową produkcję kwasu metalurgicznego szacuje się ok. 38 mln ton  $H_2SO_4$ , o 1 mln ton więcej niż w 1998 roku.

Jak już wspomniano, w 1999 roku nastąpił niewielki spadek zużycia nawozów fosforowych w porównaniu do roku poprzedniego. Jednak w tym samym okresie nienawozowe zapotrzebowanie na kwas siarkowy znacznie wzrosło.

Struktura handlu siarką kopalnianą, ukształtowana w 1998 roku pozostała w zasadzie bez zmian w 1999 roku, przy niewielkim wzroście eksportu kanadyjskiego do krajów azjatyckich o centralnie planowanej gospodarce (+0,9 mln ton) i dalszym spadku sprzedaży do Afryki (-0,5 mln ton), gdzie Rosja i Środkowy Wschód stały się dominującymi dostawcami. Szacuje się, że w 1999 roku światowa produkcja siarki kopalnianej przekroczyła zużycie o ok. 2,1 mln ton. Dane te są zgodne ze zmianą stanu zapasów u producentów, które wzrosły o 1,2 mln ton w b. Związku Radzieckim i 0,6 mln ton w Aberta; przypuszczalnie wzrosły one również w Iraku i Iranie. (DR)

*Sulphur 2000, nr 269, 19 – 25*

### **Bayer AG buduje największą w świecie instalację środka przeciwstarzeniowego do gumy w Brunsbüttel**

Znajdująca się w budowie instalacja o zdolności 15 tys. t/r środka przeciwstarzeniowego Vulkanox® HS (TMQ) zostanie zakończona prawdopodobnie o 2 – 3 miesiące wcześniej niż przewidywano, dzięki czemu pierwsze partie tego produktu znajdują się na rynku już w drugim kwartale 2001 r.

Trimetylodihydrochinolina (TMQ) jest po fenylendiaminach (PPD) drugim z kolei najważniejszym środkiem przeciwstarzeniowym dla przetwórstwa kauczuku. Podwojenie zdolności produkcyjnej PPD w Brunsbüttel w 1998 r. oraz budowa nowej instalacji TMQ w tym samym miejscu jest zapowiedzią zaangażowania się Bayera w produkcję chemikaliów do kauczuku. (MG)

*Bayer inf. (2000-0611)*

### **Rozwój produkcji $NF_3$**

Duże zapotrzebowanie na rynku półprzewodników stało się impulsem do ekspansji trójfluorku azotu, używanego przy produkcji półprzewodników i wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. BOC Edwards i południowo-afrykański producent tego fluorowanego związku Pelchem (oddział NECSA), tworzą spółkę j-v w celu produkcji  $NF_3$  w Pelindaba (Afryka Południowa). Instalacja zostanie uruchomiona w IV kwartale 2000 r. i będzie miała początkowo zdolność produkcyjną 250 t/r. Air Products & Chemicals planuje osiągnięcie do wiosny 2002 r. prawie 1300 t/r tego produktu w swoim zakładzie Hometown (Pa). W roku 1999 zakład ten został rozbudowany do 360 t/r. Mitsui Chemicals, poprzez swoją amerykańską filię Anderson Development, zwiększył zdolność produkcyjną  $NF_3$  do ok. 110 t/r w swoim zakładzie Adrian (Mich.) do końca I kw. 2001 r. Również Mitsui rozbuduje swój zakład w Shimonoseki (Japonia) w I kw. 2001 r. (MG)

*Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 16*

### **Dow Chemical buduje instalację tlenku propylenu i styrenu**

Instalacja ma być zbudowana do połowy 2004 r. w USA nad Zatoką Meksykańską. Będzie to pierwsza instalacja tej firmy, w której zastosuje się technologię współproduktu tlenek propylenu/styren na licencji rosyjskiej firmy chemicznej Niżnekamskneftechim. Instalacja ma mieć roczną zdolność produkcyjną 650 tys. t etylobenzenu, 250 tys. t tlenku propylenu i 575 tys. t styrenu. Obecnie Dow stosuje chlorohydrynową metodę wytwarzania tlenku propylenu. Według firmy, dysponowanie zarówno metodą chlorohydrynową jak i metodą tlenek propylenu – styren zapewni jej dodatkową elastyczność produkcyjną. Ponadto, Dow zamierza zbudować wytwórnię tlenku propylenu i styrenu w swoim planowanym kompleksie petrochemicznym w Tianjin (Chiny). (MG)

*Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 16*

# CHEMIK

## Treść Rocznika 2000

nr/str.

### Chemia i technologia organiczna

- Wpływ liofilizacji hydrofobowych powierzchni cząstek plastizolu poli(chloroku winylu) a stabilność jego wodnych dyspersji – *Edwin MAKAREWICZ* . . . . . 1/6
- Ocena wpływu żelowania na właściwości fizykochemiczne plastyfikowanego poli(chloroku winylu) – *Jolanta TOMASZEWSKA, Andrzej WASICKI, Stanisław ZAJCHOWSKI* . . . . . 2/42
- Synteza 2-metylopirazyny – *Jan PERKOWSKI, Jacek KLIMIEC* . . . . . 4/95
- Badania stabilności wodnych emulsji polimerów akrylanowych – *Joanna KOWALIK, Edwin MAKAREWICZ* . . . . . 5/119
- Ciecze jonowe – reaktywne rozpuszczalniki najnowszej generacji – *Janusz NOWICKI* . . . . . 8/223

### Chemia i technologia nieorganiczna

- Sposób otrzymywania kwasu fosforowego z zastosowaniem ozonu do procesu ekstrakcji – *Bronisław TREFLER* . . . . . 2/35
- Szkoło wodne jako spoiwo w odlewnictwie. Część I. Mechanizm działania i właściwości użytkowe – *Marta STECHMAN, Danuta RÓŻYCKA, Mariusz NOWAK, Barbara WILKOSZ, Andrzej BALIŃSKI* . . . . . 7/194
- Szkoło wodne jako spoiwo w odlewnictwie. Część II. Struktura – *Danuta RÓŻYCKA, Marta STECHMAN, Barbara WILKOSZ, Andrzej BALIŃSKI* . . . . . 8/125
- Sto lat historii powstania i rozwoju syntetycznego wytwarzania amoniaku. 1913 – 1973 – lata powszechnego wzrostu – *Józef HAJDUK, Marek HAJDUK* . . . . . 10/288
- Halogenosrebrówce materiały fotograficzne do holografii – *Adam ZALESKI, Piotr NOWAK, Janina WĘGLIŃSKA-FLIS, Czesław MORA, Leszek LATA CZ, Bogumił RAJKOWSKI, Pelagia SICIŃSKA* . . . . . 11/321
- Krzemionkowe mezoporowate sita molekularne – synteza i charakterystyka tekstur – *Julita MROWIEC-BIAŁOŃ, Marta KARGOL, Andrzej LACHOWSKI, Andrzej JASTRZĘBSKI* . . . . . 12/337

### Ekonomika, rozwój i organizacja przemysłu

- Perspektywy rozwoju tworzyw sztucznych w Polsce – *Paweł SZEWCZYK* . . . . . 1/3
- Węgiel – surowiec przyszłości i tworzywo dla badań naukowych – *Henryk ZIELIŃSKI* . . . . . 1/13
- Potencjał polskiego przemysłu nawozowego – *Miroslaw MALINOWSKI, Zbigniew SCHIMMPEL PENNIG* . . . . . 2/31
- Przemysł farb i lakierów w Polsce – *Edward ŚMIESZEK* . . . . . 2/38
- Przemysł chemiczny w Polsce. Stan obecny, perspektywy i oczekiwania wobec integracji z gospodarką Unii

- Europejskiej. Część I – *Zdzisław INGIELEWICZ* . . . . . 3/59
- Zapotrzebowanie rolnictwa polskiego na nawozy – *Mariusz FOTYMA* . . . . . 3/63
- Zintegrowany system procesów restrukturyzacji, rozwoju i utrzymania ruchu w przemyśle chemicznym – *Marek GARLIŃSKI, Marek HEYDA, Jerzy WIŚNIEWSKI* . . . . . 3/67
- Przemysł chemiczny w Polsce. Stan obecny, perspektywy i oczekiwania wobec integracji z gospodarką Unii Europejskiej. Część II – *Zdzisław INGIELEWICZ* . . . . . 4/87
- Polityka rolna Unii Europejskiej w latach 1993 – 1999 i 2000 – 2006. Wnioski dla przemysłu nawozowego – *Janusz ROWIŃSKI* . . . . . 5/115
- Reengineering – rewolucja czy ewolucja? Część I – *Henryk PROMNY, Aleksander CHOMIAKOW, Beata NIEROBA* . . . . . 7/191
- Reengineering – rewolucja czy ewolucja? Część II – *Henryk PROMNY, Aleksander CHOMIAKOW, Beata NIEROBA* . . . . . 8/220
- Chemia i przemysł chemiczny na przełomie wieków – *Edward GRZYWA, Jerzy POLACZEK* . . . . . 10/279
- Raport SITPChem. Stan i problemy przemysłu chemicznego w Polsce. Część I – . . . . . 11/307
- Raport SITPChem. Stan i problemy przemysłu chemicznego w Polsce. Część II – . . . . . 12/331

### Ochrona środowiska

- Odpowiedzialność i troska. Prośrodowiskowy program w przemyśle chemicznym . . . . . 1/16
- Energetyczne spalanie paliw jako potencjalne źródło emisji dioksyn i furanów – *Ryszard ŚCIGAŁA, Anna MAŚLANKA* . . . . . 4/91

### Różne

- Złoty Medal z Wyróżnieniem Brussels-Eureka'99 dla Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach . . . . . 1/19
- Certyfikat ISO 9001 dla Systemu Zarządzania Zakładów Chemicznych ROKITA SA w Brzegu Dolnym . . . . . 3/II okł.
- Profilaktyka narażenia na ołów – ogólne wiadomości niezbędne pracodawcy w przemyśle chemicznym – *Ryszard SZOZDA* . . . . . 5/124
- Czym jest globalizacja? – *Mieczysław FICEK* . . . . . 7/198
- Wielka operacja techniczna w FCh DWORY – *Marek RZEMPIEL* . . . . . 7/199
- Skuteczność środków promieniochronnych – *Joanna KURPIEWSKA* . . . . . 8/226
- Moje Stowarzyszenie. Dlaczego należę do SITPChem – *Jerzy KROPIWNIKI* . . . . . 10/292
- SITPChem – organizacja niepotrzebna nikomu – *Krzysztof KACZOROWSKI* . . . . . 10/293



Dlaczego odchodzą? – Grażyna KRÓL . . . . .	10/294
O przyszłość naszego Stowarzyszenia – Zdzisław KRUPA . . . . .	12/355
Szanowne Koleżanki i Koledzy – Zdzisław KRUPA, Józef TRZASKA . . . . .	12/356

### Bezpieczeństwo techniczne i ocena ryzyka

Nowe oblicze bezpieczeństwa w przemyśle procesowym – Adam S. MARKOWSKI . . . . .	6/144
Problemy bezpieczeństwa procesowego w krajowym przemyśle chemicznym na tle uregulowań Wspólnoty Europejskiej – Tadeusz TYMIŃSKI, Andrzej MILCZAREK . . . . .	6/151
Zarządzanie bezpieczeństwem – czy zarządzanie ryzykiem – Zygmunt Tomasz NICZYPORUK . . . . .	6/159
Bezpieczeństwo techniczne wg normy PN-N-18001 – Andrzej KOWALKOW . . . . .	6/165
Bezpieczny transport materiałów niebezpiecznych – Bolesław HANCYK . . . . .	6/169
Działania Zakładów Azotowych PUŁAWY SA podejmowane na rzecz poprawy stanu bezpieczeństwa – Andrzej BUZON . . . . .	6/177
Bezpieczeństwo procesowe w przemyśle chemicznym – Tadeusz PIOTROWSKI . . . . .	6/179
Bezpieczeństwo technologiczne i procesowe w FCh DWORY SA – Marek RZEMPIEL . . . . .	6/182

### Chemia w mijającym stuleciu ...

Wybrane osiągnięcia polskich chemików w chemii i technologii XX wieku – Iwo POLLO, Roman MIERZECKI . . . . .	9/243
O chemii w mijającym stuleciu ...	
Adam BIELAŃSKI . . . . .	9/253
Andrzej BARAŃSKI . . . . .	9/254
Henryk GÓRECKI . . . . .	9/254
Zbigniew JEDLIŃSKI . . . . .	9/257
Jacek KLIJEŃSKI . . . . .	9/261
Bogdan MARCINIEC . . . . .	9/262
Józef OBLÓJ . . . . .	9/263
Tadeusz PARYJCZAK . . . . .	9/265
Stefan ZIELIŃSKI . . . . .	9/267

### III Kongres Technologii Chemicznej

III Kongres Technologii Chemicznej „Technologia chemiczna na przełomie wieków”, Gliwice, 5 – 8 września 2000 r. . . . .	11/313
Uchwały III Kongresu Technologii Chemicznej . . . . .	11/314
Wstęp i omówienie referatów plenarnych III KTCh – Marian GROBELNY, Danuta RÓŻYCKA . . . . .	11/317
Omówienie referatów sekcyjnych, komunikatów ustnych i posterów III KTCh – Marian GROBELNY, Danuta RÓŻYCKA . . . . .	12/339

### Wywiady

Pragnieniem człowieka jest żyć i pracować bezpiecznie – wywiad z Markiem Pochwalskim, przewodniczącym Polskiej Grupy Bezpieczeństwa Chemicznego przy Polskiej Izbie Przemysłu Chemicznego – Anna CZUMAK-BIENIECKA . . . . .	6/173
---	-------

Krajowy lider w produkcji i przetwórstwie tworzyw sztucznych – wywiad z Dyrektorem ds. Produkcji i Techniki, Członkiem Zarządu Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach SA, mgr. inż. Ryszardem Świtalskim – Anna CZUMAK-BIENIECKA . . . . .	9/269
---	-------

### Konferencje, Wystawy, Spotkania

Spotkanie w Institute of Occupational Health University of Birmingham w październiku 1999 r. – Ryszard SZOZDA . . . . .	2/48
VII Ogólnopolskie Mikrosymposium Tematyczne „Kataliza w Ochronie Środowiska”. Poznań, 3 grudnia 1999 r. – Zenon SORBAK . . . . .	2/48
VII Symposium „Zagrożenia zdrowotne w środowisku pracy”. Wrocław, 4 – 6 listopada 1999 r. – Ryszard SZOZDA . . . . .	2/49
V Konferencja „Otrzymywanie, zastosowanie i ana- liza wodnych dyspersji i roztworów polimerów”. Szczyrk, 14 – 16 października 1999 r. – Eugeniusz T. KNYPL . . . . .	3/72
Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXL, Ankara, 5 – 10 września 1999 r. – Andrzej WYCIŚLIK . . . . .	4/101
Międzynarodowe Targi Ekologiczne POLEKO'99, Poznań, 23 – 26 listopada 1999 r. – Andrzej WYCIŚLIK . . . . .	4/102
VI Symposium Naukowo-Techniczne „CHEMIA 2000”. Puławy, 29 – 31 marca 2000 r. – Beata FAS . . . . .	5/133
Spotkanie plenarne ECTN (European Chemistry Thematic Network). Kraków, 4 – 7 maja 2000 r. – Janusz WÓJCIK . . . . .	8/230
Warsztaty krajów Europy Centralnej i Wschodniej na temat obowiązującej we Wspólnocie legislacji dotyczącej głównych elementów ryzyka powstawania wypadków. Warszawa, 29 – 30 czerwca 2000 r. – Hanna KILEN . . . . .	8/231
Konferencja prasowa przed III Kongresem Technologii Chemicznej. Gliwice, 5 lipca 2000 r. – Anna CZUMAK-BIENIECKA . . . . .	8/232
Wkład Polaków do rozwoju techniki w XX wieku. Muzeum Techniki, Warszawa, 5 czerwca 2000 r. – Jerzy JASIUK . . . . .	10/296
Konferencja Międzypaństwowa SITPChem „Stan i problemy przemysłu chemicznego w Polsce”. Warszawa, 4 października 2000 r. – Anna CZUMAK-BIENIECKA . . . . .	12/352

### Przemysł Chemiczny w Statystyce

Wielkości produkcji wyrobów w 1999 roku . . . . .	4/100
Wyniki produkcyjne i ekonomiczne krajowego przemysłu chemicznego w 1999 roku . . . . .	5/125
Obroty międzynarodowe chemikaliami w 1999 roku . . . . .	7/200
Wyniki przemysłu w trzech kwartałach 2000 roku . . . . .	12/360

### Z Żałobnej Karty

Profesor Janusz Anatol Indulski (1930 – 1999) – Ryszard SZOZDA . . . . .	1/20
Prof. zw. Jerzy Schroeder (1912 – 2000) – Henryk GÓRECKI . . . . .	8/228

## Spis Autorów Rocznika 2000

- BALIŃSKI** Andrzej . . . . . 7/194; 8/215  
**BARAŃSKI** Andrzej . . . . . 9/254  
**BIELAŃSKI** Adam . . . . . 9/253  
**BUZON** Andrzej . . . . . 6/177  
  
**CHOMIAKOW** Aleksander . . . . . 7/191; 8/220  
**CZUMAK-BIENIECKA** Anna . . . . . 6/173;  
 8/232; 9/269; 12/352  
  
**FAS** Beata . . . . . 5/133  
**FICEK** Mieczysław . . . . . 7/198  
**FOTYMA** Mariusz . . . . . 3/63  
  
**GARLIŃSKI** Marek . . . . . 3/67  
**GÓRECKI** Henryk . . . . . 8/228; 9/254  
**GROBELNY** Marian . . . . . 11/317; 12/339  
**GRZYWA** Edward . . . . . 10/279  
  
**HANCYK** Bolesław . . . . . 6/169  
**HAJDUK** Józef . . . . . 10/288  
**HAJDUK** Marek . . . . . 10/288  
**HEYDA** Marek . . . . . 3/67  
  
**INGIELEWICZ** Zdzisław . . . . . 3/59; 4/87  
  
**JARZĘBSKI** Andrzej . . . . . 12/337  
**JASIUK** Jerzy . . . . . 10/296  
**JEDLIŃSKI** Zbigniew . . . . . 9/257  
  
**KACZOROWSKI** Krzysztof . . . . . 10/293  
**KARGOL** Marta . . . . . 12/337  
**KIJEŃSKI** Jacek . . . . . 9/261  
**KILLEN** Hanna . . . . . 8/231  
**KLIMIEC** Jacek . . . . . 4/95  
**KNYPL** Eugeniusz T. . . . . 3/72  
**KOWALIK** Joanna . . . . . 5/119  
**KOWALKOW** Andrzej . . . . . 6/165  
**KROPIWNICKI** Jerzy . . . . . 10/292  
**KRÓL** Grażyna . . . . . 10/295  
**KRUPA** Zdzisław . . . . . 12/355, 356  
**KURPIEWSKA** Joanna . . . . . 8/226  
  
**LACHOWSKI** Andrzej . . . . . 12/337  
**LATACZ** Leszek . . . . . 11/325  
**MAKAREWICZ** Edwin . . . . . 1/6; 5/119  
  
**MALINOWSKI** Mirosław . . . . . 2/31  
**MARCINIEC** Bogdan . . . . . 9/262  
**MARKOWSKI** Adam S. . . . . 6/144  
**MAŚLANKA** Anna . . . . . 4/91  
  
**MIERZECKI** Roman . . . . . 9/243  
**MILCZAREK** Andrzej . . . . . 6/151  
**MROWIEC-BIAŁOŃ** Julita . . . . . 12/337  
  
**NORA** Czesław . . . . . 11/325  
**NICZYPORUK** Zygmunt Tomasz . . . . . 6/159  
**NIEROBA** Beata . . . . . 7/191; 8/220  
**NOWAK** Mariusz . . . . . 7/194  
**NOWAK** Piotr . . . . . 11/325  
**NOWICKI** Janusz . . . . . 8/223  
  
**OBŁÓJ** Józef . . . . . 9/263  
  
**PARYJCZAK** Tadeusz . . . . . 9/265  
**PERKOWSKI** Jan . . . . . 4/95  
**PIOTROWSKI** Tadeusz . . . . . 6/179  
**POLACZEK** Jerzy . . . . . 10/279  
**POLLO** Iwo . . . . . 9/243  
**PROMNY** Henryk . . . . . 7/191; 8/220  
  
**RAJKOWSKI** Bogumił . . . . . 11/321  
**ROWIŃSKI** Janusz . . . . . 5/115  
**RÓŻYCKA** Danuta . . . . . 7/194; 8/215; 11/317; 12/339  
  
**SCHIMMELPFENNIG** Zbigniew . . . . . 2/31  
**SICIŃSKA** Pelagia . . . . . 11/321  
**SORBAK** Zenon . . . . . 2/48  
**STECZMAN** Marta . . . . . 7/194; 8/215  
**SZEWczyk** Paweł . . . . . 1/3  
**SZOZDA** Ryszard . . . . . 1/20; 2/48, 49; 5/124  
  
**ŚCIGAŁA** Ryszard . . . . . 4/91  
**ŚMIESZEK** Edward . . . . . 2/38  
  
**TOMASZEWSKA** Jolanta . . . . . 2/42  
**TREFLER** Bronisław . . . . . 2/35  
**TRZASKA** Józef . . . . . 12/356  
**TYMIŃSKI** Tadeusz . . . . . 6/151  
  
**WĄSICKI** Andrzej . . . . . 2/42  
**WĘGLIŃSKA-FLIS** Janina . . . . . 11/325  
**WILKOSZ** Barbara . . . . . 7/194; 8/215  
**WIŚNIEWSKI** Jerzy . . . . . 3/67  
**WÓJCİK** Janusz . . . . . 8/230  
**WYCIŚLIK** Andrzej . . . . . 4/101, 102  
  
**ZAJCHOWSKI** Stanisław . . . . . 2/42  
**ZALESKI** Adam . . . . . 11/325  
**ZIELIŃSKI** Henryk . . . . . 1/3  
**ZIELIŃSKI** Stefan . . . . . 2/42; 9/267



### **Komitet Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk 1995 – 2000. Informator**

*Jankowska Teresa* – przygotowanie materiałów. Wyd. Komitet Chemii Analitycznej, Wydział III Nauk Matematycznych, Fizycznych i Chemicznych PAN, Warszawa 2000, s. 131.  
ISBN 83-910988-4-2

W niniejszym informatorze przedstawiono dane personalne aktualnych członków Komitetu Chemii Analitycznej PAN, składy osobowe Komisji i Komitetu Chemii Analitycznej PAN w latach 1955 – 2002 oraz wykaz komisji, podkomisji i sekcji działających w ramach Komisji i Komitetu. Podano też prace doktorskie i habilitacyjne o tematyce chemii analitycznej lub pokrewnej w latach 1995 – 1999 oraz tytuły profesorskie nadane w latach 1995 – 1999 uczynom działającym w dziedzinie chemii analitycznej i pokrewnej. Wyszczególniono znaczące wyróżnienia i nagrody za prace z dziedziny chemii analitycznej oraz wybrane spotkania naukowe organizowane przez Komitet Chemii Analitycznej w latach 1995 – 2000. Zamieszczono również pozycje podręcznikowe i monograficzne z chemii analitycznej i pokrewnych wydanych w latach 1995 – 1999. W informatorze podano także udział polskich chemików analityków w radach redakcyjnych czasopism międzynarodowych w latach 1995 – 2000 oraz najważniejsze osiągnięcia z chemii analitycznej uzyskane przez polskich naukowców w krajowych i zagranicznych laboratoriach. Dopelnieniem informacji zawartych w informatorze są wykazy instytucji prowadzących i organizujących badania międzylaboratoryjne oraz instytucji krajowych, które wyprodukowały certyfikowane materiały odniesienia i materiały odniesienia. Przedstawiony w informatorze zestaw informacji umożliwi dokonanie szerszej oceny zarówno osiągnięć, jak i niedostatków w obszarze chemii analitycznej w Polsce.

### **Stan środowiska w Polsce. Raport Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska**

Praca zbiorowa pod kierunkiem *Kamieńskiego Z.*, Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. Edytor SA, Warszawa 1998, s. 174.  
ISBN 83-7217-059-2

Obowiązek sukcesywnego i rzetelnego informowania opinii publicznej o stanie środowiska oraz rolę strażnika przestrzegania prawa w zakresie ochrony środowiska Sejm Rzeczypospolitej Polskiej powierzył Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska. Dokonywanie kompleksowych ocen stanu środowiska obszaru wielkości naszego kraju jest sprawą trudną i złożoną. Zebrane dane ilustrujące pogłębioną analizę stanu środowiska, przyczyn zachodzących w nim zmian oraz źródeł zagrożeń przedstawiono w pięciu rozdziałach:

1. Środowisko przyrodnicze i gospodarka Polski
2. Działalność człowieka w środowisku

3. Jakość podstawowych elementów środowiska
4. Przegląd wybranych problemów
5. Podsumowanie.

W rozdziale pierwszym zawarto podstawowe informacje o środowisku geograficznym Polski, jej położeniu, klimacie, warunkach demograficznych i gospodarce. Rozdział drugi opisuje najważniejsze rodzaje działalności w Polsce, które oddziałują na zmiany stanu środowiska. Dotyczy to szczególnie eksploatacji zasobów kopalin i surowców (zasoby nieodnawialne) oraz wykorzystania tzw. zasobów odnawialnych (powietrze, woda, powierzchnia ziemi). Elementy te analizowano zarówno w aspekcie prowadzonej działalności gospodarczej (wydobywanie i przetwórstwo kopalin, pobór wody, itp.), jak też zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska (emisje do atmosfery, zrzut ścieków, składowanie odpadów). W rozdziale trzecim przedstawiono wyniki badań i obserwacji podstawowych parametrów jakości środowiska w odniesieniu do powietrza, wód (powierzchniowych, podziemnych, morskich), gleb oraz zasobów przyrody (świat roślin, zwierząt, parki narodowe, rezerваты itp.), a także oddzielnie zasobów leśnych. Scharakteryzowano również rodzaje uciążliwości obejmujące oddziaływania hałasu, promieniowania jonizującego i niejonizującego. Każdą część tego rozdziału zakończono wnioskami, odnosząc mierzone parametry, jeżeli to tylko było możliwe do określonych prawem standardów i wymagań. W rozdziale czwartym dokonano przeglądu niektórych zagrożeń środowiska, których zasięg występowania, natężenie lub kumulacja wykracza poza granice Polski. Dotyczy to między innymi zmian klimatu, niedoborów w warstwie ozonowej, zagrożeń środowiska miejskiego, zakwaszenia środowiska, eutrofizacji wód śródlądowych, zasolenia wód i zagrożeń środowiska wiejskiego.

Materiał przedstawiony w raporcie przygotowano starannie, a liczne zestawienia tabelaryczne, mapy, wykresy i diagramy umożliwiają lepsze zrozumienie przedstawionych danych, zapewniając ich czytelność i przejrzystość. Raport ten jest skierowany do przedstawicieli władz centralnych, regionalnych i samorządowych, a także naukowców, nauczycieli i dziennikarzy zajmujących się zagadnieniami ochrony środowiska. Mogą z niego korzystać również studenci wydziałów ochrony środowiska, chemii, biologii i innych kierunków uniwersytetów i politechnik, posiadających specjalizację w zakresie inżynierii środowiska, ekologii lub zagospodarowania odpadów. Może być pomocny także uczniom szkół średnich i policealnych oraz innym osobom zainteresowanym szeroko rozumianą ochroną środowiska w Polsce.

Dr inż. *Andrzej Wyciślik*  
Politechnika Śląska

## Komary uodpornione na insektycydy stają się mniej groźne

Moskity przenoszące filariazę, tropikalną chorobę pasożytniczą, która powoduje zapalenie układu limfaticznego, stają się prawdopodobnie mniej groźne gdy uodpornią się na insektycydy. To niespodziewane odkrycie może mieć daleko idące konsekwencje w leczeniu chorób u nosiciela od urodzenia. Już wcześniej wykazano, że odporność na insektycydy u tych komarów jest spowodowana zwiększonym wydzielaniem pewnych esteraz w jelitach i gruczołach ślinowych moskita wśród innych organów, co zmienia potencjał redoks komórek w tych miejscach. Zespół badawczy z Cardiff University wykazał, że im wyższe stężenie esterazy, tym mniejszy poziom RNA pasożyta nitkowca. Pasożyty przyjmowane przez moskity w czasie posilania się krwią zainfekowanych ludzi muszą się najpierw zetknąć z jelitami i gruczołami ślinowymi moskita zanim zdąży on zainfekować inną osobę. Uzyskane wyniki wskazują, że wzrost aktywności esterazy może wpływać na rozwój larwy nitkowca. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 44, 33

## Rola kwasu pirogronowego w chemii prebiotycznej

W wyniku badań prowadzonych w ciśnieniowym reaktorze zaprojektowanym do symulacji warunków panujących w otworach termicznych skorupy ziemskiej, głęboko pod powierzchnią oceanu, zespół geochemików i biochemików z Carnegie Institution of Washington (DC) wysunął koncepcję zaskakującego chemizmu. Eksperyment mający na celu wyjaśnienie w jaki sposób siarczki metali przejściowych katalizują syntezę prostych kwasów organicznych, doprowadził do nieoczekiwanego produktu: bardzo małych ilości kwasu pirogronowego [Science 2000, 289, 1337].

Kwas pirogronowy,  $\text{CH}_3\text{COCOOH}$ , jest jedną z najbardziej nieuchwytnych molekuł, jaka według propozycji niektórych teoretyków byłaby niezbędna do powstania życia w wysokociśnieniowych otworach hydrotermalnych. Jako energetyczna i stosunkowo nietrwała molekula, funkcjonuje on dziś w żywych komórkach jako punkt wyjściowy ważnego, dostarczającego energii metabolizmu, znanego pod nazwą „cykl kwasu trikarboksylowego”. Jest on też ważnym półproduktem w syntezie niektórych aminokwasów i cukrów.

Zdaniem Güntera Wächtershäusera, jednego z głównych zwolenników hydrotermalnego pochodzenia życia, wykazanie, że molekula ta mogłaby się tworzyć w otworach hydrotermalnych w sposób całkowicie niebiologiczny, jest kluczowym argumentem przemawiającym za tym, że życie powstawało najpierw

w takim właśnie środowisku, przy współdziałaniu katalizatorów utworzonych z siarki, żelaza i być może innych metali przejściowych. Nowe odkrycie wypełnia krytyczną lukę w eksperymentalnym obrazie świata „żelazo – siarka” i pokazuje wszystkie kolejne etapy konwersji monotlenku węgla do peptydów.

Ewolucja chemiczna prowadząca do początków życia na Ziemi wymagałaby prostych molekuł podobnych do DNA, molekuł podobnych do protein i kompaktowych pakietów energetycznych, które mogłyby być wykorzystywane przez różnych konsumentów energii.

Praca chemików z Carnegie stanowi fragment badań nad zdolnością siarczków metali przejściowych do katalizowania reakcji wbudowywania węgla, będących podstawą teorii o pochodzeniu życia w otworach hydrotermalnych. Monosiarczek żelaza ma szczególną skłonność do reagowania w obecności organicznych tioli i płynów o dużej zawartości monotlenku węgla, z wytworzeniem rozpuszczalnych faz metaloorganicznych o właściwościach katalitycznych. Ponieważ klaster „siarka – żelazo” mają duże znaczenie w biologicznych układach konwersji energii, odkrycie niebiologicznej drogi zapoczątkowującej zestaw takich klastrow jest z chemicznego punktu widzenia interesujące samo w sobie. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 35, 5

## Ograniczyć globalne ocieplenie przez zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza

Zdaniem naukowców z NASA Goddard Institute for Space Studies (New York City), globalne ocieplenie można by zmniejszyć obniżając zanieczyszczenie powietrza, zwłaszcza troposferycznym ozonem, metanem i cząstkami sadzy. Scenariusze, które przewidują szybki wzrost emisji  $\text{CO}_2$  i innych gazów cieplarnianych i wynikających stąd nieuniknionych wzrostów temperatury globalnej, mogą stworzyć wrażenie, że powstrzymanie globalnego ocieplenia jest niemal beznadziejne. Naukowcy uważają jednak, że w praktyce jest to możliwe w większym stopniu, aniżeli się to niekiedy sądzi. Ich nowe badania prowadzą do wniosku, że nie  $\text{CO}_2$ , lecz gazy cieplarniane takie jak metan, ozon troposferyczny i chlorofluorowęglowodory są głównie odpowiedzialne za globalne ocieplenie obserwowane od roku 1975. CFC zostały już zakazane i uszczuplenie innych gazów cieplarnianych powinno zahamować globalne ocieplenie w ciągu najbliższych 50 lat. Taka strategia pozwoli zyskać na czasie dla opracowania alternatywnych źródeł energii w stosunku do paliw kopalnych, które są głównym źródłem emisji  $\text{CO}_2$ . (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 34, 39