

CHEMIK

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

ROK LIV

LUTY 2001

Nr 2

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 KROPIWNICKI, 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 artykuły 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.

Nowy Program Komisji Europejskiej i CEFIC
mający na celu przygotowanie federacji przemysłu
chemicznego krajów Europy Centralnej i Wschodniej
do członkostwa w Unii Europejskiej II okł.

**KRZYSZTOF BARBUSIŃSKI – Oczyszczanie ścieków
przemysłowych metodami katalitycznymi
z wykorzystaniem nadtlenu wodoru 31**

**ELŻBIETA BIAŁOWAŚ, MAREK LUKOSEK,
WIESŁAW HRECZUCH – Właściwości modelowych
roztworów oksyetylatów estrów metylowych
kwasów z oleju rzepakowego 36**

**MARTA PABISIAK, ADAM DUDZICZ –
Czy można porównywać zatrudnienie w różnych
jednostkach gospodarczych? 42**

KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

**Nadzwyczajne Ogólne Zgromadzenie
Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego.
Warszawa, 28 listopada 2000 r. 44**

**Sprawozdanie Zarządu z działalności
Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego
w latach 1988 – 2000 (obszerne wyjątki) 46**

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE 49

ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE 50

NOWINY TECHNOLOGICZNE 51

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ 54

ZE ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI 55

Reklama w miesięczniku CHEMIK

1 strona A4, czarno-biała kosztuje:

na IV okł – 2000,00 zł; na II okł. – 1800,00 zł; na III okł. – 1600,00 zł
wewnątrz numeru – 1200,00 zł

Każdy dodatkowy kolor zwiększa cenę o 30%

Do podanych kwot doliczany jest podatek VAT – 22%

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,

Zapowiadane w poprzednim wydaniu (Chemik 1/2001) obszernie omówienie Nadzwyczajnego Ogólnego Zgromadzenia Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego publikujemy na str. 44 wraz z obszernymi wyjątkami Sprawozdania Zarządu z działalności PIPCh z ostatnich lat.

Pan Andrzej Krześlak z IChP – Krajowy Koordynator Projektu CHEMLEG – informuje o nowych programach Komisji Europejskiej i CEFIC (Projektach CHEMLEG i CHEMFED) mających służyć przygotowaniu federacji przemysłu chemicznego krajów Europy Centralnej i Wschodniej do członkostwa w Unii Europejskiej (na wewnętrznych stronach okładek).

Oczyszczanie niektórych rodzajów ścieków przemysłowych stwarza trudne problemy techniczne i technologiczne. **Pan Krzysztof Barbusiński** z Politechniki Śląskiej przedstawia zagadnienia degradacji zanieczyszczeń metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru (s. 31)

Pani Elżbieta Białowas, **pan Marek Lukosek** z Politechniki Poznańskiej i **pan Wiesław Hreczuch** z ICSO „Błachownia” proponują stosowanie oksyetylatów estrów metylowych kwasów z oleju rzepakowego jako zamienników znanych surfaktantów (s. 36).

Jak określić liczbę pracowników niezbędnych do realizacji poszczególnych funkcji w firmie? – to rozważania **pani Marty Pabisiak** i **pana Adama Dudzicza** z Zakładu Ekonomiki i Organizacji Przedsiębiorstwa IEPCh w Gliwicach (s. 42).

W stałych działach m.in. informacje przemysłowe, np. o sytuacji na rynku kwasu siarkowego w USA, i naukowe, np. o żywianych bakteriami sprzed 250 milionów lat...

Zapraszamy do lektury niniejszego wydania Chemika.

Redakcja

STRESZCZENIA

Barbusiński K.: OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH METODAMI KATALITYCZNYMI Z WYKORZYSTANIEM NADTLENU WODORU

Chemik 2001, 54, nr 2, s. 31

Przedstawiono zagadnienia degradacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem zarówno samego H_2O_2 , jak i zaawansowanych metod utleniania na bazie nadtlenu wodoru, stosujących UV/H_2O_2 , a także reakcję Fentona. Zaprezentowano również wyniki badań własnych autora dotyczące wykorzystania reakcji Fentona do oczyszczania kilku rodzajów rzeczywistych ścieków przemysłowych.

Białowas E., Lukosek M., Hreczuch W.: WŁAŚCIWOŚCI MODELOWYCH ROZTWORÓW OKSYETYLATÓW ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW Z OLEJU RZEPAKOWEGO

Chemik 2001, 54, nr 2, s. 36

Scharakteryzowano oksyetylaty estrów metylowych kwasów z oleju rzepakowego jako nową grupę surfaktantów oferowanych na rynku detergentów. Przedstawiono ocenę ich podstawowych właściwości fizykochemicznych oraz badano zgodność w roztworach z innymi składnikami. Prezentowane wyniki wykazują, że omawiane oksyetylaty posiadają typowe cechy niejonowych środków powierzchniowo czynnych i można je z powodzeniem stosować jako zamienniki znanych surfaktantów.

Pabisiak M., Dudzicz A.: CZY MOŻNA PORÓWNYWAĆ ZATRUDNIENIE W RÓŻNYCH JEDNOSTKACH GOSPODARCZYCH?

Chemik 2001, 54, nr 2, s. 42

W Zakładzie Ekonomiki i Organizacji Przedsiębiorstwa Instytutu Ekonomiki Przemysłu Chemicznego podjęto badania nad stanem i strukturą zatrudnienia w przedsiębiorstwach chemicznych. Celem badań jest porównanie stanu aktualnego zatrudnienia w poszczególnych obszarach funkcjonowania wybranej grupy przedsiębiorstw oraz prowadzenie bieżącego monitoringu wprowadzanych zmian.

CONTENTS

Barbusiński K.: INDUSTRIAL WASTE WATERS TREATMENT BY CATALYTIC METHODS USING HYDROGEN PEROXIDE

Chemik 2001, 54, no. 2, p. 31

Problems of pollution degradation with using basically nothing but hydrogen peroxide, or advanced H_2O_2 based oxidation methods, such as UV/H_2O_2 or the Fenton reaction are presented. The author's own findings concerning the employment of the Fenton reaction to purify several kinds of the actual industrial wastes are shown.

Białowas E., Lukosek M., Hreczuch W.: PROPERTIES OF OXYETHYLATED RAPESEED OIL ACID METHYL ESTERS

Chemik 2001, 54, nr 2, p. 36

The title esters are presented as a new group of surfactants offered on the detergent market. Their basic physico-chemical properties and compatibility in model solutions with other ingredients are investigated. It is shown that the ethoxylates discussed exhibit typical properties of nonionic surface active agents and can be successfully applied as equivalents to the other well known surfactants.

Pabisiak M., Dudzicz A.: IS IT REASONABLE TO MAKE COMPARISONS IN DIFFERENT ECONOMIC UNITS?

Chemik 2001, 54, no. 2, p. 42

At the Institute for the Economics of the Chemical Industry's Department of Business Economics and Organization, studies on the state and structure of employment in chemical companies are undertaken. The studies are targeted at the comparison of the current state of employment in different operating areas of selected groups of companies, and at current monitoring of the changes under introduction.

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

Uprzejmie prosimy o podanie
liczby zamawianych egzemplarzy,
okresu prenumeraty oraz własnego adresu.

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

Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru

Dr inż. Krzysztof BARBUSIŃSKI
Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków

Wstęp

Oczyszczanie wielu rodzajów ścieków przemysłowych stwarza poważne problemy natury technicznej i technologicznej. Wynika to stąd, że ścieki przemysłowe charakteryzują się z reguły niejednorodnym składem, wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych i obecnością specyficznych substancji, często o charakterze toksycznym. W wielu przypadkach, jak np. w przemyśle chemicznym, duże wahania ilości i jakości tych ścieków wynikają ze zmienności produkcji spowodowanej aktualnym, często krótkoterminowym zapotrzebowaniem rynkowym na określony produkt. Ze względu na ogólnotoksyczny oraz muta- i kancerogenny charakter sporej ilości związków organicznych wprowadzanych do środowiska ze ściekami przemysłowymi, a także z uwagi na niską biodegradowalność wielu z tych związków (np. tzw. „twarde” detergenty, pestycydy, polichlorowane bifenyly czy też WWA), wynikające stąd zagrożenia są bardzo poważne.

Ponieważ charakter i skład ścieków przemysłowych jest bardzo różnicowany, do usuwania z nich zanieczyszczeń stosuje się wiele sposobów opartych na metodach fizykochemicznych, chemicznych i biologicznych. W wielu przypadkach dla uzyskania wymaganych efektów końcowych konieczne jest zastosowanie kilku metod łącznie. Metody biologiczne sprawdzają się np. przy ściekach z przemysłu spożywczego. W przypadku innych rodzajów ścieków, jak np. z przemysłu chemicznego, metody biologiczne dają stosunkowo niskie efekty oczyszczania i najczęściej muszą być połączone z metodami fizykochemicznymi. Dodatkowym problemem jest ujemny wpływ wielu zanieczyszczeń zawartych w ściekach przemysłowych na stan fizjologiczny mikroorganizmów.

Metody takie jak np. powszechnie stosowana koagulacja, chemiczne strącanie czy w uzasadnionych przypadkach – sorpcja, również dosyć często dają zadowalający stopień oczyszczenia. Metody te nie powodują jednak rozkładu poszczególnych zanieczyszczeń zawartych w ściekach, a jedynie ich przeniesienie z fazy ciekłej (ścieki) do innej np. osadu, co nie rozwiązuje całościowo problemu. Ponadto, istnieją takie rodzaje ścieków, do których oczyszczania przydatność wymienionych metod jest niewielka.

Obecnie w coraz większym stopniu do degradacji zanieczyszczeń toksycznych lub trudno rozkładalnych, zawartych w ściekach przemysłowych, wykorzystuje się metody chemicznego utleniania. Wśród wielu stosowanych w praktyce utleniaczy, jak np. chlor i jego związki, nadmanganian potasu, ozon oraz

nadtlenek wodoru, tylko ten ostatni nie tworzy z utlenianymi związkami szkodliwych produktów ubocznych, a podczas jego rozkładu powstaje tylko tlen i woda. Dlatego nadtlenek wodoru określa się często mianem utleniacza ekologicznego. Na świecie obserwuje się coraz większe zużycie H_2O_2 do oczyszczania ścieków i usuwania substancji toksycznych. Przykładowo, w USA największy wzrost zużycia (10% rocznie) nadtlenku wodoru związany jest z ochroną środowiska [1]. Natomiast w Polsce nadtlenek wodoru jest jeszcze reagentem mało docenianym w technikach ochrony środowiska.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono zagadnienia degradacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem samego H_2O_2 , jak i zaawansowanych metod utleniania na bazie nadtlenku wodoru, stosujących UV/H_2O_2 , ozon/ H_2O_2 a także reakcję *Fentona*. Zaprezentowano również wyniki badań własnych autora, dotyczące wykorzystania reakcji *Fentona* do oczyszczania kilku rodzajów rzeczywistych ścieków przemysłowych.

Zastosowanie nadtlenku wodoru

Nadtlenek wodoru znajduje zastosowanie w degradacji ścieków cyjanoalkalicznych, utlenianiu siarczków w ściekach komunalnych, utlenianiu nieorganicznych związków azotu czy też unieszkodliwianiu ścieków zawierających tiosiarczany. Z pomocą nadtlenku wodoru można eliminować chrom ze ścieków poprzez redukcję jonów Cr^{6+} do Cr^{3+} i wytrącenie tych ostatnich w formie nierozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku chromu. Zastosowanie H_2O_2 w charakterze reduktora jest o tyle uzasadnione, że klasyczne reduktory, takie jak siarczyny czy pirosiarczyny stwarzają problemy natury technologicznej objawiające się znaczną ilością osadów, pozostałością substancji redukujących, które mogą niekorzystnie wpływać na pracę osadu czynnego, wzmożoną korozję materiałów konstrukcyjnych instalacji oraz występowaniem odorów [2].

Nadtlenek wodoru jest też wykorzystywany w utlenianiu fenoli, aldehydów, toluenu czy aniliny. H_2O_2 bez trudu utlenia szereg złożonych organicznych związków azotu do mniej toksycznych oraz mniej lotnych i złowonnych produktów (tab. 1). Reakcje te przebiegają z dużą prędkością przy odczynie alkalicznym i w podwyższonych temperaturach [3]. Organiczne związki siarki, takie jak merkaptany (tioalkohole) powszechnie występujące w ściekach z produkcji chemicznej, rafinacji ropy naftowej i przemysłu papierniczego są szczególnie uciążliwe ze względu na ich nieprzyjem-

* Referat na ten temat Autor wygłaszał na Konferencji „Postęp techniczny w dziedzinie oczyszczania ścieków”, Katowice 1999.

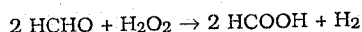
ny zapach. W warunkach alkalicznych H_2O_2 reaguje z merkaptanami tworząc dwusiarczki, gromadzące się jako nierozpuszczalna warstwa olejowa, którą można następnie usunąć. Alternatywnie, dwusiarczki mogą dalej reagować z H_2O_2 , wspomaganym katalizatorami, do kwasów sulfonowych.

Tablica 1

Utlenianie złożonych organicznych związków azotu do produktów mniej toksycznych [3]

Przed utlenianiem z H_2O_2	Po utlenianiu z H_2O_2
Aminy pierwszorzędowe (RNH_2)	Mieszanina hydroksyloamin ($RNHOH$), związków nitrozowych (RNO) oraz nitrozwiązków
Aminy drugorzędowe	Hydroksyloaminy
Aminy trzeciorzędowe	Aminołenki
Nitryle	Amidy
Cyjanohydryny (hydroksynitryle)	Hydroksyamidy

Nadtlenek wodoru utlenia również łatwo organiczne siarczki do sulfotlenków w temperaturze otoczenia. W wyższych temperaturach i przy nadmiarze H_2O_2 , sulfotlenki mogą dalej być utleniane do sulfonów. Większość z tych reakcji może być katalizowana silnymi kwasami dla zwiększenia szybkości reakcji. Aldehydy mogą być utleniane do odpowiednich kwasów. Poniżej przedstawiono reakcję utleniania formaldehydu do kwasu mrówkowego, która przebiega stosunkowo szybko przy odczynie alkalicznym [3]:



Nadtlenek wodoru może zwiększać skuteczność pracy biologicznych oczyszczalni ścieków. Istotne jest tutaj utlenianie siarkowodoru i siarczków powstających w ściekach przy ich niedostatecznym natlenieniu. Pewna ilość H_2O_2 może też aktywizować działalność bakterii tlenowych, a wzrost zawartości tlenu poprawiać natlenienie w komorach osadu czynnego oraz intensyfikować procesy nityfikacji. Dozowanie H_2O_2 do układu technologicznego w okresach dopływu nadmiernych ładunków zanieczyszczeń zabezpiecza oczyszczalnię przed przeciążeniem i wynikającymi stąd problemami eksploatacyjnymi.

Zaawansowane metody utleniania z wykorzystaniem H_2O_2

Efektywne oczyszczanie ścieków z użyciem nadtlenku wodoru wymaga często aktywowania jonami Fe^{2+} (reakcja *Fentona*), promieniowaniem UV lub ozonem. Celem tych nowoczesnych procesów utleniania (AOPs advanced oxidation processes) jest wygenerowanie i wykorzystanie ogromnego potencjału utleniającego rodników hydroksylowych (OH^\cdot), należących do najbardziej reaktywnych czynników utleniających znanych w przyrodzie.

Sposoby generowania rodników OH^\cdot można w uproszczeniu podzielić na 3 grupy [4, 5]. Do pierwszej należą procesy chemiczne zachodzące w układzie jednofazowym, bez stosowania promieniowania. Wytwarzanie rodników zachodzi pod wpływem wspólnego działania ozonu i nadtlenku wodoru (O_3/H_2O_2), ozonu

w środowisku alkalicznym (O_3/OH^\cdot) albo mieszaniny H_2O_2 i jonów Fe^{2+} . Druga grupa obejmuje procesy w układzie jednofazowym, wykorzystujące promieniowanie UV. Należą tu wymienione wyżej procesy, wspomagane tym promieniowaniem: ($O_3/H_2O_2/UV$), ($H_2O_2/Fe(II \text{ i } III)/UV$) oraz dodatkowo działanie H_2O_2 i promieniowania UV (H_2O_2/UV) jak również ozonu i UV (O_3/UV). Do trzeciej grupy należą procesy fotokatalityczne zachodzące w układzie dwufazowym z udziałem półprzewodnika, najczęściej TiO_2 i promieniowania UV (TiO_2/UV).

Przy długości fali poniżej 400 nm, światło UV reaguje z H_2O_2 tworząc rodniki hydroksylowe. Ponadto promieniowanie UV aktywuje wiele cząstek organicznych powodując, że są one bardziej podatne na rozkład przez nadtlenek wodoru. System H_2O_2/UV jest bardzo efektywny gdyż z każdej cząsteczki H_2O_2 powstają wówczas dwa rodniki OH^\cdot w przeciwieństwie do np. reakcji *Fentona*, w której z 1 cząsteczki H_2O_2 powstaje tylko jeden rodnik.

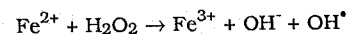
H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV

Ścieki zawierające trudnorozkładalne związki organiczne mogą być niekiedy utleniane samym nadtlenkiem wodoru, jednakże lepsze efekty przy niższych nakładach finansowych można uzyskać przy połączeniu H_2O_2 i ozonu (*Peroxone*) lub $H_2O_2 + UV$. Metoda *Peroxone* niszczy kwas octowy, propionowy, bursztynowy, usuwa związki zapachowe oraz substancje ropopochodne w wodach podziemnych. Połączenie nadtlenku wodoru z promieniami UV pozwala utlenić między innymi trudnorozkładalny fluoranten (z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych), nitrofenole, 2-chlorofenol, atrazynę oraz trichloroetylen [6].

Zastosowanie metody H_2O_2/UV (254 nm) powodowało rozkład barwników dwuazowych: czerwieni kwaśnej 1 oraz czerni reaktywnej 5. Przy stężeniu tych barwników 40 mg/dm^3 czas ich rozkładu wynosił odpowiednio 25 i 15 minut przy stężeniu $0,3 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. W tych warunkach następował również rozkład żółcieni kwaśnej 23, jednak w nieco dłuższym czasie. Przy zastosowaniu metody H_2O_2/UV (254 nm) łatwo ulegały utlenieniu również chlorowane pestycydy - kaptan, chlordan i pentachloronitrobenzen. Bardzo efektywna w usuwaniu herbicydów triazynowych (symazyny i atrazyny) okazała się także metoda O_3/H_2O_2 [5].

Proces *Fentona*

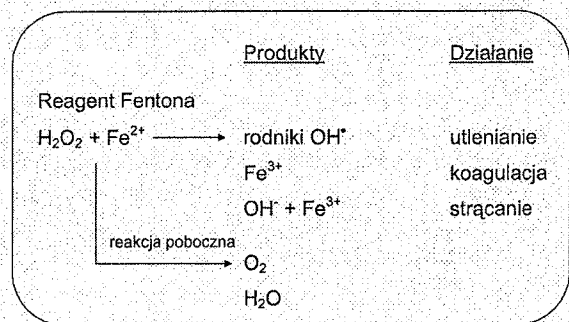
W reakcji *Fentona* rodniki hydroksylowe powstają w wyniku katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru jonami Fe^{2+} . Przebieg reakcji *Fentona* można w sposób ogólny przedstawić równaniem:



Powstałe rodniki wchodzą w reakcję niemal ze wszystkimi zanieczyszczeniami, przy czym ich potencjał utleniający jest bardzo wysoki. W rzeczywistości przebieg procesów związanych z katalitycznym rozkładem nadtlenku wodoru przy udziale jonów Fe^{2+} jest

znacznie bardziej złożony niż przedstawia to powyższe równanie. Prawdopodobnie zachodzi tu również bezpośrednie utlenianie nadtlenkiem wodoru, utlenianie rodnikami generowanymi poza powyższym mechanizmem oraz utlenianie rodnikami halogenkowymi powstającymi w reakcji rodników OH^\cdot z większością jonów halogenkowych (Cl^- , Br^-). Niewątpliwą zaletą reakcji *Fentona* jest to, że poza procesami utleniania zachodzi równocześnie koagulacja zanieczyszczeń. Produktami końcowymi katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru w reakcji *Fentona* jest bowiem woda, tlen i wodorotlenek żelaza(III) [7]. Na rysunku 1 zaprezentowano ogólny mechanizm reakcji *Fentona*.

Efekty degradacji zanieczyszczeń za pomocą reakcji *Fentona* zależą przede wszystkim od dawki H_2O_2 , stosunku $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (udział jonów żelaza) oraz odczynu [7, 8, 9]. Bardzo ważny jest również rodzaj utlenianej substancji. Wzrost dawki nadtlenku wodoru powoduje zwiększenie efektów procesu utleniania zanieczyszczeń. Wymagane dawki są bardzo różne w zależności od rodzaju zanieczyszczeń oraz zakładanego stopnia ich degradacji. Jednak przy zbyt wysokiej dawce nadtlenku wodoru w stosunku do utlenianego substratu, H_2O_2 może stać się czynnikiem powodującym wiązanie rodników OH^\cdot [8].



Rys 1. Mechanizm reakcji *Fentona* (wg [10])

Bardzo ważny jest udział jonów Fe^{2+} . Ogólnie uważa się, że wzrost udziału jonów Fe^{2+} powyżej 50% w stosunku do H_2O_2 jest niewskazany, gdyż nie polepsza efektów procesu [6]. Należy również pamiętać, że nadmiar jonów żelaza(II) może też pełnić rolę tzw. wymiatacza rodników reagując z powstającymi rodnikami OH^\cdot .

Ponieważ reakcja *Fentona* przebiega w niskim zakresie odczynu, dlatego w praktyce wymagana jest końcowa neutralizacja ścieków. Korekta odczynu za pomocą wapna powoduje odbarwienie ścieków i powstanie dobrze sedymentującego osadu. Zaobserwowano, że zabieg ten dodatkowo polepsza efekty oczyszczania, wyrażone wskaźnikiem ChZT.

Wykorzystanie procesu *Fentona*

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że odczynnik *Fentona* jest jedną z najskuteczniejszych kompozycji opartych na nadtlenku wodoru, spośród używanych do destrukcji organicznych zanieczyszczeń ściekowych. Wiele rodzajów ścieków prze-

mysłowych przy ustaleniu optymalnych warunków można oczyszczać odczynnikiem *Fentona* z ponad 90% wydajnością w odniesieniu do ChZT, BZT i węgla organicznego. Odczynnik *Fentona* posiada zdolność utleniania większości nawet bardzo złożonych i opornych na rozkład związków organicznych. Utlenieniu ulegają m.in. fenole, ketony, alkohole, benzen, nitrobenzen, perchloroetylen, toluen, *p*-toluol, anilina, *p*-nitrofenol, związki humusowe [2, 6].

Badania dotyczące utleniania *o*-toluidyny, żywicy mocznikowej i żywicy melaminowej (zawartych w ściekach) odczynnikiem *Fentona* wykazały możliwość ich degradacji odpowiednio w 60%, 84% i 84%. Z amin aromatycznych najszybciej poddają się utlenieniu *p*-metoksyanilina i anilina (70 – 80% usunięcia BZT). W 75% rozkładają się etery i ketony. Natomiast barwniki zanieczyszczające ścieki z przemysłu tekstylnego można rozłożyć z wydajnością 95% i większą [2]. Odczynnik *Fentona* jest również bardzo obiecującym reagentem w degradowaniu pestycydów. W procesie tym udało się praktycznie całkowicie rozłożyć atrazynę, trudnorozkładalny i uważany za kancerogeny pestycyd. Bardzo istotny był wpływ pH. Efekt rozkładu atrazyny zmniejszał się z 99% przy pH=3, do 37% przy pH=9 [11].

Proces *Fentona* ma również istotne znaczenie w kombinowanych metodach oczyszczania, zwłaszcza w połączeniu z utlenianiem na drodze biologicznej [12, 13]. Przykładowo, dla ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego kombinacja utleniania odczynnikiem *Fentona* z następującym potem oczyszczaniem biologicznym, przyniosła redukcję całkowitego węgla organicznego w wysokości 91% [2]. W kombinowanym układzie oczyszczania ścieków z przemysłu włókienniczego z zastosowaniem procesów: koagulacji, utleniania reagentem *Fentona* oraz biologicznego doczyszczania osadem czynnym, ChZT ścieków o stężeniu 697 mg/dm³ po koagulacji i utlenianiu odczynnikiem *Fentona* ulegało obniżeniu do 196 mg/dm³ (72% usunięcia), natomiast całkowite efekty po stopniu biologicznym były bardzo wysokie i wynosiły 89,8% (ChZT=71 mg/dm³) [14].

Metoda *Fentona* podobnie jak w przypadku nadtlenku wodoru może być też elementem zabezpieczenia biologicznych oczyszczalni ścieków przed zbyt wysokimi zrzutami ładunków zanieczyszczeń, polepszając efektywność pracy oczyszczalni oraz zmniejszając problemy eksploatacyjne. Wprowadzenie chemicznego utleniania zanieczyszczeń w ramach biologicznej oczyszczalni ścieków spełnia osłonową rolę w stosunku do stopnia biologicznego. Rola ta może polegać m.in. na: zmniejszeniu obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, poprawie sprawności procesu nityfikacji ścieków, polepszeniu właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego, zmniejszeniu przyrostu biomasy i ilości osadów nadmiernych, zwiększeniu podatności tych osadów na dalszą przeróbkę mechaniczną oraz zmniejszeniu uciążliwości oczyszczalni ścieków dla otoczenia.

Wyniki badań własnych procesu *Fentona*

Ścieki z przemysłu syntezy chemicznej

Badania dotyczyły 4 rodzajów ścieków: z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM), odcieków ze składowiska odpadów, ścieków z produkcji klejów mocznikowych i alkoholi OXO. Ścieki z produkcji **BKM** posiadały intensywną barwę brązową, ChZT ok. 2000 mg O₂/dm³ i odczyn w granicach 2,9–3,0 pH. Wśród substancji zawartych w ściekach znajdowały się kwasy: maleinowy, fumarowy, ftalowy i benzoesowy a także o-ksylen. Wody podziemne zanieczyszczone odciekami ze składowiska odpadów przemysłowych cechowały się brunatną barwą, specyficznym silnym zapachem i wysoką mętnością. ChZT kształtowało się na poziomie 1050–1600 mg O₂/dm³. Ścieki powstające przy produkcji **klejów mocznikowych** zawierały głównie alkohol metylowy, formalinę, azot amonowy, niewielkie ilości mocznika oraz osad powstający z fragmentów żelowanej żywicy. Charakteryzowały się one dużą zmiennością w zależności od aktualnej produkcji: odczyn wahał się od 6,3 do 9,1 pH natomiast ChZT w zakresie 4685–5730 mg O₂/dm³. Ścieki z produkcji **alkoholi OXO** zawierały m. in.: aldehyd *n*-masłowy, 2-etylo-3-propylo-akroleinę, 2-etyloheksanol, sole sodowe kwasów organicznych i ług sodowy. ChZT mieściło się w zakresie od 1790 do 2260 mg O₂/dm³ a odczyn wynosił około 11 pH.

Najbardziej podatne na degradację odczynnikami *Fentona* były ścieki z produkcji BKM i klejów mocznikowych. Ustalone optymalne warunki reakcji *Fentona* w przypadku tych ścieków pozwoliły na uzyskanie końcowego stężenia ChZT poniżej 150 mg O₂/dm³. W ściekach z produkcji BKM oprócz zmniejszenia ChZT, proces *Fentona* pozwalał także na usunięcie intensywniej brązowej barwy. Najtrudniej ulegały degradacji ścieki z produkcji alkoholi OXO, których stężenie końcowe wynosiło 895–1270 mg O₂/dm³. Skłoniło to do podjęcia prób oczyszczania ich kombinowanymi metodami chemiczno-biologicznego utleniania. Optymalnym okazał się układ w konfiguracji biologiczno-chemicznej. Pozwoliło to na zmniejszenie ChZT o 92,5% w stosunku do ścieków dopływających do części biologicznej i utrzymanie ChZT ścieków oczyszczonych na poziomie poniżej 150 mg O₂/dm³.

Odcieki wykazywały niewielką podatność na biodegradację. Uzyskiwane w procesie biologicznego oczyszczania efekty usunięcia ChZT wahały się od 0,0 do 7,5%. W tych warunkach osad czynny ulegał stopniowej stabilizacji i mineralizacji. Proces *Fentona* okazał się znacznie bardziej skuteczny w degradowaniu zanieczyszczeń w odciekach, zapewniając wielokrotnie wyższe efekty końcowe dochodzące do 60%. Proces *Fentona* powodował także zmianę stosunku BZT₅/ChZT, średnio od 0,05 do 0,2 co oznaczało, że powstające produkty pośrednie lub końcowe chemicznego utleniania zanieczyszczeń zawartych w odciekach ulegały rozkładowi biologicznemu łatwiej niż substancje wyjściowe.

Ścieki z produkcji pestycydów

Reakcja *Fentona* była również bardzo skuteczna w usuwaniu pestycydów ze ścieków przemysłowych zawierających: γ -HCH (lindan) oraz nieaktywne izomery α - i β -HCH, DDT, DMDT (metoksychlor), fenitroton i chlorfenwinfos. Największą efektywność osiągnięto w stosunku do pestycydów fosforoorganicznych, tj. fenitrotonu (98,5–100%) i chlorfenwinfosu (97,1–100%). Suma końcowych stężeń tych pestycydów w warunkach optymalnych nie przekraczała dopuszczalnej wartości normowej (10 μ g/dm³) odpowiadającej wymaganiom zawartym w Rozporządzeniu MOŚZNiL (Dz.U. 116/91, poz. 503). Może to świadczyć o tym, że reakcja *Fentona* lepiej nadaje się do usuwania tych pestycydów aniżeli inne metody np. sorpcyjne. Z danych literaturowych wynika bowiem, że sorpcja na węglu aktywnym może być mało skuteczna w usuwaniu pestycydów fosforoorganicznych [15].

Pestycydy z grupy węglowodorów chlorowanych usuwane były z wydajnością przekraczającą 90%. Przy dawce 5 g H₂O₂/dm³, końcowe stężenia pestycydów tej grupy wynosiły: α -HCH od 0,49 do 4,8 μ g/dm³, β -HCH od 0,0 do 1,6 μ g/dm³, γ -HCH od 0,39 do 4,2 μ g/dm³, DDT od 0,0 do 1,5 μ g/dm³, DMDT od 0,23 do 1,4 μ g/dm³.

Reakcja *Fentona* bardzo skutecznie utleniała również inne związki organiczne zawarte w ściekach, oznaczane jako ChZT. Wartości tego wskaźnika w ściekach oczyszczonych kształtowały się na poziomie 10,8–74,5 mg O₂/dm³, a więc znacznie niższym od wartości normowych dla ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych.

Ścieki barwne

Reakcję *Fentona* zastosowano również do usuwania zielonej barwy oraz związków organicznych (wyrażonych wskaźnikiem ChZT) ze ścieków zawierających zieleń kwasową oraz żółcień metanilową. Ścieki charakteryzowały się różną zawartością substancji organicznych (ChZT w zakresie 969–2548 mg O₂/dm³) i progiem barwy od kilkudziesięciu do kilkuset. Natężenie barwy zielonej było zwykle proporcjonalne do wielkości ChZT ścieków. Ścieki surowe wykazywały bardzo dużą mętność, którą tworzyła trwale zawieszona jasna zawiesina. Przed zastosowaniem reakcji *Fentona* sprawdzono przydatność innych fizykochemicznych metod oczyszczania z uwzględnieniem: koagulacji siarczanem żelaza(II), koagulacji wapnem przy wysokim pH, utleniania samym nadtleniem wodoru oraz sorpcji na pylistym węglu aktywnym. Nie uzyskano jednak pozytywnych rezultatów.

Wstępne badania wykazały również, że barwniki znajdujące się w ściekach były odporne na biodegradację. Nawet niska resztkowa barwa specyficzna, pozostała w ściekach po oczyszczeniu chemicznym przy użyciu powyższych metod, nie ulegała usunięciu podczas doczyszczania metodą osadu czynnego. Zatem zastosowanie metody *Fentona* do oczyszczania tych ścieków było w pełni uzasadnione. Odczynnik *Fentona* bardzo dobrze rozkładał barwniki oraz utleniał inne

zanieczyszczenia organiczne występujące w postaci koloidalnej i rozpuszczonej.

Wyniki badań wykazały, że najbardziej odpowiedni stosunek $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ wyniósł 1:3 przy pH 3,5. W tych warunkach optymalna dawka H_2O_2 (ze względu na usunięcie ChZT i barwy) wynosiła:

- dla ścieków o ChZT poniżej 2000 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ - 0,4-0,6 $\text{g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$;
- dla ścieków o większym ChZT-1,0-1,5 $\text{g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$.

Zakres dawek nadtlenu w dużym stopniu zależał od ilości zawiesiny w ściekach surowych. Przy prawidłowo dobranych parametrach procesu *Fentona* uzyskiwano ChZT ścieków odpowiadające nawet II klasie czystości wód powierzchniowych i całkowite usunięcie specyficznej barwy. Po neutralizacji wapnem i sedymentacji próbki były klarowne.

Destabilizacja zużytych emulsji olejowych

Zużyte w procesie technologicznym emulsje stanowią produkt odpadowy. Najbardziej pożądaną cechą emulsji jest ich wysoka trwałość i odporność na zmiany czynników zewnętrznych. Cecha ta, korzystna z punktu widzenia użytkownika emulsji, stwarza duże trudności przy ich destabilizacji. Z uwagi na właściwości fizykochemiczne i trwały układ koloidalny, ścieki emulsyjne wymagają specyficznych metod oczyszczania.

Badana mieszanina przepracowanych emulsji olejowych z powierzchniowej obróbki metali charakteryzowała się bardzo wysokim ChZT wynoszącym 98784 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Po zastosowaniu reakcji *Fentona* przy dawce $\text{H}_2\text{O}_2 = 3$ oraz 5 g/dm^3 we wszystkich przypadkach uzyskano wyraźną destabilizację emulsji, przy czym efektywność usunięcia ChZT wynosiła od 85 do 91%. Po korekcie odczynu wapnem wszystkie próby były klarowne i miały zabarwienie od pomarańczowego do lekko żółtego.

Kontynuowane badania dwustopniowej reakcji *Fentona* pod kątem maksymalizacji usunięcia ChZT z fazy wodnej pozwoliły na uzyskanie końcowego efektu na poziomie 98,8%, co odpowiadało wartości 2720 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Optymalny czas reakcji wynosił 60-120 minut.

Toksyczność produktów utleniania zanieczyszczeń

Przy stosowaniu zawansowanych metod utleniania zanieczyszczeń często eksponuje się możliwość powstawania bardziej toksycznych produktów pośrednich. Możliwość taka oczywiście istnieje, jednak tego typu argumenty nie powinny zmniejszać znaczenia tych metod dla efektywnej degradacji wielu niebezpiecznych i opornych na biologiczny rozkład zanieczyszczeń. Jeżeli w procesach zaawansowanego utleniania powstają produkty bardziej toksyczne lub odporne na degradację, to w większości przypadków może być to spowodowane stosowaniem nieodpowiedniej metody lub zbyt małymi dawkami reagentów.

W tablicy 2 przedstawiono wyniki zastosowania odczynnika *Fentona* do degradacji kilkunastu niebezpiecznych związków organicznych. We wszystkich

przypadkach zanotowano zmniejszenie się toksyczności (mierzonej jako LC_{50}), przy czym dla większości substancji - do poziomu niewykazującego oddziaływania toksycznego. Również w większości przypadków po 2-dobowym napowietrzaniu ścieków, traktowanych wcześniej odczynnikiem *Fentona*, obserwowano zwiększenie stopnia usunięcia ChZT metodami biologicznymi. Jedynie dla nitrobenzenu i p-krezolu produkty wcześniejszego utleniania chemicznego okazały się w mniejszym stopniu rozkładalne biologicznie.

W Stanach Zjednoczonych reakcję *Fentona* zastosowano do oczyszczania ścieków powstających podczas impregnacji drewna za pomocą krezolu (mieszanina gwajakolu, krezolu i innych fenoli, otrzymywana ze smoły węglowej i smoły drzewnej). Parametry procesu *Fentona* były następujące: stosunek wagowy H_2O_2 do fenolu = 3:1, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 10:1$, pH=5. W tych warunkach po 60. minutach reakcji całkowita zawartość fenoli w ściekach surowych, wynosząca od 400 do 1200 mg/dm^3 , zmniejszała się do poniżej 10 mg/dm^3 . Ze względu na obawy lokalnych władz stanowych co do możliwości powstawania toksycznych produktów pośrednich reakcji, przeprowadzono biologiczne testy toksykologiczne, które wykazały czterokrotne zmniejszenie toksyczności oczyszczonych ścieków. Koszt oczyszczenia 1 m^3 ścieków wyniósł 2,64 USD [3].

Tablica 2

Utlenianie wybranych związków organicznych z wykorzystaniem odczynnika *Fentona* (H_2O_2 w ilościach stechiometrycznych; pH=3,5; 50 $\text{mg Fe}^{2+}/\text{dm}^3$) [16]

Substancja	Stężenie początkowe [mg/dm^3]	Stopień usunięcia [%]		Toksyczność LC_{50} [%]		Usunięcie ChZT metodą biologiczną (*) [%]	
		ChZT	OW O	przed	po	bez reakcji <i>Fentona</i>	po reakcji <i>Fentona</i>
				reakcji <i>Fentona</i>			
Nitrobenzen							
Anilina	616	72	38	6,0	76,2	59	31
o-Krezol	466	77	43	35,7	NT	0	40
m-Krezol	541	75	56	2,5	NT	16	51
p-Krezol	541	73	38	1,3	NT	0	51
o-Chlorofenol	541	72	40	0,4	NT	65	47
m-Chlorofenol	625	75	48	5,1	NT	18	37
p-Chlorofenol	625	75	41	1,8	NT	0	39
p-Chlorofenol	625	76	22	0,3	NT	0	39
2,3-DCP	8,5	70	53	1,0	NT	12	31
2,4-DCP	815	69	50	0,6	NT	9	32
2,5-DCP	815	74	42	1,9	NT	14	38
2,6-DCP	815	61	33	5,7	17,3	0	9
3,5-DCP	815	69	49	0,5	NT	0	9
2,3-DNP	921	80	51	6,3	85,6	0	19
2,4-DNP	921	73	51	2,0	NT	0	49
2,4,6-TCP	800	47	44	0,8	52,2	0	39

DCP - dichlorofenol, DNP - dinitrofenol, TCP - trichlorofenol, NT (brak toksyczności;

(*) - po okresie 2-dobowego napowietrzania.

Podsumowanie

W technologii oczyszczania ścieków przemysłowych nadtlenuk wodoru powinien być brany pod uwagę jako efektywny reagent do degradacji wielu zanieczyszczeń, w tym toksycznych i/lub opornych na biodegradację. Jednak w niektórych przypadkach sam nadtlenuk wodoru może utleniać złożone zanieczyszczenia organiczne nie dość efektywnie. W takich sytuacjach wskazane jest zastosowanie metod katalitycznych, takich jak: UV/H₂O₂, ozon/H₂O₂, czy reakcja Fentona. Tego typu zaawansowane procesy utleniania (AOPs) mogą funkcjonować samodzielnie lub w uzasadnionych przypadkach – w układach zintegrowanych z innymi metodami oczyszczania. Integracja metod zaawansowanych z procesami tradycyjnymi (zwłaszcza biologicznymi) prowadzi do lepszej efektywności oczyszczania przy równoczesnym zmniejszeniu kosztów.

Spośród wymienionych metod destrukcji zanieczyszczeń organicznych w ściekach, szczególnie skutecznym jest proces Fentona. W optymalnych warunkach odczynnik Fentona utlenia wiele rodzajów złożonych związków organicznych z efektywnością ponad 90%. Jedną z zalet tego procesu, w porównaniu do innych metod generowania wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych, jest jego prostota. Reagenty są ogólnie i łatwo dostępne, a sam proces nie wymaga stosowania specjalistycznego oprzyrządowania jak np. lamp UV, generatorów ozonu ani sproszkowanych półprzewodników (np. TiO₂). Ponadto, produktami końcowymi samej reakcji Fentona są: woda, tlen i wodorotlenek żelaza, niepowodujące wprowadzania do środowiska wodnego rozpuszczonych zanieczyszczeń. Zachodząca jednocześnie z procesami utleniania koagulacja zanieczyszczeń dodatkowo zwiększa efektywność procesu. Wadą procesu Fentona jest natomiast konieczność końcowej korekty odczynu ścieków; w razie stosowania do tego celu wapna powstaje wówczas duża ilość osadów.

W praktyce, pomimo ponad 100-letniego rodowodu [17], odczynnik Fentona został w szerszym zakresie przebadany w stosunku do poszczególnych związków organicznych, zbyt mało jest natomiast doświadczeń w oczyszczaniu rzeczywistych ścieków przemysłowych. Zaprezentowane w niniejszym artykule wyniki badań procesu Fentona w odniesieniu do różnych rodzajów bardzo „trudnych” ścieków potwierdzają praktyczną przydatność tej metody i sugerują celowość jej popularyzowania.

Literatura

1. Ficek M., Ficek M.: Chemik (1994), nr 1, 9-13.
2. Gierżatowicz R., Pawłowski L.: Nadtlenuk wodoru w szkodnictwie - perspektywy wykorzystania. Wyd. Uczelniane Pol. Lubelskiej, Lublin 1996.
3. Plant L., Jeff M.: Chemical Engineering (supplement), (1994), September, EE-16 - EE-20.
4. Huang C. i in.: Waste Managem., (1993), 13, 361-377.
5. Naumczyk J.: Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Nauk-Techn. „Rozwój Technologii w Ochronie Wód”, Międzyzdroje, (1998).
6. Kowal A.L.: GWITS, (1996), nr 1, 3-5.
7. Bishop D.F. i in.: I&EC Process Design and Development, (1968), 7, 110-117.
8. Tang W.Z., Huang C.P.: Envir. Technol. (1996), 17, 1371-1378.
9. Barbusiński K., Kościelniak H.: Chemia i Inż. Ekologiczna, (1997), 4, 153-162.
10. Pfister S. i in.: Korrespondenz Abwasser, (1997), 44, 67.
11. Arnold S.M. i in.: Envir. Sci. Technol., (1995), 29, 2083-2089.
12. Scott J. P., Ollis D. F.: Environ. Prog., (1995), 14, 88-103.
13. Barbusiński K., Filipek K.: Materiały Konf. „Oczyszczanie Ścieków - Promocje '96". Ustroń-Jaszowiec, (1996).
14. Lin S.H., Peng C.F.: Envir. Technol., (1995), 16, 693-699.
15. Świdzka-Bróz M.: Ochrona Środowiska, (1993), 3 (50), 23-28.
16. Eckenfelder W.W., Englande A.J.: Wat. Sci. Technol., (1998), 38 (4-5), 111-120.
17. Fenton H.J.H.: J. Chem. Soc., (1894), 65, 899.

Właściwości modelowych roztworów oksyetylatów estrów metylowych kwasów z oleju rzepakowego

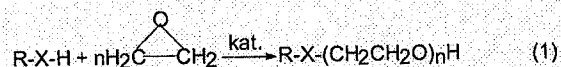
Mgr inż. Elżbieta BIAŁOWAŚ, mgr inż. Marek LUKOSEK
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Poznań

Dr inż. Wiesław HRECZUCH
ICSO „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle

Wstęp

Oksyetylatory estrów metylowych kwasów tłuszczowych (OEMKT) stanowią nowy rodzaj niejonowych środków powierzchniowo czynnych. Otrzymano je przez bezpośrednie oksyetylowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych na początku lat dziewięćdziesiątych i po raz pierwszy opisano w literaturze w roku 1995 [1]. Dotychczasowy stan wiedzy na temat syntezy oksyetylatów opierał się na założeniu, że subs-

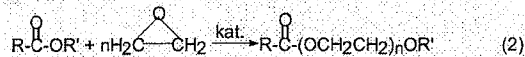
tratam reakcji mogą być jedynie związki organiczne zawierające grupy funkcyjne z tzw. aktywnym atomem wodoru. Ogólny schemat reakcji przedstawia równanie (1).



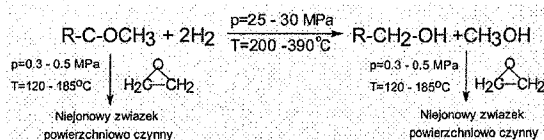
gdzie:

R – łańcuch węglowodorowy, X – ugrupowanie pośrednie (-O-, -N-, -S-, itp.), n – liczba naturalna z przedziału od 1 do 30

Odkrycie możliwości bezpośredniego oksyetylenowania ugrupowania estrowego, pozbawionego labilnego atomu wodoru, stanowi duży postęp w tej dziedzinie. Reakcja przebiega efektywnie z udziałem specyficznego katalizatora poprzez selektywne wprowadzenie ugrupowania oksyetylenowego pomiędzy karbonylowy atom węgla i grupę alkoksylovą wiązania estrowego [2]. Ogólny schemat przedstawia równanie (2).



W produkcji niejonowych środków powierzchniowo czynnych (SPC) na drodze bezpośredniego oksyetylenowania estrów metyloowych kwasów tłuszczowych można ominąć kosztowną operację ich uwodorniania do alkoholi tłuszczowych i prowadzić proces według ogólnego schematu reakcji przedstawionego niżej.



Skrócenie czasu produkcyjnego prowadzi do zmniejszenia nakładów materiałowych i energetycznych, a w konsekwencji również obniżenia zużycia energii i emisji CO₂, co poprawia charakterystykę ekologiczną wytwarzanych oksyetylatów estrów metyloowych. Na podstawie licznych doniesień literaturowych można przewidywać, że w najbliższych latach OEMKT zostaną wprowadzone do produkcji masowej przez wiodące w tej dziedzinie koncerny światowe [1, 3, 4-8]. Technologię bezpośredniego oksyetylenowania estrów metyloowych kwasów tłuszczowych opracowano również w ostatnich latach w ICSO „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu [9, 10]. Otrzymano serie referencyjnych produktów [10] oraz dokonano ich oceny jakościowej [12].

W doniesieniach literaturowych pojawiły się informacje na temat właściwości OEMKT frakcji koksowej (C₁₂ - C₁₄) oraz oksyetylatów estrów frakcji lojowej (C₁₆ - C₁₈). W ICSO „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu po raz pierwszy zainicjowano badania nad wykorzystaniem jako surowca do oksyetylenowania estrów metyloowych kwasów z oleju rzepakowego (OEMKT-R). Obecnie trwają intensywne prace nad rozpoznaniem najkorzystniejszych kierunków zastosowania OEMKT-R w recepturach wyrobów chemii gospodarczej.

Celem niniejszej pracy była ocena podstawowych cech oksyetylenowanych estrów metyloowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego jako niejonowych środków powierzchniowo czynnych. Przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych ich roztworów wodnych oraz modelowych układów różnych kombinacji OEMKT-R z anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Część doświadczalna

Stosowane materiały

- ◆ Oksyetylaty estrów metyloowych kwasów z oleju rzepakowego o różnym średnim stopniu oksyetylenowania, otrzymane w skali laboratoryjnej w ICSO

„Blachownia” i występujące pod nazwą techniczną „Rofamy”.

◆ Rozpuszczalniki:

- olej mineralny wyprodukowany przez Śląskie Zakłady Rafineryjne w Czechowicach Dziedzicach,
- olej rzepakowy (rafinowany) produkcji Zakładów Przemysłu Tłuszczowego „Olvit” w Gdańsku,
- eter etylowy glikolu etylenowego (Bikanol E1) produkcji ICSO Chemical Production Sp. z o. o.,
- etanol, zawierający 96% czystego składnika, produkcji ZPS „Polmos” w Kutnie,
- octan etylu produkcji Przedsiębiorstwa Polskie Odczynniki Chemiczne SA w Gliwicach,
- aceton produkcji Przedsiębiorstwa Polskie Odczynniki Chemiczne SA w Gliwicach.
- ◆ Eter butylodiglikolowy (BDG) o zawartości 99% czystego składnika, Sigma-Aldrich Chemie GmbH.
- ◆ Uwodniony chlorek wapnia (CaCl₂·xH₂O), Przedsiębiorstwa Polskie Odczynniki Chemiczne SA w Gliwicach.
- ◆ Chlorek sodu, Przedsiębiorstwa Polskie Odczynniki Chemiczne SA w Gliwicach.
- ◆ n-alkilobenzenosulfonian sodu (ABS-Na), roztwór o stężeniu 40%, producent: Zakłady Chemiczne „Rokita” SA w Brzegu Dolnym.

Metodyka

Analizy składu frakcyjnego produktu reakcji oksyetylenowania wykonywano metodą chromatografii gazowej (GC) i laserowej jonizacji desorpcyjnej (MALDI TOF MS).

Analiza składu techniką GC

Skład frakcyjny produktów oksyetylenowania określano techniką chromatografii gazowej. Stosowano chromatograf (model 5890, seria 2) produkcji firmy Hewlett Packard; z kolumną DB-2HT (Altech Associates Inc.) o długości 10 m i średnicy 0,32 mm. Grubość filmu wynosiła 0,1 μm. Temperaturę rozdziału zaprogramowano w zakresie 70 - 340°C, przy temperaturze detektora wynoszącej 360°C.

Zgodność w roztworach

Oceniano wygląd 1% roztworów OEMKT-R w wodzie i wybranych rozpuszczalnikach organicznych. Obserwacje prowadzono w temperaturze pokojowej.

Temperatura zmętnienia

Temperaturę zmętnienia oznaczano dla 10% roztworów surfaktantów w 25% roztworze eteru butylodiglikolowego (BDG), zgodnie z normą PN-86/C-04835.

Stabilność wobec jonów wapnia

Stabilność w roztworach wodnych oznaczano przez miareczkowanie 1% roztworem chlorku wapnia 100 ml 1% roztworów surfaktantów w wodzie destylowanej. Punkt końcowy miareczkowania wyznaczało pojawienie się widocznego zmętnienia. Procedura własna ICSO.

Napięcie powierzchniowe

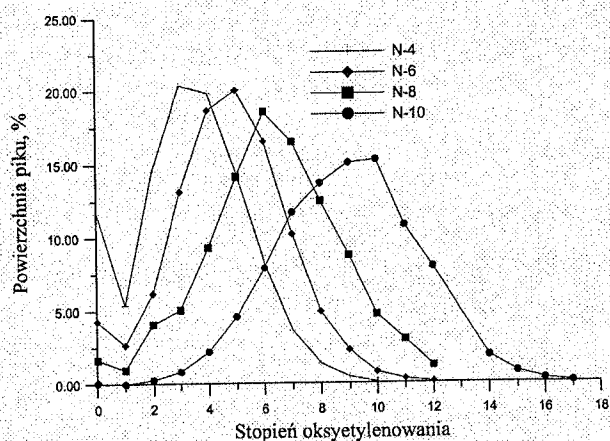
Napięcie powierzchniowe badano metodą pierścieniową przy użyciu tensjometru o symbolu K8 firmy Kruss GmbH (Hamburg, Niemcy), zgodnie z normą PN-90/C-04809. Badano napięcie powierzchniowe 0,1% roztworów wodnych surfaktantów w temperaturze 20°C. Przeprowadzono również serię pomiarów napięcia powierzchniowego dla wybranego OEMKT-R (o średnim stopniu oksyetylowania $N = 15$) w szerszym zakresie stężeń, w celu wyznaczenia krytycznego stężenia micelizacji (CMC).

Lepekść wodnych roztworów OEMKT-R15

Lepekść oznaczano za pomocą wiskozymetru Hopp-lera, zgodnie z normą PN-78/C-04019.

Omówienie wyników

Skład frakcyjny użytych oksyetylatów oznaczano techniką chromatografii gazowej (GC). Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Skład frakcyjny oksyetylowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego w zależności od średniego stopnia poliaddycji

Można zaobserwować, że oksyetylaty estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego posiadają typowy skład frakcyjny w postaci polidispersyjnej mieszaniny homologów. Zawartość dioksanu i wolnego tlenu etylenu w produktach otrzymanych z udziałem katalizatora wapniowego [13] nie przekraczała 10 ppm.

Wyroby chemii gospodarczej i kosmetyki stanowią często roztwory wodne. Jednak w wielu przypadkach surfaktanty stosowane są również w układach niewodnych (np. pranie chemiczne) lub zawierających mieszaninę różnych rozpuszczalników o charakterze polarnym lub niepolarnym (np. emulsje, kremy). Dlatego istotne znaczenie ma informacja na temat zgodności (powinowactwa, kompatybilności) OEMKT jako nowej grupy surfaktantów z różnymi rozpuszczalnikami stosowanymi w preparatyce środków powierzchniowo czynnych. Aby wyjaśnić ten problem wykonano stosowne badania. W tym celu sporządzano 1% roztwory w temperaturze pokojowej, sprawdzając wizualnie ich wygląd. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 1.

Tabela 1

Porównanie zgodności OEMKT-R w układach z wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi i z wodą, w temperaturze pokojowej, w zależności od średniego stopnia poliaddycji

Rozpuszczalnik	OEMKT-R																	
	Średni stopień oksyetylowania																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Olej mineralny	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦
Olej rzepakowy	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	
Bikanol E1	□	□	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	
Etanol	□	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	
Octan etylu	□	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	
Woda	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	□	□	□	□	□	□	□	□	
Aceton	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	
Izopropanol	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	♦	

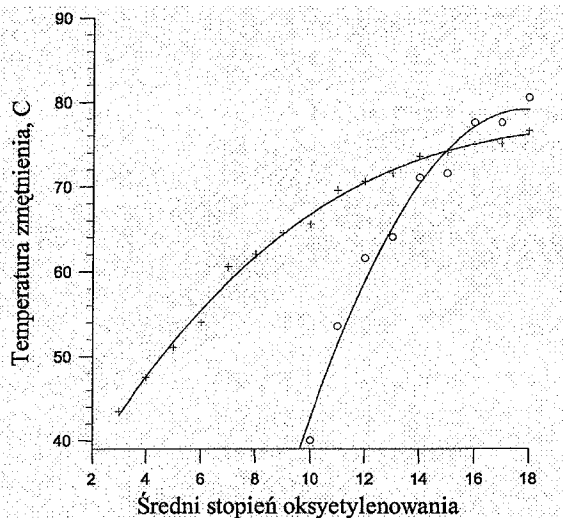
* Bikanol E1 - handlowa nazwa eteru etylowego glikolu etylenowego, podukowanego w ICSO CH. P. w Kędzierzynie-Koźlu
♦ - roztwór mętny, □ - roztwór klarowny

Uzyskane wyniki wskazują, że oksyetylaty EMKT-R w temperaturze pokojowej są stosunkowo dobrze rozpuszczalne w oleju rzepakowym przy niskich wartościach średniego stopnia oksyetylowania ($N = 1 + 10$). W etanolu i octanie etylu są one rozpuszczalne przy $N = 1$, natomiast przy wyższych wartościach N tworzą mętne układy dyspersyjne. W badanych warunkach stwierdzono, że dobrze rozpuszczalne w wodzie są oksyetylaty EMKT-R o średnim stopniu oksyetylowania $N \geq 10$.

Charakterystyczną cechą niejonowych środków powierzchniowo czynnych jest tzw. odwrotna rozpuszczalność w wodzie, nazywana powszechnie temperaturą zmętnienia. Zjawisko to polega na gwałtownym zmętnieniu roztworu wodnego surfaktantu w określonej temperaturze, podczas jego podgrzewania. Ze wzrostem temperatury na skutek ruchów termicznych maleje stopień hydratacji spolaryzowanych wiązań eterowych łańcucha oksyetylowanego i cząsteczki oksyetylatów wypadają z roztworu powodując jego zmętnienie. Temperatura zmętnienia niejonowego środka powierzchniowo czynnego zależy od długości łańcucha oksyetylowanego i jest charakterystyczna dla danego rodzaju oksyetylatu. Dodatek niektórych rozpuszczalników organicznych, np. eteru butylo-diglikolowego (BDG), wpływa na podwyższenie wartości równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) niejonowych związków powierzchniowo czynnych i zwiększa ich rozpuszczalność, co pozwala na oznaczenie temperatur zmętnienia w znacznie szerszym zakresie niż w czystej wodzie.

Na rysunku 2 przedstawiono oznaczone wartości temperatur zmętnienia w wodzie i roztworze BDG dla oksyetylowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego, w zależności od średniego stopnia poliaddycji, tj. długości ugrupowania oksyetylowanego.

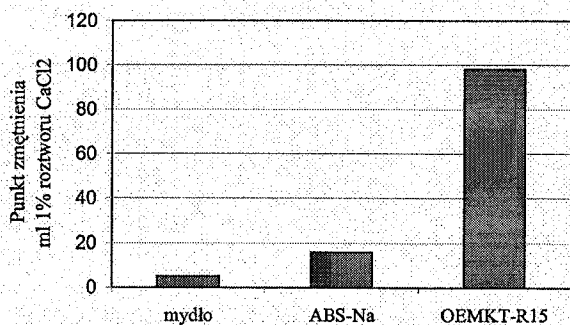
Badane oksyetylaty wykazały charakterystyczny wzrost temperatury zmętnienia wraz ze wzrostem średniego stopnia poliaddycji. Jest to zjawisko typowe dla niejonowych środków powierzchniowo czynnych. Zwiększoną rozpuszczalność OEMKT-R w roztworze



Rys. 2. Temperatura zmętnienia OEMKT-R w wodzie (o) i roztworze wodnym butylo diglikolu (+) w temperaturze pokojowej, w zależności od średniego stopnia poliaddycji

rozpuszczalnika organicznego (BDG) odzwierciedlają relatywnie wyższe wartości temperatur zmętnienia.

Pożądaną cechą środków powierzchniowo czynnych jest ich chemiczna odporność w stosunku do jonów metali pochodzących z twardej wody, w dużym stopniu warunkująca możliwość ich wykorzystania w praktyce. Aby ocenić zachowanie się roztworów wodnych OEMKT-R w obecności jonów metali wykonano odpowiednią analizę porównawczą w stosunku do powszechnie znanych typów anionowych surfaktantów występujących na rynku (mydło sodowe oraz dodecylbenzosulfonian sodu (ABS-Na)). W tym celu roztwór soli zawierającej badany jon dodawano do roztworu surfaktantu o stężeniu 1% i oznaczano punkt miareczkowy, w którym występowało zmętnienie. Zachowanie się porównywanych wodnych roztworów surfaktantów przedstawiono na rysunku 3.

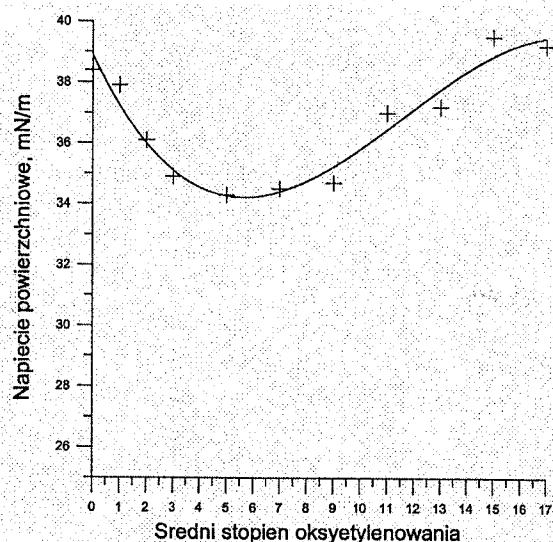


Rys. 3. Zestawienie porównawcze wyników oceny stabilności wodnych roztworów środków powierzchniowo czynnych w zależności od stężenia jonów wapniowych

Otrzymane wyniki potwierdzają bardzo małą odporność na obecność jonów wapniowych mydła sodowego oraz niewiele większą odporność dodecylbenzenosulfonianu sodu. Zgodnie z oczekiwaniami, roztwory wodne OEMKT-R wykazywały bardzo dobrą stabilność. Wynika to stąd, że charakterystyczną właści-

wością niejonowych środków powierzchniowo czynnych jest wysoka odporność na wysalanie, co potwierdzono również w przypadku badanych OEMKT-R.

Znaną cechą surfaktantów jest ich aktywność powierzchniowa mierzona m. in. zdolnością do obniżania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych. Środek powierzchniowo czynny obniżając napięcie powierzchniowe ułatwia zwilżanie powierzchni, emulgowanie, pienienie itp. Przy określaniu przydatności środków powierzchniowo czynnych do produkcji np. detergentów najczęściej oznacza się napięcie powierzchniowe ich roztworów wodnych. Właściwości powierzchniowo czynne surfaktantu są zwykle tym lepsze im efektywniej obniżają one napięcie powierzchniowe. Aktywność powierzchniową OEMKT-R oceniano przez pomiar napięcia powierzchniowego roztworów o stężeniu 0,1% wag. stanowiącym stężenie robocze środków powierzchniowo czynnych, stosowane często w praktyce. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego dla OEMKT-R w zależności od średniego stopnia oksyetylenowania.

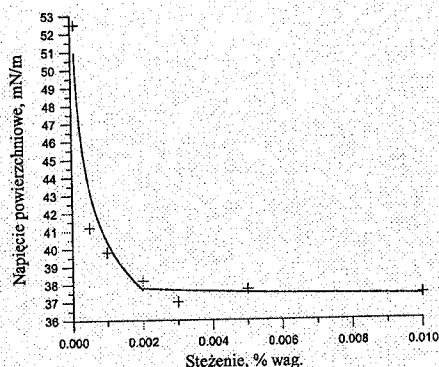


Rys. 4. Zależność napięcia powierzchniowego od średniego stopnia oksyetylenowania (N) EMKT-R, przy stężeniu surfaktantu równym 0,1% w temp. 20°C

Jak widać, OEMKT-R efektywnie obniżają napięcie powierzchniowe roztworów wodnych. Początkowo ze wzrostem średniego stopnia oksyetylenowania napięcie powierzchniowe maleje. Jest to spowodowane relatywnie mniejszym stężeniem oksyetylatów w roztworze, gdyż w zakresie stopnia poliaddycji od 1 do 6 w omawianych produktach oksyetylenowania znajduje się do kilkudziesięciu procent nieprzereagowanego estru, który wytrąca się na powierzchni, zmniejszając jednocześnie stężenie cząsteczek aktywnych powierzchniowo. Po osiągnięciu minimum napięcia powierzchniowego powyżej $N = 6$ dalszemu wzrostowi średniego stopnia poliaddycji odpowiadają wyższe wartości mierzonego napięcia powierzchniowego, co spowodowane jest wzrostem hydrofilowości cząsteczek, a w konsekwencji większą rozpuszczalnością w roztworze wodnym i słabszym adsorbowaniem się na po-

wierzchni międzyfazowej. Dla wybranego OEMKT-R15 (asortyment przewidywany do produkcji przemysłowej) przeprowadzono serię pomiarów napięcia powierzchniowego w szerszym zakresie stężeń w celu wyznaczenia jego krytycznego stężenia micelarnego (CMC), tzn. takiego stężenia, w którym na skutek ograniczonej rozpuszczalności monomolekularnej i wysycenia powierzchni, zaczynają tworzyć się wewnątrz roztworu koloidalne struktury micelarne.

Zmiana stanu molekularnego w micelarny, jaka następuje w stosunkowo wąskim zakresie stężeń wodnych roztworów środków powierzchniowo czynnych, wpływa w sposób dostrzegalny na wiele właściwości fizykochemicznych roztworów, które wykazują nieciągłość zmian w stężeniu odpowiadającym CMC. W punkcie tym rozpoczyna się aglomeracja pojedynczych cząsteczek w micela. Stężenie miceli rośnie ze wzrostem stężenia roztworów, podczas gdy stężenie środka powierzchniowo czynnego w stanie molekularnym pozostaje praktycznie stałe i równe CMC. Znajomość dokładnych wartości krytycznego stężenia micelarnego jest szczególnie ważna przy badaniu zdolności piorzącej, solubilizacji, katalizy i wielu innych właściwości środków powierzchniowo czynnych. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 5.

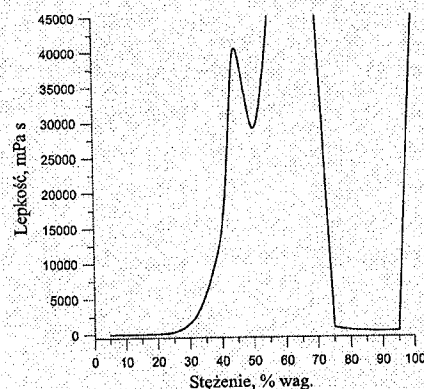


Rys. 5. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu (OEMKT-R), w temp. 20°C

Z rysunku 5 wynika, że ze wzrostem stężenia OEMKT-R15 wartość napięcia powierzchniowego początkowo maleje, a po osiągnięciu stężenia ok. 0,002% substancji aktywnej pojawia się charakterystyczne załamanie krzywej zależności napięcia powierzchniowego dla badanego oksyetylatu od jego stężenia, wyznaczające wartość krytycznego stężenia micelarnego (CMC). Znajomość wartości krytycznego stężenia micelizacji jest ważna dla oceny przydatności surfaktantów, gdyż większość ich specyficznych właściwości ujawnia się w pełni powyżej CMC. Im mniejsza jest wartość CMC surfaktantu, tym większa jego aktywność powierzchniowa. Można zaobserwować, że OEMKT-R wykazują relatywnie niskie wartości CMC, porównywalne do oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych oraz znacznie niższe od surfaktantów anionowych.

W dalszej części pracy skoncentrowano się na bardziej szczegółowych badaniach właściwości roztworów wodnych oksyetylatu estru metylowego kwasów z oleju rzepakowego zawierającego 15 ugrupowań oksyetylenowych na 1 mol estru, gdyż asortyment ten przewi-

dziany jest do produkcji przemysłowej. Jako 100-procentowa substancja aktywna OEMKT-R15 występuje w temperaturze pokojowej w postaci miękkiej pasty. Posługiwanie się tego typu surowcem nie jest wygodne ze względu na konieczność podgrzewania w celu przelania, przepompowywania, itp. Może więc wystąpić potrzeba przygotowania jego mniej lub bardziej stężonych roztworów wodnych dla ułatwienia transportu lub mieszania z innymi składnikami podczas formułowania receptur. Dlatego potrzebne jest określenie postaci i lepkości roztworów wodnych omawianego oksyetylatu w zależności od stężenia substancji aktywnej (SA). Zależność lepkości od stężenia SA OEMKT-R15 w roztworze wodnym przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Zależność lepkości roztworów wodnych od stężenia substancji aktywnej (OEMKT-R15) w temp. 20°C

Charakterystyczne maksimum lepkości świadczy o występowaniu w badanym zakresie stężeń przemiany fazowej koloidalnych struktur micelarnych. Zjawisko to często występuje w roztworach wodnych surfaktantów i związane jest np. z przejściem miceli kulistych w micela cylindryczne lub ciekłe kryształy, przy określonym stężeniu SA. W efekcie powoduje to zmianę właściwości fizykochemicznych układu, objawiająca się nagłą zmianą lepkości lub żelowaniem. Zjawiska te często wykorzystywane są przy formułowaniu receptur wyrobów użytkowych.

Wyniki uzyskane dla badanych roztworów wskazują, że istotny wzrost lepkości następuje przy stężeniu SA powyżej 25% (rys. 6). Przy stężeniu w zakresie od 60% do 70% pomiar lepkości zastosowaną metodą jest praktycznie niemożliwy, gdyż oksyetylaty występują w postaci powstałej pasty. Po przekroczeniu tego zakresu stężeń lepkość ponownie maleje i badane roztwory są ciekłe aż do stężenia 95%.

W większości pełnych receptur handlowych wyrobów recepturalnych oksyetylaty występują w układach mieszanych z anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Jednym z najczęściej spotykanych surfaktantów anionowych, ze względu na jego dobre właściwości oraz niską cenę, jest alkilobenzenosulfonian sodu (ABS-Na) o długości łańcucha alkilowego C₁₀-C₁₃. Aby sprawdzić zakres zgodności ABS-Na z badanym OEMKT-R15, poddano wstępnej ocenie wygląd i lepkość mieszanin sporządzonych w dość szerokim zakresie stężeń SA oraz przy różnych wzajemnych proporcjach. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 2.

Tablica 2

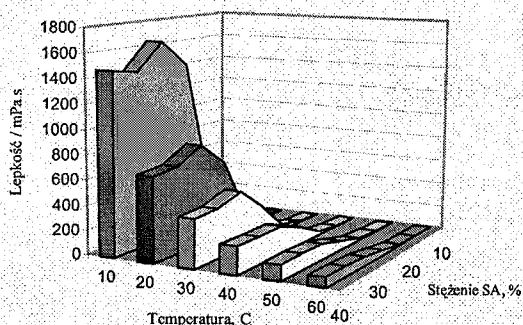
Wygląd i lepkość (mPas) dwuskładnikowych roztworów wodnych OEMKT-R15 i ABS-Na, w zależności od stężenia SA i wzajemnej proporcji składników, w temp. 25°C

OEMKT-R15/ABS-Na %	Stężenie substancji aktywnej, %					
	10	15	20	25	30	40
20 / 80	2,7 □	13,4 □	146 □	622 □	819 □	*
30 / 70	2,0 □	4,7 □	35,3 □	- □	427 □	518 □
60 / 40	2,2 □	4,2 □	12,7 □	- □	213 □	1008 ♦
90 / 10	2,7 □	5,7 □	22,6 □	- □	1166 □	4598 ♦

* - rozdział faz

♦ - roztwór mętny, □ - roztwór klarowny

Z tablicy 2 wynika, że badane surfaktanty dobrze tolerują się wzajemnie w roztworach wodnych w niższych zakresach stężeń substancji aktywnej (do 30%). Przy stężeniu SA powyżej 30% następuje mętnienie lub nawet rozdział faz. Istotny wzrost lepkości badanych roztworów następuje dopiero powyżej 20% stężenia SA. W tym zakresie najwyższe lepkości odnotowano dla układów, w których występowała znaczna przewaga stężenia jednego ze składników. Przy bardziej zrównoważonych proporcjach lepkość badanych roztworów była wyraźnie mniejsza. Badane układy przy dużych stężeniach SA (powyżej 40%) mogą przyjmować postać mętnych lub rozwarstwiających się roztworów, szczególnie przy większym udziale OEMKT-R. Przy mniejszych stężeniach SA otrzymuje się roztwory klarowne o niskiej lepkości. W zakresie niskich stężeń SA najwyższe lepkości wykazywał układ OEMKT-R15/ABS-Na = 20/80. Układ ten wytypowano do bardziej szczegółowych badań w szerszym zakresie temperatur, w celu ściślejszego określenia występowania obszarów przemian fazowych. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Wpływ stężenia substancji aktywnej (SA) i temperatury na lepkość modelowego układu dwuskładnikowego OEMKT-R15/ABS-Na = 20/80

W badanym układzie dwuskładnikowym OEMKT-R15/ABS-Na = 20/80 stwierdzono występowanie obszaru przemian fazowych w zakresie temperatur 10 – 40°C przy zakresie stężeń 25 – 35% SA, charakteryzujących się wzrostem lepkości roztworów. Wykorzystanie tego układu do preparacji wyrobów rynkowych o stężeniu SA 10 – 20%, np. płynów do mycia naczyń, będzie wymagało podwyższenia lepkości za

pomocą dodatkowych substancji zagęszczających. Najprostszym i najczęściej stosowanym sposobem zwiększenia lepkości układów surfaktantowych jest wprowadzenie do nich pewnej ilości elektrolitów. Dodanie małych ilości elektrolitu obojętnego do wodnych roztworów SPC (koloidów liofilowych) powoduje zmiany stanu otoczki solwatacyjnej cząstek surfaktanta. Zmiany te sprzyjają między innymi takim zjawiskom jak koagulacja i wzrost lepkości układu.

Ze względu na stosunkowo niskie lepkości omawianego układu dwuskładnikowego OEMKT-R15/ABS-Na w zakresie niższych stężeń SA, badano możliwość modelowania jego lepkości za pomocą chlorku sodu, powszechnie stosowanego w roli substancji zagęszczającej roztwory surfaktantów. W tym celu sporządzono 20% modelowe roztwory wodne zawierające zróżnicowane proporcje badanych składników z dodatkiem odpowiednio 1% lub 2% NaCl. W pierwszym etapie oceniono wygląd otrzymanych roztworów dla określenia kompatybilności badanych układów. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Lepkość roztworów (mPas) i ocena zgodności składników modelowych układów OEMKT-R15/ABS-Na o stężeniu SA na poziomie 20% z dodatkiem 1% i 2% chlorku sodu jako substancji zagęszczającej, w temp. 20°C

NaCl	Stosunek OEMKT-R15/ABS-Na, % wag.										
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
0%	28,4 ♦	22,6 ▽	18,5 ▽	14,5 □	12,7 □	11,6 □	17,4 □	35,3 □	162,0 □	221,5 □	727,7 □
1%	- ♦	- ♦	- ♦	25,0 ♦	65,3 ♦	88,6 □	128,8 □	177,1 □	233,3 □	- ♦	- ♦
2%	19,6 ♦	16,6 ♦	30,6 ♦	101,0 ♦	157,0 ♦	148,9 ♦	164,1 □	149,6 □	- ♦	- ♦	- ♦

roztwór: □ - klarowny, ♦ - mętny, ▽ - opalizujący

Zaobserwowano dość ograniczone możliwości dodawania chlorku sodu do badanego układu OEMKT-R15/ABS-Na, zawierającego 20% SA. Zwiększenie stężenia elektrolitu powodowało przeważnie mętnienie roztworów. Ponadto, wpływ dodatku NaCl na lepkość badanych układów był umiarkowany, gdyż oczekiwane zadowalające wyniki zagęszczania to powyżej 500 mPas. Do efektywnego zagęszczania układu OEMKT-R/ABS-Na trzeba więc będzie zaproponować inną substancję zagęszczającą.

Podsumowanie

Badane oksyetylenowane estry metylowe kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego (OEMKT-R) o średnim stopniu oksyetylenowania $N \geq 10$ wykazywały dobrą rozpuszczalność w wodzie, nieco gorszą w oleju naturalnym, natomiast w obecności takich rozpuszczalników jak etanol i octan etylu tworzyły dyspersje. Wodne roztwory OEMKT-R, szczególnie oksyetylatów o średnim stopniu oksyetylenowania $N = 15$, wykazywały dobrą odporność na obecność jonów wapniowych, co ma duże znaczenie przy wykorzystaniu ich w praktyce. Uzyskane wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego wskazują, że są one środkami powierzchniowo czynnymi efektywnie obniżającymi napięcie powierzchniowe roztworów wodnych. Mierzono

również napięcie powierzchniowe w zależności od stężenia oksyetylatu N = 15 (OEMKT-R15), w celu wyznaczenia krytycznego stężenia micelizacji stwierdzono, że wynosi ono 0,002%. Pomiary lepkości wykazały, że obszar żelowania OEMKT-R15 (N = 15) mieści się w granicach stężeń 60 – 70% substancji aktywnej; powyżej lub poniżej tej granicy produkty występują w postaci ciekłych roztworów. Roztwory wodne modelowych układów OEMKT-R/ABS-Na największą lepkość wykazują w proporcji wagowej 20:80 i zachowują klarowność do stężenia 40%. W tym układzie stwierdzono również występowanie obszaru przemian fazowych w przedziale temperatur od 10 do 40°C, przy zakresie stężeń 25 – 35%. Dodatek elektrolitu (NaCl) nie wpłynął w sposób istotny na wzrost lepkości badanych układów OEMKT-R15/ABS-Na. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że OEMKT-R posiadają typowe właściwości niejonowych środków powierzchniowo czynnych typu oksyetylatów. Dlatego można je z powodzeniem stosować jako zamienniki znanych surfaktantów niejonowych.

Streszczenie

Scharakteryzowano oksyetylaty estrów metylowych kwasów z oleju rzepakowego jako nową grupę surfaktantów oferowanych na rynku detergentów. Przedstawiono ocenę ich podstawowych właściwości fizykochemicznych oraz badano zgodność w roztworach z innymi składnikami. Prezentowane wyniki wykazują, że omawiane oksyetylaty posiadają typowe cechy niejonowych środków powierzchniowo czynnych i można je z powodzeniem stosować jako zamienniki znanych surfaktantów.

Literatura

1. Hama I., Okamoto T., Nakamura H.: J. Am. Oil. Chem. Soc. 1995, **72**, 781 – 784.
2. Hama I., Okamoto T., Hidai E., Yamada K.: J. Am. Oil. Chem. Soc. 1997, **74**, 19 – 24.
3. Hama I., Sasamoto H., Okamoto T.: J. Am. Oil. Chem. Soc. 1997, **74**, 817 – 822.
4. Cox M.: J. Am. Oil. Chem. Soc. 1997, **74**, 847 – 859.
5. Hama I., Sakaki M., Sasamoto H.: J. Am. Oil. Chem. Soc. 1997, **74**, 829 – 835.
6. Hama I., Sakaki M., Sasamoto H.: J. Am. Oil. Chem. Soc. 1997, **74**, 823 – 827.
7. Cox M.: J. Surfact. Deterg. 1998, **1**, 11 – 22.
8. Hama I., Sasamoto H., Tamura T., Nakamura T. Miura K.: J. Surfact. Deterg. 1998, **1**, 11 – 22.
9. Hreczuch W.: J. Surf. Deterg. 1999, **2**, 287 – 292.
10. Hreczuch W., Pyżalski K., Rolnik K., Bekierz G., Szymanowski J., Holas J.: „Oxyethylated fatty acid methyl esters as nonionic surfactants”, 8 Kongres Surfaktantów Glornate CID, Neapol, 9 – 11.06.1999.
11. Hreczuch W., Szymanowski J., Bekierz G.: „Oksyetylaty estrów metylowych kwasów tłuszczowych jako nowy surowiec dla przemysłu detergentów”, II Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, 15 – 18 września 1997.
12. Siwek Z., Hreczuch W., Szymanowski J.: „Comparable gas chromatography analysis of ethoxylated fatty acid methyl esters with the use of packed and capillary columns”, IV Światowy Kongres Detergentów (AOCS), 1 – 3 października 1998, Montreux, Szwajcaria.
13. Hreczuch W. i współpr.: „Sposób oksyalkilenowania”, zgłoszenie pat. Nr 12/99-W.

Pracę wykonano w ramach międzynarodowego projektu EUREKA, nr E/1964 FAMEE

Czy można porównywać zatrudnienie w różnych jednostkach gospodarczych?

Mgr Marta PABISIAK, mgr inż. Adam DUDZICZ
Instytut Ekonomiki Przemysłu Chemicznego w Warszawie,
Zakład Ekonomiki i Organizacji Przedsiębiorstwa w Gliwicach

W każdej organizacji gospodarczej, bez względu na jej specyfikę istnieje szereg funkcji, które muszą być wykonywane. Jednym z zasadniczych problemów jest często odpowiedź na pytanie: jak w danych warunkach funkcjonowania firmy określić liczbę pracowników niezbędnych do realizacji poszczególnych funkcji.

O ile w przypadku stanowisk robotniczych, szczególnie w obszarze produkcji podstawowej powszechnie stosowane są normy obsad urządzeń, dostosowane do procesu technologicznego, o tyle w obszarze stanowisk nierobotniczych, szczególnie w szeroko pojętym obszarze „zarządu” przedsiębiorstwa występują problemy w ocenie optymalnej ilości pracowników.

Znaczna liczba dużych przedsiębiorstw, niegdyś państwowych, o wieloletnich tradycjach, przechodzi fazę różnego rodzaju restrukturyzacji. Tworzone są strategie, zgodnie z nimi następują zmiany systemów

zarządzania, w tym również struktur organizacyjnych. W wyniku tych zmian powstaje problem restrukturyzacji zasobów pracy, w efekcie czego rodzi się pytanie: jak radzą sobie z tym problemem inni, działający w zbliżonych warunkach?

Tak postawione pytanie wywołuje potrzebę podjęcia badań porównawczych stanu i struktury zasobów pracy dla wybranych grup przedsiębiorstw. Badania takie są możliwe w obrębie grupy przedsiębiorstw, charakteryzujących się pewnymi podobieństwami w zakresie profilu produkcyjnego, jak np. przedsiębiorstwa przemysłu chemicznego o przewadze produkcji aparaturowej lub inne zbliżone pod względem rodzaju procesu technologicznego lub branży.

W Instytucie Ekonomiki Przemysłu Chemicznego, w Zakładzie Ekonomiki i Organizacji Przedsiębiorstwa w Gliwicach zapoczątkowane zostały badania, których

przedmiotem jest stan i struktura zatrudnienia w podziale na stanowiska robotnicze i nierobotnicze, na których realizowane są grupy funkcji sklasyfikowane według 7 obszarów funkcjonalnych.

Celem prowadzonych prac jest dokonanie porównania stanu aktualnego zatrudnienia w poszczególnych obszarach funkcjonowania wybranej grupy przedsiębiorstw oraz prowadzenie bieżącego monitoringu wprowadzanych zmian.

Przedsiębiorstwa, nawet o podobnym profilu produkcyjnym i typie procesu technologicznego, charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem systemów zarządzania. Różnice te widoczne są szczególnie w zakresie:

- ♦ Struktury organizacyjnej, to jest wyodrębnienia pionów oraz podporządkowania im komórek organizacyjnych.
- ♦ Organizacyjnego przyporządkowania obszaru produkcji podstawowej i pomocniczej.
- ♦ Grupowania funkcji działalności przypisanych do realizacji poszczególnych komórek i pionów organizacyjnym.
- ♦ Obszaru funkcji działalności realizowanych własnymi służbami przedsiębiorstwa oraz funkcji zleczanych do realizacji odrębnym podmiotom gospodarczym, w tym w szczególności spółkom zależnym i stowarzyszonym.

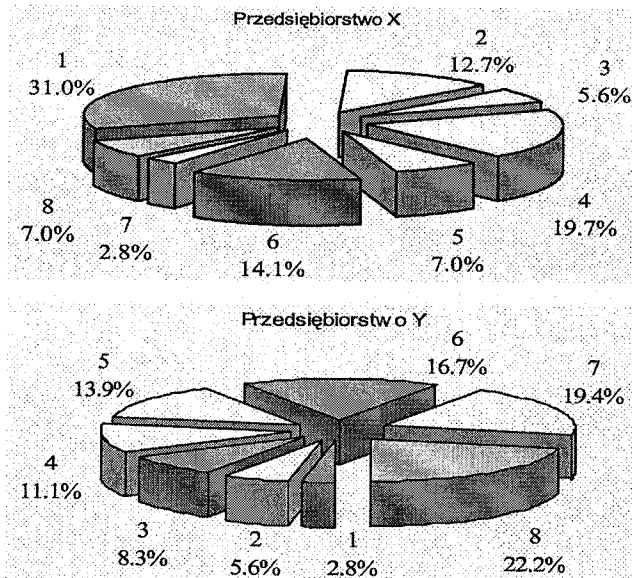
Występujące różnice narzucają konieczność preparacji materiału badawczego w taki sposób, aby uzyskać porównywalność i możliwość wnioskowania w odniesieniu do badanych przedsiębiorstw. W celu doprowadzenia materiału badawczego do porównywalności przyjęto podział funkcji działalności na 7 obszarów:

- I. Obsługa ogólna firmy
- II. Obsługa finansowo - księgową
- III. Marketing i handel
- IV. Rozwój
- V. Produkcja podstawowa
- VI. Produkcja pomocnicza - energetyka
- VII. Obsługa produkcji podstawowej i pomocniczej

W ramach 7. głównych obszarów wyodrębniono od 2 do 12 grup funkcji, przy czym stopień agregacji poszczególnych grup funkcji uzależniony jest od zakresów funkcji przypisanych komórkom organizacyjnym w badanych przedsiębiorstwach i został dobrany tak, aby umożliwić porównanie zatrudnienia w danym obszarze.

Poniższy przykład obrazuje porównanie struktury zatrudnienia w obszarze II: Obsługi finansowo-księgowej (8 grup funkcji).

Lp.	Grupy funkcji	X	Y
1	Zarządzanie finansami, obrót pieniężny	22	15
2	Controlling, planowanie, budżetowanie, analizy ekonomiczne	9	6
3	Rachunkowość majątkowa	4	4
4	Rachunkowość finansowa, materiałowa i ogólna	14	10
5	Rachunkowość kosztów	5	5
6	Rachuba wynagrodzeń	10	7
7	Ubezpieczenia majątkowe, podatki	2	5
8	Kontrola gospodarcza	5	3
	Zatrudnienie ogółem	71	55



Badaniami objęto również liczbę pracowników spółek zależnych i stowarzyszonych, realizujących działalność usługową na rzecz badanych przedsiębiorstw. Dotyczy to najczęściej grup funkcji obejmujących:

- remonty,
- transport samochodowy i kolejowy,
- obsługę socjalną i ochronę zdrowia,
- ochronę środowiska,
- obsługę laboratoryjną.

Do realizacji tematu wykorzystywana jest dokumentacja organizacyjna przedsiębiorstwa, obejmująca:

- schematy organizacyjne badanych przedsiębiorstw,
- katalog funkcji działalności zawierający zbiór funkcji działalności realizowanych w badanych przedsiębiorstwach,
- wykres *Hijmansa*¹, zawierający podział funkcji zamieszczonych w katalogu funkcji działalności na komórki organizacyjne, dokonany wg kryterium głównego wykonawstwa,
- etatyzację, uwzględniającą liczbę stanowisk w komórkach organizacyjnych wraz z nazewnictwem tych stanowisk.

Bazując na opracowanym wg jednolitej metody materiale analitycznym dla wybranej grupy przedsiębiorstw, możliwe jest kontynuowanie prac obejmujących monitoring dokonywanych zmian.

Wynikiem bieżącej aktualizacji danych źródłowych może być sporządzany corocznie raport o stanie i strukturze zatrudnienia w wybranej grupie przedsiębiorstw, umożliwiający śledzenie tendencji zmian związanych z funkcjonowaniem systemu zarządzania w poszczególnych przedsiębiorstwach.

Zastosowanie powyższej metody badań porównawczych stanu i struktury zatrudnienia wymaga uprzedniego wdrożenia w badanych przedsiębiorstwach jednolitego, wzorcowego katalogu funkcji działalności.

¹ Wykres *Hijmansa* to tablica przepływów informacyjno-decyzyjnych zawierająca w wierszach wykaz wszystkich funkcji działalności uwzględnionych w katalogu oraz w kolumnach wykaz jednostek występujących w strukturze organizacyjnej. Na przecięciu kolumn i wierszy oznacza się odpowiednimi symbolami udział jednostki organizacyjnej w realizacji danej funkcji, np. wykonanie, przekazywanie informacji, kontrola i inne.

Ułatwia to uzyskanie porównywalności danych w poszczególnych obszarach organizacyjnych ale może jednocześnie być wykorzystane w systemie zarządzania jako istotny element dokumentacji organizacyjnej, służący między innymi do sporządzania tablicy przepływów informacyjno-decyzyjnych (tablicy *Hijmansa*) oraz zakresów funkcji poszczególnych komórek organizacyjnych.

Należy zaznaczyć, że jak w każdym badaniu porównawczym tak i w tej metodzie wpływ na wyniki mają sytuacje patologiczne, jakich nie brakuje w systemach zarządzania.

Dlatego, wielkości przyjęte do porównań nie wskazują systemu modelowego, wskazują natomiast obszary funkcjonalne, w których odchylenia są znaczne i te obszary powinny być przedmiotem bardziej szczegółowych badań.

Przyczyny odchylenia mogą być różne, mogą wynikać z przyjęcia odmiennych rozwiązań w zakresie zarzą-

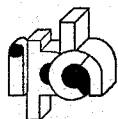
dzania obszarami funkcjonalnymi, ale mogą też wskazywać na obszary zorganizowane nieracjonalnie i wymagające pilnych działań restrukturyzacyjnych.

Niewątpliwym ciekawym uzupełnieniem prowadzonych dotychczas badań mogłoby być porównanie poziomu kosztów funkcjonowania stanowisk pracy w poszczególnych obszarach funkcjonalnych oraz kosztów zlecenia realizacji pewnych funkcji odrębnym jednostkom gospodarczym.

Streszczenie

W Zakładzie Ekonomiki i Organizacji Przedsiębiorstwa Instytutu Ekonomiki Przemysłu Chemicznego podjęto badania nad stanem zatrudnienia w przedsiębiorstwach chemicznych.

Celem badań jest porównanie stanu aktualnego zatrudnienia w poszczególnych obszarach funkcjonowania wybranej grupy przedsiębiorstw oraz prowadzenie bieżącego monitoringu wprowadzanych zmian.



Nadzwyczajne Ogólne Zgromadzenie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego

Warszawa, 28 listopada 2000 r.

28 listopada 2000 r. w siedzibie „CIECH” SA w Warszawie odbyło się Nadzwyczajne Ogólne Zgromadzenie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego, na którym dokonano rozwiązania Izby w dotychczasowej strukturze organizacyjnej oraz podjęto określone kroki w kierunku utworzenia nowej organizacji pod nazwą Polska Izba Przemysłu Chemicznego - Związek Pracodawców.

Obrady otworzył Przewodniczący Zarządu PIPC, Pan *Konstanty Chmielewski*, który po powitaniu przybyłych członków Izby i zaproszonych gości zaproponował kandydaturę Pana *Wiesława Kotsuta* na przewodniczącego Ogólnego Zgromadzenia, która przyjęta została jednogłośnie.

Porządek obrad Zgromadzenia obejmował:

1. Wybór Przewodniczącego Zgromadzenia
2. Przyjęcie porządku dziennego
3. Powołanie Komisji Uchwał
4. Powołanie Komisji Skrutacyjnej.
5. Przedstawienie sprawozdania Zarządu Izby za okres od poprzedniego Zgromadzenia Ogólnego, referenci: *K. Chmielewski, M. Walasiak*.
6. Dyskusja nad sprawozdaniem
7. Wystąpienie Przewodniczącego Komisji Rewizyjnej
8. Głosowanie w sprawie przyjęcia sprawozdania i udzielenia Zarządowi absolutorium
9. Przyjęcie Uchwał Zgromadzenia Ogólnego:
 - a) Uchwała o rozwiązaniu Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego

- b) Uchwała o przekazaniu majątku Izby nowej organizacji o nazwie „Polska Izba Przemysłu Chemicznego - Związek Pracodawców” oraz o przyjęciu przez nową organizację zobowiązań Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego
- c) Uchwała o wyznaczeniu likwidatora Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego
- d) Uchwała - Apel Ogólnego Zgromadzenia do członków Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego o przystąpienie do nowej organizacji: Polska Izba Przemysłu Chemicznego - Związek Pracodawców.

10. Sprawy różne:

- sprawozdanie Zespołu d/s kształtowania składu członkowskich w nowej organizacji PIPC-ZP
 - potrzeby finansowe Izby związane z jej likwidacją.
- Realizując w/w porządek obrad powołano Komisję Uchwał w składzie: Panowie *Andrzej Postupolski, Paweł Rozwadowski* i *Marian Surdyk* oraz Komisję Skrutacyjną: Państwo: *Katarzyna Ceglowska* i *Wojciech Filek*.

Sprawozdanie z działalności Izby przedstawił Przewodniczący Zarządu *Konstanty Chmielewski*, który omówił najważniejsze wydarzenia w pracach Izby w 12-letnim okresie jej działalności. Z kolei Pan *M. Walasiak* omówił najważniejsze sprawy w działalności Komisji i Zespołów Izby w ostatnim okresie, tj. w 2000 roku.

Najważniejsze elementy w/w sprawozdań zamieszczamy w dalszej części naszej relacji.

Przewodniczący Komisji Rewizyjnej, Pan *Władysław Kański*, przedstawił sprawozdanie Komisji Rewizyjnej Izby, które zwracało uwagę zarówno na osiągnięcia, jak i na braki w pracy Zarządu. Zakończyło się ono wnioskiem o udzielenie Zarządowi absolutorium za ostatni okres sprawozdawczy.

Pan *Konrad Jaskóła* przedstawił powody, dla których Izba zdecydowała się zakończyć swoją działalność w dotychczasowej formule. Od swojego powstania w 1988 roku Polska Izba Przemysłu Chemicznego działała w oparciu o prawo o stowarzyszeniach, bowiem do korzystania z regulacji prawnych dla izb gospodarczych, w Izbie była zbyt mała liczba zrzeszonych przedsiębiorstw (około 50), podczas gdy wymagane jest co najmniej 100. Izba była utrzymywana ze składek płatnych przez członków - osoby prawne, które wpływ na decyzje Izby miały poprzez swoich przedstawicieli (najczęściej przez prezesów zarządów).

W dyskusji zabrali głos:

- Pan *Mirostaw Śmiechowicz*
- Pan *Ludomir Ślusarski*
- Pan prof. *Edward Grzywa*
- Pan *Benedykt Michewicz*
- Pan *Mirostaw Malinowski*
- Pan *Kazimierz Klęk*
- Pan *Zbigniew Malczyk*
- Pan *Kazimierz Zagolda*
- Pan *Kazimierz Niedźwiedz*
- Pan *Konstanty Chmielewski*
- Pan *Jerzy Paprocki*

Uczestnicy dyskusji poruszali w niej m.in. następujące problemy:

- ♦ Osiągnięcia Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego w 12-letniej historii jej istnienia.
- ♦ Trudności i braki w działaniu PIPC.
- ♦ Wyczerpanie się dotychczasowej formuły PIPC.
- ♦ Założenia do programu i struktury nowej organizacji.
- ♦ Rola i miejsce dotychczasowych członków indywidualnych w nowej organizacji.

Po dyskusji przystąpiono do głosowania uchwał. Najważniejsza uchwała w sprawie likwidacji PIPC z dniem 15 grudnia 2000 roku była głosowana w sposób tajny. Oddzielne głosy oddawali członkowie zwyczajni, tj. osoby fizyczne, oddzielnie członkowie wspierający - osoby prawne.

Za podjęciem uchwały głosowało:

- 21 członków zwyczajnych tj. 84 %, przeciw 3 członków zwyczajnych, 1 głos nieważny,
- 32 członków wspierających tj. 85,5 %, przeciw 3 członków wspierających, 2 głosy nieważne.

Pan *Kośtut* podziękował ustępującym władzom Izby Przemysłu Chemicznego, za ich pracę w 12-letnim okresie istnienia Izby. Szczególne podziękowania Przewodniczący Zgromadzenia złożył na ręce Pana *Konstantego Chmielewskiego*, który przewodniczył Zarządowi Izby całe 12 lat. Oddzielne podziękowania zostały przekazane etatowym pracownikom Izby: Pani Dyrektor *Danucie Dzierzbickiej*, Panu *Mieczysławowi Wala-*

siakowi i Pani *Hannie Kilen*. Zgromadzenie poparło te podziękowania oklaskami.

Pozostałe uchwały głosowano w sposób jawny.

Uchwałę nr 2 w sprawie powołania likwidatora Izby w osobie Pana *Jerzego Wiśniewskiego*, członka Zarządu PIPC, przyjęto przy jednym głosie wstrzymującym się, tj. 24 członków zwyczajnych głosowało - za przyjęciem uchwały, 1 - wstrzymał się.

Po przyjęciu Uchwały Nr 2 kontynuowano dyskusję, w której m.in. Pan *Konrad Jaskóła* poinformował, że likwidacja Izby pociąga za sobą dodatkowe koszty w wysokości 280 tysięcy złotych. Koszty te wynikają z konieczności wypłat odpraw pracownikom, wynagrodzenia likwidatora i innych. Członkowie wspierający - największe przedsiębiorstwa chemiczne - zobowiązały się do pokrycia tej kwoty jednorazowymi wpłatami dodatkowymi. Majątek Izby jest niewielki (2 komputery, meble biurowe) i zostanie przekazany ZPPC. Istnieje oczekiwanie, że do końca 2000 roku członkowie Izby wstąpią do Związku Pracodawców Przemysłu Chemicznego, który do 15 stycznia 2001 r. zwoła Walne Zgromadzenie swoich członków i dokona odpowiednich, a już przygotowywanych zmian w swoim statucie. Zostanie ustalona nowa nazwa organizacji i wybrane nowe władze. W ten sposób procedura likwidacji Izby i powoływania nowej organizacji przedsiębiorstw przemysłu chemicznego została uproszczona i nie wymaga długotrwałych rejestracji sądowych.

Po dalszej dyskusji poddano pod głosowanie szereg Uchwał Ogólnego Zgromadzenia:

- ♦ Przegłosowano Uchwałę Nr 3 o przekazaniu majątku i zobowiązań Izby Związkowi Pracodawców Przemysłu Chemicznego. Uchwałę tę przyjęto. Za przyjęciem Uchwały głosowało 23 członków zwyczajnych, 1 - wstrzymał się, 1 - przeciw.
- ♦ Podjęto Uchwałę Nr 4 o odwołaniu Przewodniczącego Zarządu, Zarządu i Komisji Rewizyjnej. Za przyjęciem Uchwały głosowało 25 członków zwyczajnych i 37 członków wspierających.
- ♦ Przyjęto jednogłośnie tekst Uchwały Nr 5 - apelu do członków PIPC o wstępowanie do nowej organizacji. Za przyjęciem Uchwały głosowało 25 członków zwyczajnych oraz 37 członków wspierających tj. Uchwała przeszła jednogłośnie.
- ♦ Przegłosowano Uchwałę Nr 6 o udzielenie Zarządowi absolutorium - Uchwałę przyjęto jednogłośnie, tj. za przyjęciem głosowało 25 członków zwyczajnych i 37 członków wspierających.

Po uchwaleniu w/w Uchwał obrady Zgromadzenia kontynuowano; omawiano sprawy różne:

- ♦ Pan *W. Kośtut* przedstawił przygotowany przez zespół kierowany przez *W. Wawaka* projekt powiązania w nowej organizacji wysokości składek członkowskich z liczbą głosów na Walnym Zgromadzeniu. Członkowie - osoby prawne - płacący najwyższe składki (sprzedaż roczna powyżej 400 milionów zł) mieliby 3 głosy na posiedzeniach Walnego Zgromadzenia. Firmy mniejsze (sprzedaż roczna poniżej 400 milionów zł) miałyby 2 głosy, instytucje i firmy o małej sprzedaży płaciłyby najniższe składki i miały 1 głos.

- ◆ Pani *Danuta Dzierzbicka* przedstawiła finansową sytuację Izby. Do 15 listopada wpłynęło składek 804.000,00 zł, a preliminarz przewidywał wydatki w 2000 roku w wysokości 1.055.000,00 zł. Izba ma zobowiązania z tytułu zamówionych ekspertyz, które zostały wykonane, a na których zapłacenie nie ma środków. Zarząd zwrócił się do członków o dodatkową wpłatę na pokrycie kosztów likwidacji.
- ◆ Pan *W. Kotsut* zapowiedział, że Komisja Uchwał i Wniosków Zgromadzenia po posiedzeniu opracuje

wnioski wynikające z obrad i przekaże je nowej organizacji. Następnie ogłosił zakończenie obrad Nadzwyczajnego Walnego Zgromadzenia Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego. Pan *Konstanty Chmielewski* podziękował Panu *K. Jaskóle* za kierowanie pracami przygotowawczymi związanymi z transformacją Izby a Panu *W. Kotsutowi* za sprawne prowadzenie obrad.

Niniejsze sprawozdanie opracowano na podstawie protokołu z Obrad Zgromadzenia

Sprawozdanie Zarządu z działalności Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego w latach 1988-2000 (obszerne wyjątki)

Polska Izba Przemysłu Chemicznego powstała w 1988 roku staraniem przedstawicieli 18 czołowych przedsiębiorstw przemysłu chemicznego oraz 21 osób fizycznych - pracowników polskiego przemysłu chemicznego, 2 września 1988 r. Statut Izby Przemysłu Chemicznego (zmiana nazwy na Polską Izbę Przemysłu Chemicznego nastąpiła dopiero w 1992 r.) został zarejestrowany na podstawie Prawa o stowarzyszeniach w wydziale Społeczno-Administracyjnym Urzędu Miasta Stołecznego Warszawy. Izba została wpisana do Rejestru stowarzyszeń i zawiązków i uzyskała osobowość prawną.

6 października 1988 r. odbyło się I Ogólne Zgromadzenie Izby, na którym wybrano władze Izby oraz uchwalono program działalności Izby Przemysłu Chemicznego.

Dla realizacji swoich celów ujętych w Statucie Izby oraz uchwałach programowych podejmowanych przez kolejne Ogólne Zgromadzenie, Zarząd powołał 8 Zespołów problemowych oraz 7 Komisji branżowych. W ciągu 12 lat istnienia Izby nastąpił istotny wzrost liczby jej członków. Z 18 członków wspierających i 21 członków indywidualnych - założycieli Izby, doszliśmy do 61 członków wspierających (zbiorowych) i 51 członków indywidualnych. W tej liczbie znajdują się również 4 Stowarzyszenia branżowe:

1. Polskie Stowarzyszenie Przetwórców Tworzyw Sztucznych
2. Stowarzyszenie Producentów Kosmetyków i Chemii Gospodarczej
3. Stowarzyszenie Producentów Środków Ochrony Roślin
4. Stowarzyszenie Polskich Producentów Farb i Lakierów

oraz Związek Pracodawców Przemysłu Chemicznego w Polsce, skupiający 10 przedsiębiorstw przemysłu chemicznego a także Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Stowarzyszenia branżowe przyczyniły się do dezintegracji przemysłu jako całości i jego osłabienia.

Większość Zespołów i Komisji pracowała intensywnie. Inne nie podjęły działalności lub jej zakres pokrywał się z działaniami afiliowanych Stowarzyszeń.

Działania Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego nakierowane być miały na:

- ◆ umocnienie pozycji polskiego przemysłu chemicznego w gospodarce narodowej;
- ◆ wzmocnienie więzi kooperacyjnych w przemyśle chemicznym;
- ◆ restrukturyzację i modernizację przemysłu chemicznego;
- ◆ integrację i współdziałanie z europejskim i światowym przemysłem chemicznym

Główne obszary działań Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego:

1. Ochrona środowiska, w tym:
 - ◆ Analiza stanu funkcjonowania i korzystania ze środowiska przez przedsiębiorstwa przemysłu chemicznego
 - ◆ Badanie zmian wielkości oddziaływania instrumentów finansowych w ochronie środowiska
 - ◆ Opracowywanie diagnozy barier i problemów związanych z uwarunkowaniami prawnymi gospodarczego korzystania ze środowiska
 - ◆ Opracowywanie analiz i argumentów do dyskusji i udziału w pracach nad nowelizacją aktów prawnych dotyczących korzystania przez przemysł chemiczny ze środowiska
2. Koordynacja i udział w pracach nad programem sektorowym „Wielka Synteza Chemiczna” (d. „Ciężka Chemia”).
3. Udział w pracach w zakresie wdrażania Konwencji o Zakazie Broni Chemicznej.
4. Rozwiązywanie problemów związanych z energetyką w przemyśle chemicznym, w tym opiniowanie kolejnych wersji „Prawa energetycznego” i innych tworzonych aktów prawnych oraz organizacja warsztatów roboczych dla energetyków.

Działalność Komisji i Zespołów PIPC

Główne działania PIPC realizowane były w ramach Komisji i Zespołów problemowych. Na podkreślenie zasługują osiągnięcia następujących Zespołów i Komisji:

■ Zespół d/s Ochrony Środowiska

W ramach prac Zespołu d/s Ochrony Środowiska przygotowywano Raporty o ochronie środowiska w przemyśle chemicznym. Raporty te opracowane zostały na podstawie własnej bazy danych oraz wyników ankiet z przedsiębiorstw. Zakłady przemysłu chemicznego czynią starania dla zminimalizowania swojego szkodliwego oddziaływania na środowisko. Zmniejszenie szkodliwego wpływu jest szczególnie widoczne w gospodarce wodno-ściekowej oraz niektórych kategoriach emisji z I grupy opłat.

Ważnym osiągnięciem Zespołu było przygotowanie opinii o projektach aktów prawnych z dziedziny ekologii i bezpieczeństwa procesowego. Opinie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego w tej sprawie prezentowane były: Sejmowej Komisji Ochrony Środowiska, Ministrowi Środowiska oraz Ministrowi Gospodarki, a także innym ośrodkom decyzyjnym. Należy podkreślić, że w wyniku tych działań niektóre z przepisów proponowanych przez Ministerstwo Środowiska w projekcie Ustawy o ochronie środowiska oraz Ustawy o odpadach, zostały zmienione zgodnie z naszymi opiniami. Projekty aktów wykonawczych również uwzględniają nasze sugestie.

◆ Program Responsible Care (Odpowiedzialność i Troska)

Działania w celu zwiększenia liczby uczestników Programu Responsible Care przynoszą efekty. Nie są to jeszcze efekty na miarę oczekiwań, ale do programu Responsible Care przystąpiło już 12 przedsiębiorstw, w większości rekrutujących się spośród członków Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego.

Zarząd Izby powołał Kapitułę Programu ostatnio pod przewodnictwem Pana *Kazimierza Zagrody*, a liczba uczestników programu zwiększyła się do 18 przedsiębiorstw.

■ Komisja Nawozowa

Komisja ta współpracuje m.in. z Komisjami Sejmowymi: Systemu Gospodarczego i Przemysłu oraz Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, prezentując stanowisko przemysłu nawozowego w istotnych problemach przy tworzeniu aktów prawnych.

Komisja opracowała stanowisko przemysłu nawozowego do aktów przygotowanych przez Ministerstwa Rolnictwa i Gospodarki mówiących o nawozach i nawożeniu. Ponadto staraniem Komisji opracowano i uruchomiono system informacji w zakresie produkcji i obrotu nawozami. Bardzo istotnym elementem pracy Komisji Nawozowej jest problem cen gazu dla przemysłu nawozowego. Komisja Nawozowa prowadzi również szeroką współpracę z organizacjami międzynarodowymi w sektorze nawozowym, intensywną walkę o interesy polskiego przemysłu nawozowego i rolnictwa.

■ Zespół d/s Energetyki

Zespół kontynuuje działalność opiniotwórczą. Opracowano m.in., opinie do kolejnych wersji Prawa E-

nergetycznego. Zespół podjął prace nad problemami związanymi z wdrażaniem nowego „Prawa Energetycznego” i jego interpretacją.

Opracowano również stanowisko Izby do pakietu Rozporządzeń Rady Ministrów w/s ograniczeń w poborze mocy elektrycznej i paliw gazowych w latach 1996-1997 oraz do szeregu innych projektów aktów prawnych, dotyczących żywotnych interesów przemysłu chemicznego.

■ Zespół Doradców Naukowych

Zespół ten koordynował przygotowania do zorganizowania pierwszego Konkursu PIPC pt. „Twórcze osiągnięcia technologiczne w dziedzinie doskonalenia i rozwoju procesów i produktów chemicznych”. Inspirował udział PIPC w III Kongresie Technologii Chemicznej.

■ Program Sektorowy „Wielka Synteza Chemiczna”

Polska Izba Przemysłu Chemicznego jest generalnym koordynatorem opracowania tego Programu. W 1996 roku odbyło się posiedzenie Kierownictwa Resortu Przemysłu i Handlu na temat zatwierdzenia i wdrożenia Programu.

Minister Przemysłu pozytywnie ocenił przedstawiony Program, zgadzając się z wnioskiem, że należy nadać mu rangę Programu Rządowego. Po przedstawieniu i zaakceptowaniu przez Kierownictwo ostatecznego tekstu, Program został przekazany pod obrady KERM.

W lutym 1997 roku Komitet Ekonomiczny Rady Ministrów przyjął Program Sektorowy „Wielka Synteza Chemiczna” celem ostatecznego zatwierdzenia go przez Rząd. Aktualnie przewidziane jest powtórne rozpatrzenie Programu przez KERM po uzupełnieniu go o elementy procesów prywatyzacyjnych.

■ Współpraca z zagranicą

Współpraca Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego z zagranicą realizowana była między innymi w następujących grupach zagadnień:

- współpraca z izbami i organizacjami zagranicznymi.

Głównymi partnerami tej współpracy jest Europejska Rada Przemysłu Chemicznego CEFIC, której członkiem afiliowanym od 1992 roku jest PIPC oraz agendy EKG ONZ i Unii Europejskiej.

- organizacja i udział w imprezach międzynarodowych.

Przedstawiciele PIPC uczestniczą m.in. w dorocznych Konferencjach „CEFIC Economic Outlook”, a także w sympozjach i konferencjach, takich jak: „Eastchem”, „Cenchem”, „Responsible Care” i szeregu innych.

- stała współpraca z międzynarodowymi organizacjami branżowymi w sektorze nawozowym: IFA (International Fertilizer Association), IFDC (International Fertilizer Development Centre), EFMA (European Fertilizer Manufacturers Association); w sektorze chlorowym – EUROCHLOR oraz w innych branżach takich jak petrochemia, tworzywa sztuczne, kwas siarkowy.

Kontynuowana była współpraca z Komitetami i gru-

pami branżowymi CEFIC, m.in. w zakresie takich zagadnień jak: ochrona środowiska, ekonomika i statystyka, szkolenie zawodowe, wdrażanie Konwencji o Zakazie Broni Chemicznej, energetyka.

Działalność informacyjno-promocyjna PIPC

- Biuro Izby utrzymuje kontakty z firmami zagranicznymi, Biurami Handlowymi Ambasad RP oraz Izbami/Stowarzyszeniami przemysłu chemicznego innych krajów, udzielając informacji o polskim przemyśle chemicznym, wyrobach tego przemysłu, producentach. PIPC objęła patronatem szereg konferencji, sympozjów, targów i wystaw specjalistycznych.
- Zwiększył się zakres publikacji PIPC w czasopiśmie krajowych i zagranicznych. Podstawową publikacją jest wydawany przez PIPC Raport Roczny „Polski przemysł chemiczny” (edycja polsko-angielska). Raport ten został w 2000 roku wydany po raz szósty. W maju 1997 r. zainicjowano wydawanie nowego rocznika PIPC poświęconego zagadnieniom ekologii „Raport Środowiskowy”. W 2000 roku ukazała się jego czwarta edycja.
- Publikacje Izby ukazują się również w czasopiśmie branżowych i ogólnogospodarczych takich, jak „Przemysł chemiczny” i „Chemik” (organy PIPC), „Nowe Życie Gospodarcze”, „Ekopartner”, „Ekoprofit” oraz w fachowej prasie zagranicznej „Encyclopaedia of Polish Industry”, „European Chemicals News”, „Chemical Week”.
- Polska Izba Przemysłu Chemicznego we współpracy ze Stowarzyszeniem Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych i Technicznych co roku organizuje dla nauczycieli w Polsce konkurs CEFIC na najlepszą formę realizacji edukacji przyrodniczej „Science Education Award”. Prace polskich nauczycieli w skali europejskiej uzyskiwały: w 1996 r. – Wyróżnienie za zajęcie VII miejsca, w 1997 r. – III Nagrodę, w 1998 r. – Wyróżnienie za zajęcie V miejsca, w 1999 roku – wyróżnienie.

Współpraca z organizacjami krajowymi

PIPC współpracuje ze Stowarzyszeniami branżowymi afiliowanymi przy PIPC.

Ponadto Izba współpracuje z Krajową Izbą Gospodarczą, Klubem 500, Business Foundation Club, wydziałami chemicznymi polskich uczelni oraz Instytutami branżowymi. Określony zakres współpracy dotyczy Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego - dotyczy to aktualnie między innymi ustanowienia nowej wersji odznaczenia „Zasłużony dla Przemysłu Chemicznego” oraz organizacji ogólnopolskiego muzeum przemysłu chemicznego.

Wymieniona działalność merytoryczna Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego prowadzona jest zarówno przez Zarząd Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego jak i Komisje Branżowe oraz Zespoły Problemowe.

Osiągnięcia minionych 12 lat wymagały wielkiego nakładu pracy całej rzeszy członków Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego. Nie było to łatwe - praca na rzecz Izby w połączeniu z pracą zawodową stwarzały jej członkom niemałe trudności, ale grono najaktywniejszych, którym zawdzięczamy lwią część naszego sukcesu, stale rosło.

We wrześniu 1997 roku Ogólne Zgromadzenie sprawozdawczo-wyborcze obradujące w siedzibie Petrochemii Płock SA dokonało oceny działalności Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego II kadencji (1992-1997) i wyboru władz na III kadencję, która powinna kończyć się w 2001 roku.

W ramach konsolidacji sił i środków zrealizowano I etap połączenia Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego ze Związkiem Pracodawców Przemysłu Chemicznego w Polsce poprzez afiliację przy PIPC i utworzenie wspólnego Biura. Obecnie realizowany jest II etap połączenia obu organizacji.

STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
ZARZĄD Oddziału Gliwice

Sekcja Korozji
PRZY ZARZĄDZIE GŁÓWNYM SITPCHEM

ZAPRASZAJĄ NA

IX KONFERENCJĘ NAUKOWO-TECHNICZNĄ
PROMOCJE'2001

ANTYKOROZJA

❖ SYSTEMY ❖ MATERIAŁY ❖ POWŁOKI ❖

21-23 MARCA 2001

w USTRONIU-ZAWODZIU, w Hotelu „Sokół”

INFORMACJE

MGR INŻ. GRAŻYNA KRÓL
TEL. (032) 2320732 w.22
lub 0605321503

MGR INŻ. MAŁGORZATA ZUBIELEWICZ
TEL. (032) 2319041

MGR INŻ. ELŻBIETA JARGUZ
0605595417

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

Nowy detektor HPLC

Antek Instruments, Inc. wprowadza nowy model 8060 Nitrogen Specific HPLC Detector (HPLC-CLND), który potrafi ilościowo oznaczyć nieznaną substancję bez potrzeby stosowania nieznanego wzorca. Jego ekwimolarna odpowiedź pozwala na ilościowe oznaczenie wszystkich związków zawierających azot przy użyciu łatwo dostępnych wzorców, w zakresie ponad 5 rzędów wielkości – związków kompleksowych z jednym wzorcem. Ponieważ CLND odpowiada tylko na związki zawierające azot, jest on idealny do użytku bez różniczkowania. Do wprowadzonych nowości należą: elektroniczne kontrolery przepływu masy, nebulizer ze stali nierdzewnej oraz ergonomiczna konstrukcja, która zapewnia oszczędność miejsca. (MG)

G. I. T. Laboratory Journal 1999, 3, nr 1, 52

Monitorowanie siarki

Nowe europejskie dyrektywy dalszego obniżania zanieczyszczeń pochodzących z transportu drogowego dotyczą redukcji zawartości siarki, benzenu aromatycznych i oliw w paliwach naftowych i dieslowskich. Nowa, bliska wprowadzenia rentgenowska fluorescencyjna metoda o rozproszonej długości fali (WDXRF) ISO 14596 wymaga dla siarki dokładnych pomiarów, do poziomu niskich stężeń w zakresie ppm. Dla sprostania takim wymaganiom opracowano nowy Oxford MDX 1060 (o podwyższonej czułości) pakiet dotyczący zastosowań siarki w produktach naftowych („Sulphur in petroleum products applications package”). Układ składa się z całkowicie zintegrowanego spektrometru, wykorzystującego technikę WDXRF. Posiada on unikatowy system detekcji pozwalający na dokonywanie równoczesnego pomiaru stężeń w zakresie od procentów do poziomu ppm, w najróżniejszych rodzajach próbek w ciągu sekund. Został on skonstruowany z myślą o użytkowniku przemysłowym. Ma on solidną budowę i zwartą konstrukcję i może być umieszczany w pobliżu kontrolowanej instalacji. Dzięki op-

rogramowaniu w Windows rutynowa analiza jest szybka, dokładna i prosta w obsłudze dla niekwalifikowanego personelu przez całą dobę. (MG)

G. I. T. Laboratory Journal 1999, 3, nr 1, 56

Spektrofluorometryczna wstrzykowa metoda oznaczania rtęci (II)

Kontakt: B. S. F. Band; fax: +54-291-4595160, Argentyna

Metoda ta polega na tworzeniu kompleksu między Hg (II) i użytą po raz pierwszy w tym celu kalceina przy pH 11 – 12. Długość fali wzbudzonej wynosi 324 nm, a fali emisyjnej 522 nm. Wykres kalibracji wykazuje liniowość w zakresie stężeń 7,7 do 128 $\mu\text{g l}^{-1}$, szybkość próbkowania 90/h. Ślady rtęci w wodach naturalnych oznaczano stosując zmodyfikowany przewod rozdzielczy dla strumienia EDTA, w celu zminimalizowania zakłóceń ze strony wapna i magnezu. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 4, 881

Oznaczanie Ag, Hg i Pb

Kontakt: O. Zaporozhets; fax: +380-44-2210211, Ukraina

Otrzymano modyfikowane sorbenty z ditizonem i ditizonianem cynku zaadsorbowanymi na powierzchni krzemionki i zbadano adsorpcję jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Opracowano skale barw do wizualnego testowego wykrywania Ag(I), Hg(II) i Pb(II). Stwierdzono, że modyfikowane żele krzemionkowe nadają się do półilościowego oznaczania jonów wymienionych metali w maślanie oraz w wodzie naturalnej, mineralnej i odpadowej. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 4, 865

Automatyczna analiza dodatków do poliolefin

Analizator 9000VSA azotu i siarki firmy Antek Instruments z automatem do pobierania próbek stałych analizuje poliolefiny na zawartość wielu dodatków, stosowanych przy ich wytwarzaniu. Są to np. antystatyki, antyutleniające, stabilizatory ultrafioletu i in. Próbkę można

analizować w postaci grudek bez ich przygotowywania lub w kapsułkach. W rutynowym postępowaniu odważa się próbki w karuzeli automatu 53-pozycyjnego, wprowadza odważki próbek i oprogramowanie Antka dokonuje reszty. Parametry ruchowe można wprowadzać do pamięci i przywoływać je w razie potrzeby. Analizę czystości dodatku luzem i regularną kontrolę ilości dodawanych związków do wsadu żywności prowadzi się dla monitorowania jakości produktu i kontroli kosztu produkcji. (MG)

G. I. T. Laboratory Journal 1999, 3, nr 1, 56

Wstrzykowe, kinetyczne i spektrofotometryczne oznaczenie kwasu askorbinowego

Kontakt: Jing Fan; fax: +86-373-3383145, Chiny

Procedura polega na osłabianiu przez kwas askorbinowy wzmacniającego wpływu szczawianu na układ dichromian potasu – jodan potasu/rodamina 6G. Metodę tę zastosowano z powodzeniem do oznaczania kwasu askorbinowego w farmaceutykach, pomidorach i pomarańczach. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 4, 893

Spektrofotometryczne oznaczenie azotynów i azotanów

Kontakt: N. A. Zatar; fax: +972-9-2387982, Izrael

Metoda polega na redukcji siarczkiem sodu kwasu fosfomolibdenowego do błękitu, który utlenia się azotynem, co powoduje wprost proporcjonalne do jego ilości zmniejszenie się absorbancji niebieskiego koloru. Adsorbancja monitorowana jest przy fali 814 nm. Omówiono wpływ różnych czynników, takich jak: kwasowość, trwałość kompleksu, czas, temperatura oraz stężenie fosforanów, Mo i siarczynu sodu, a także tolerancję ilościową innych jonów. Metoda jest stosowana do oznaczania azotynów i azotanów w wodzie, mięsie i warzywach. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 4, 819

ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Sztywna pianka poliuretanowa o strukturze otwartokomórkowej

Ujawniono sposób wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o strukturze otwartokomórkowej przez reakcję polizocyjanianu z polioliem w obecności poroforu, wody i środka otwierającego komórki.

Środek otwierający komórki stanowi kombinację polioksyalkilenopolisiloksanu o temperaturze zmięknienia 65°C lub poniżej, oraz drugiej substancji o krytycznej powierzchniowej energii swobodnej poniżej około 23 mJ/m².

Korzystną drugą substancję stanowi poli(tetrafluoroetylen) w postaci drobnych cząstek. (20 zastrzeżeń)

A1 (21) 333976 (22) 1997 12 12
THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, US

Sposób wytwarzania poliestrów przez polikondensację katalityczną, poliester wolny od antymonu oraz sposób prowadzenia katalitycznej reakcji estryfikacji lub transestryfikacji

Sposób wytwarzania poliestrów przez polikondensację katalityczną polega na tym, że jako katalizator stosuje się szczawian tytanylo-litowy. Sposób umożliwia otrzymanie poliestru o korzystniejszych własnościach kolorystycznych w stosunku do innych katalizatorów typu szczawianu tytanylu oraz wolnego od antymonu. Przedmiotem wynalazku jest także poliester wolny od antymonu, wytworzony sposobem według wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób prowadzenia katalizowanej reakcji estryfikacji lub transestryfikacji, polegający na tym, że jako katalizator stosuje się szczawian tytanylo-litowy. (10 zastrzeżeń)

A1 (21) 334208 (22) 1999 07 06
ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC., Philadelphia, US

Stabilizowany nadtlenohydrat węgla sodu

Przedmiotem wynalazku jest stabilizowany nadtlenohydrat węgla sodu (SCPH), składający się z granulowanego nadtlenohydratu węgla sodu, otrzymanego z niekryształicznego nadtlenohydratu węgla sodu i mający na sobie warstwę powlekającą,

w którym ta warstwa powlekająca zawiera siarczan sodu i środek chelatujący wybrany z zespołu obejmującego: (a) pochodne kwasu (poli) aminofosfornego, (b) pochodne kwasu (poli) aminopolikarboksyowego oraz (c) pochodne N-bis- lub tris-[1,2-dikarboksyetoksy]etylo]-aminy. Stabilizowany SCPH można wytwarzać przez powlekanie fluidalne. Powleczony SCPH ma dobrą stabilność, gdy zostanie użyty w detergencie zawierającym zeolity. (16 zastrzeżeń)

A1 (21) 333971 (22) 1999 06 24
KEMIRA CHEMICALS OY, Helsinki, FI

Sposób odwadniania węgla wapniowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób odwadniania wodnej zawiesiny węgla wapniowego. Dokładniej wynalazek dotyczy zastosowania niejonowych środków powierzchniowo czynnych przy odwadnianiu wodnych zawiesin aragonitowego strąconego węgla wapniowego. Zawiesiny węgla wapniowego odwodnione z zastosowaniem niejonowych środków powierzchniowo czynnych według niniejszego wynalazku mają wyższą zawartość substancji stałych, zmniejszone zapotrzebowanie środków dyspergujących i wyższą wydajność. (3 zastrzeżenia)

A1 (21) 334069 (22) 1997 12 03
MINERALS TECHNOLOGIES INC., New York, US

Sposób wytwarzania aromatycznych amin przez uwodornianie w fazie gazowej

Ujawniono sposób wytwarzania aromatycznych amin przez katalityczne uwodornianie odpowiednich aromatycznych nitrozwiązków w fazie gazowej na unieruchomionym katalizatorze, który zawiera jeden lub więcej metali z grupy VIIIa, Ib, IIb, IVa, Va, VIa, IVb i Vb układu okresowego pierwiastków (Mendelejewa), na nośniku ceramicznym o powierzchni BET mniejszej niż 40 m²/g, przy molowej proporcji wodoru do grupy lub grup nitrowych wynoszącej 3:1 do 30:1, w temperaturze w złożu katalizatora wynoszącej 180 do 500°C, znamieny tym, że obciążenie katalizatora stosowanymi aromatycznymi nitrozwiązkami jest ciągle lub stopniowo zwiększane z od

0,01 do 0,5 na 0,7 do 5,0 kg/lxh, przy czym maksimum obciążenia uzyskiwane jest w ciągu 10 do 1000 godzin. Sposób można przeprowadzić bez problemów w skali technicznej i zabezpiecza on wysoką wydajność na jednostkę czasu i objętości katalizatora wraz z polepszoną zdolnością produkcyjną stosowanych katalizatorów. (4 zastrzeżenia)

A1 (21) 334927 (22) 1997 12 01
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE

Zastosowanie polioli opartych na tlenku butylenu (TB) do poprawy mieszalności pentanu i cyklopentanu w sztywnych piankach poliuretanowych

Wynalazek dotyczy formułowanej mieszanki polietero- lub poliesteropoliolowej, przydatnej do wytwarzania pianek poliuretanowych lub polizocyjanuranowych.

Formułowana mieszanka polioliowa zawiera polioli pochodzący od tlenku butylenu, oraz węglowodorowy porofor, taki jak np. pentan lub cyklopentan.

Zastosowanie polioli opartych na tlenku butylenu umożliwia wprowadzenie wystarczającej ilości węglowodorowego poroforu w celu wytworzenia pianek o małej gęstości, bez wprowadzania w wyższym stężeniu wody do kompozycji do wytwarzania pianki poliuretanowej. (14 zastrzeżenia)

A1 (21) 333975 (22) 1997 12 19
THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, US

Ulepszony sposób wytwarzania fenolu i acetonu z kumenu

Wynalazek dotyczy ulepszonych sposobu wytwarzania fenolu i acetonu przez utlenianie kumenu do technicznego nadwodorotlenku kumenu (CHP) z katalitycznym rozszczepianiem CHP, przy którym produkty utleniania załącza się aż do zawartości kumenu w technicznym nadwodorotlenku kumenu 21 - 30% wag., a mieszaninę tę poddaje się rozszczepieniu katalitycznemu. (10 zastrzeżeń)

A1 (21) 334097 (22) 1997 12 10
ILLA INTERNATIONAL LTD., St. Petersburg, RU; PHENOLCHEMIE GMBH & CO. KG, Gladbeck, DE

(Opracowano na podst. Biuletynu Urzędu Patentowego Nr 1, 2 i 3/2000)

NOWINY TECHNOLOGICZNE

Tworzywa sztuczne

Polimeryzacja wolnorodnikowa w cieczach jonowych

Chemicy brytyjscy wykorzystali ciecz jonową dla opanowania jednej z głównych trudności, jakie występują podczas żyjącej polimeryzacji wolnorodnikowej, katalizowanej metalami przejściowymi, mianowicie zanieczyszczenie produktu polimerowego katalizatorem. Prof. *D. M. Haddleton* i współpracownicy z Uniwersytetu Warwick (Anglia) oraz prof. *K. R. Seddon* z Queen's University of Belfast (Północna Irlandia) do żyjącej polimeryzacji metakrylanu metylu zastosowali katalizator Cu(I) rozpuszczony w cieczy jonowej i otrzymali w zasadzie wolny od miedzi poli(metakrylan metylu).

Żyjąca polimeryzacja jest jedną z wielu reakcji bez końca czyli reakcją, w której samorzutne zakończenie łańcucha przebiega wolniej niż jego wzrost. Pozwala ona na otrzymywanie silnie rozgałęzionych funkcjonalizowanych makromolekuł, o dokładnie kontrolowanej architekturze molekularnej i wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych.

Autorzy uznali swoją metodę za pierwszą kontrolowaną polimeryzację w cieczy jonowej. Prof. *Haddleton* kieruje zespołem około 20 badaczy, zajmujących się opracowywaniem kontrolowanej polimeryzacji wolnorodnikowej pod kątem otrzymywania polimerów dla powłok, do uwalniania leków, wyrobu kosmetyków i soczewek kontaktowych oraz do innych celów.

Zastosowanie metali przejściowych, np. Cu(I), do procesów żyjącej polimeryzacji szybko się rozwija. Układy z katalizatorem Cu(I) mają zwykle ligandy z zasad *Schiffa*, które pozwalają na otrzymywanie polimerów o wąskiej polidispersyjności, a także kopolimerów blokowych i polimerów gwiaździstych z różnymi grupami funkcyjnymi, bez konieczności chemicznej ochrony tych grup.

Specjaliści od cieczy jonowych: *Seddon*, *Haddleton* i współpracownicy wykazali, że polimeryzacja metakrylanu metylu ulega przyspieszeniu, jeżeli katalizator, tj. Cu(I)-*N*-propylo-2-pirydyloimetaniminę rozpuścić w heksafluoranie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym, [bmim] – [PF₆]) jako cieczy jonowej. Powstały polimer można łatwo wyekstrahować z układu poreakcyjnego toluenem, który nie miesza się z cieczą jonową ani katalizatorem.

We wcześniejszych procesach polimeryzacji prowadzonej w cieczach jonowych, jak np. polimeryzacja etylenu metodą *Zieglera-Natty* i oligomeryzacja butenu, stosowano wrażliwe na działanie wody chlorogliniano-cieczy jonowe. Polimeryzacja metakrylanu metylu w [bmim][PF₆] odpornym na działanie powietrza i wody jest pierwszym przykładem zastosowania do tego celu niehigroskopijnej cieczy jonowej. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 10

Nowa bakteriostatyczna przędza nylonowa

Francuska Rhodia wkroczyła w kontrowersyjną dziedzinę bakteriostatycznych wyrobów konsumpcyjnych, przez wprowadzenie na rynek bakteriostatycznej tekstylnej przędzy nylonowej. Przędza, która zawiera niewymieniony z nazwy bakteriostat w polimerze, ogranicza powstawanie nieprzyjemnych zapachów ciała przez hamowanie wzrostu bakterii i jest przeznaczona do takich zastosowań, jak odzież sportowa, bielizna, skarpetki i pończochy oraz rajstopy. Włókno wystartowało w Brazylii w lutym 2000 r. pod nazwą handlową Amni Biotech i zostało wprowadzone w całym świecie w październiku 2000 r., otwierając rynek o potencjalnej wartości rocznej ~ 305 mln USD na wszystkie wymienione zastosowania. Zdaniem firmy, nowa technologia otwiera drogę do wprowadzania do polimeru nylonowego innych funkcjonalnych dodatków, takich jak środki blokujące promieniowanie UV, repelenty komarów, środki nawilżające czy perfumy. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 17

Nowy środek wspomagający przyczepność PVC

Wprowadzanie środków ułatwiających przyczepność między PVC a włóknami syntetycznymi nie zawsze jest rzeczą prostą. Duża lepkość niektórych wyrobów standardowych utrudnia bowiem dozowanie, a wadą wyrobów o małej lepkości jest z kolei duża zawartość rozpuszczalnika lub monomeru. Ostatnio Bayer AG wprowadził na rynek nowy, bezrozpuszczalnikowy jednoskładnikowy środek przyczepny VP SP 51004, który jest łatwy w przetwórstwie oraz bezpieczny dla ludzi i środowiska.

Tkaniny powlekane PVC spotyka się niemal wszędzie: wykonuje się z nich plandeki samochodowe, namioty i całe hale nadymane powietrzem. Są one w markizach i taśmach przenośnikowych, elastycznych pojemnikach i odzieży ochronnej. Przy ich wytwarzaniu, tkaniny z włókien syntetycznych muszą być wielokrotnie powlekane pastą PVC, a następnie żelowane w piecu w temp. 120 – 190°C. Ponieważ PVC nie przyczepia się do gładkich włókien syntetycznych, muszą one być uprzednio przygotowane za pomocą środka pomocniczego, który w mieszaninie z pastą PVC nanosi się na tkaninę metodą wymalowania gruntowego. Mieszanie to jest kłopotliwe, ponieważ tradycyjne środki przyczepne zawierają polimer o wysokiej lepkości i dlatego otrzymanie homogennej mieszanki trwa dość długo.

Nowy środek przyczepny zawiera mało monomeru i ma niską lepkość. Stanowi go jednoskładnikowy układ reakcyjny na podstawie poliizocyjanuranu TDI/MDI, wprowadzany do pasty PVC w ilości 3 – 5%.

Nie zawiera on w ogóle rozpuszczalnika, a ilość monomeru TDI nie przekracza 0,1%. Dlatego podczas żelowania wyparowują z niego bardzo małe ilości tej substancji. Wykazuje on niezwykle małą lepkość, porównywalną z lepkością plastizoli PVC. Dzięki temu nowy układ można wygodnie pompować, dozować i wprowadzać do pasty PVC także w niskich temperaturach. Dobra dozawalność zapewnia wysoką jakość wyrobów końcowych, a mała lepkość łagodzi problem odpadów w postaci niewykorzystanej pozostałości.

Nowy środek wytwarzany jest w skali produkcyjnej. (MG)

Bayer AG inf. nr (2000-0599)

Powłoka przeciwrzeczna z polianiliny

W firmie Ormecon Chemie GmbH & Co. (Ammersbek, Niemcy) opracowano powłoki z tworzywa sztucznego – polianiliny, które eliminują rdzę i korozję, 10-krotnie wydłużając trwałość samochodów, mostów, rurociągów i innych konstrukcji metalowych.

Polianilinę można nakładać na wszystkie prawie metale. Jest ona wykorzystywana już dla projektów w krajach azjatyckich i europejskich, jak Japonia, Korea, Włochy, Niemcy i Francja, a także brana pod uwagę przez firmy USA.

Polianilina działa w ten sposób, że zamiast stwarzania bariery fizycznej służy jako katalizator, który pośredniczy w reakcji prowadzącej do rdzy. Polymer ten odbiera elektrony od metalu i oddaje je atomom tlenu. W wyniku dwustopniowej reakcji powstaje warstewka czystego tlenku żelaza, który wstrzymuje korozję.

W kontrolowanych warunkach laboratoryjnych polianilina zapobiegała rdzewieniu 10 tysięcy razy skuteczniej niż cynk, a w próbach polowych 3–10 razy skuteczniej – jest to poziom ochrony, który przewyższa użyteczność większości produktów tego rodzaju. (DR)

Chem. Market. Reporter 2000, 252, nr 10, 13

Nowy inicjator polimeryzacji

W California Institute of Technology (Caltech) opracowano wysoce efektywny inicjator polimeryzacji olefin, o nieosiągalnej dotychczas kombinacji pożądanych właściwości, takich jak: wysoka efektywność i tolerancja na inne grupy funkcyjne oraz odporność na działanie ciepła, powietrza i wilgoci.

Inicjator pośredniczy w metatezie polimeryzacyjnej olefin z otwarciem pierścienia (ROMP) i pozostawieniem reaktywnej końcówki, która przyczepia się do drugiego pierścienia monomerycznego i otwierając go zapoczątkowuje propagację łańcucha.

Metoda ROMP jest już stosowana w przemyśle, zwłaszcza przy polimeryzacji dicyklopentadienu z wytworzeniem polidicyklopentadienu, który stosowany jest do wykonywania bardzo dużych elementów obudowy samochodów i sprzętu. Tylko jedno z dwóch podwójnych wiązań C–C reaguje według mechanizmu ROMP, a drugie służy do sieciowania żywicy. Używane obecnie inicjatory są wrażliwe na działanie ciepła, po-

wietrza i wilgoci – inicjator Caltech jest pozbawiony tych wad.

Inicjator opracowano zmieniając ligandy koordynacyjne w znanych inicjatorach ruteno(III)–karbonylowych, oferowanych już przez firmę Strem Chemicals (Newburyport, Mass. w USA).

Nowy inicjator rutenowy przypomina inną klasę inicjatorów metatezy olefin, z serii molibdeno–karbonylowych, opracowanych w Massachusetts Institute of Technology (MIT). Inicjatory MIT górują nad inicjatorami Caltech w reakcjach metatezy olefin innych niż polimeryzacja. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 35, 6

Wyróżnienie technologii kompozytowej tworzywa sztuczne – metal

Na międzynarodowym kongresie „Materials Week” w Monachium we wrześniu 2000 r. firma Bayer AG otrzymała „nagrodę za innowacyjne zastosowanie tworzywa 2000” przyznaną przez VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik i redakcję czasopisma Ingenieur Werkstoffe.

Technologia kompozytowa tworzywa sztuczne – metal, zwana również techniką hybrydową, łączy zalety stali i tworzywa sztucznego. Umożliwia ona ekonomiczne wytwarzanie bardzo lekkich wytrzymałych i wymiarowo stabilnych elementów konstrukcyjnych. Głęboko tłoczona, cienkościenna i jako taką jeszcze niestabilną część z blachy stalowej umieszcza się w oprzyrządowaniu do wtryskiwania tłoczyw i przetwarza dalej przez natryskiwanie żeberek z tworzywa sztucznego w sztywną część konstrukcyjną. Dzięki technice natryskiwania można już od razu integrować wiele czynności, wprowadzając np. elementy mocujące dla węży, chłodnicy, reflektorów czy pojemników na wodę. Ostatnim przebojem techniki hybrydowej jest przód nowego Audi 2, opracowany wspólnie przez firmę Audi i francuskiego dostawcę systemowego Faurecia, zaliczany praktycznie do drugiej generacji. Technologia tę udało się ostatnio rozwinąć o tzw. „In-Module-Assembly”, dzięki której trzy wstępnie uformowane blachy stalowe łączy się ze sobą poliamidem Durethan BKV 30 (PA6) wzmocnionym włóknem szklanym, bez ich wstępnego spawania ze sobą.

Technika hybrydowa przeżyła swój przełom w przemyśle samochodowym w 1998 roku. Dalsze zastosowania w tym sektorze znajdują się w fazie koncepcyjnej i rozwojowej i dotyczą np. drzwi, siedzeń, nośników dla instrumentów i in. Przed techniką hybrydową otwierają się również inne perspektywy, zwłaszcza tam, gdzie ze względu na ciężar, funkcjonalność, obciążenie lub złożoność części, konieczne jest stosowanie lekkich elementów konstrukcyjnych. Są to np. obudowy i elementy nośne pralek, zmywarek, suszarek, maszyn do szycia i telewizorów.

Nagroda VDI-W nie jest pierwszym wyróżnieniem techniki hybrydowej, ponieważ już m. in. przód amerykańskiej wersji samochodu Ford Focus został wyróżniony przez Automotive Division towarzystwa Society of Plastics Engineers (SPE) nagrodą „Award 1999”. (MG)

Bayer inf. (2000-0620)

Produkty nieorganiczne

Nanodrutu łączące pory aerożeli krzemionkowych

Zespół badaczy z Naval Research Laboratory (Wash., DC w USA) wytworzył tkaninę z niezwykle małych kryształów ditlenku rutenu znajdujących się w porach aerożelu krzemionkowego. Nie blokując przestrzeni wewnętrznej, co jest istotne dla właściwości materiałów mezoporowatych, nanocząstki RuO_2 tworzą sprzężoną sieć, która wykazuje jednorodne przewodnictwo elektronowe. Odrutowanie wnętrza mezoporowatego izolatora pozwala na bezpośrednią elektronową kontrolę i monitoring reakcji chemicznych zachodzących w porach. Wykazano np., że odrutowany ditlenkiem rutenu aerożel krzemionkowy może służyć jako porowata elektroda katalityczna do elektrosyntezy molekularnego chloru z jonów chlorkowych.

Nanokompozytowy materiał otrzymano przez kriogeniczny rozkład RuO_4 w nanoskalowej sieci krzemionkowej z następnym wyżarzaniem. W odróżnieniu od nanodrutów z metalu lub krzemu, sieć RuO_2 jest odporna zarówno na działanie wody jak i tlenu. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 39

Energetycznie wydajne wiązanie azotu

Badacze japońscy z Chiba University opracowali wydajny pod względem energetycznym sposób konwersji azotu atmosferycznego na stały związek amonowy. Jest to potwierdzeniem wcześniejszego wynalazku innych badaczy, którzy podali, że azot można fotokatalitycznie zredukować do amoniaku na elektrodzie z ditlenku tytanu.

W nowej metodzie elektrodę tytanową powlecano ditlenkiem tytanu, na którym osadzano warstewkę poli(3-metylotiofenu) domieszkowanego jonami nadchloranowymi. Po ekspozycji układu na działanie wilgotnego azotu lub powietrza i napromienianiu światłem białym, z warstwy polimeru powoli wyrastały iglaste kryształy nadchloranu amonu (paliwo raketowe). Wysłunięto hipotezę, że aktywacja świetlna generuje elektrony i stwarza dziury w warstwie polimerowej. Następnie powstają protony i jony nadchloranowe zostają wylugowane. Specjacje te tworzą kwas nadchlorowy, który reaguje z amoniakiem generowanym na granicy faz TiO_2 /polimer, z wytworzeniem kryształów nadchloranu amonu.

Pozostaje tylko znaleźć odpowiedź na pytanie: jak powstają protony i kryształy i co sprzyja wzrostowi tych ostatnich? (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 39

Otrzymywanie tytanu bezpośrednio z TiO_2

W Cambridge University (Anglia) opracowano nowy elektrochemiczny sposób otrzymywania metalicznego tytanu bezpośrednio z TiO_2 . W badaniach laboratoryjnych wykazano, że porowate granulki ditlenku tytanu umieszczone przy katodzie elektrolizera ze stopionym chlorkiem wapnia, mogą być zredukowane do tytanu

gąbczastego. Tlen zawarty w TiO_2 tworzy jony tlenkowe, które rozpuszczają się w stopionym elektrolicie i następnie ulegają wyladowaniu w postaci tlenu na anodzie. Jest to całkowicie oryginalna koncepcja produkcji tytanu, która stwarza możliwość trzykrotnego zmniejszenia aktualnych kosztów jego przemysłowej produkcji.

Obecnie tytan otrzymuje się przez redukcję pirometalurgiczną, znaną jako proces *Krolla*. Polega on na chlorowaniu ditlenku tytanu do TiCl_4 , który jest lotną i korozyjną cieczą. TiCl_4 redukuje się do metalu metalicznym magnezem. Jest to proces skomplikowany i drogi. Otrzymanie kilku ton tytanu z jednego reaktora trwa tydzień.

Nowy proces jest bardzo atrakcyjny, ponieważ nie stosuje się w nim nieprzyjaznych środowisku materiałów jakimi są lotne chlorki, daje metal o małej zawartości tlenu i można w nim przerabiać surowce w postaci mieszanek tlenków otrzymując wstępny stop tytanu.

Tytan posiada szereg zalet. Jest lekki, ma dużą wytrzymałość, a także odporność na korozję w środowisku chemicznym i biologicznym. Pod względem rozpowszechnienia metali w skorupie ziemskiej zajmuje on czwarte miejsce po aluminium, żelazie i magnezie, ale jego zastosowanie w życiu współczesnym jest znacznie mniejsze niż innych metali pospolitych z powodu wysokich kosztów produkcji. Jednym z głównych zastosowań tytanu jest kosmonautyka. Typowy silnik odrzutowy zawiera około 40% tytanu.

Ocenia się, że nowy proces będzie można doprowadzić do skali przemysłowej i produkować tytan przy kosztach znacznie mniejszych niż w procesie *Krolla*. Utworzono już nową firmę pn. British Titanium, której celem będzie wykorzystanie przemysłowych aspektów wynalazku. Twórcy metody spodziewają się, że metaliczny tytan i jego stopy będą stanowiły silną konkurencję dla stali nierdzewnej i stopów aluminium.

Wynalazek został także sprawdzony jako technologia generyczna: jest on obecnie rozszerzany na lantanidy, aktywny i inne pierwiastki. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 39, 12

6/2001

CHEMIK

Wydanie poświęcone
zarządzaniu środowiskiem

Informacje w redakcji czasopisma,
tel./fax (032) 2316135

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ

USA: sytuacja na rynku kwasu siarkowego

Nadmiernej podaży kwasu siarkowego towarzyszy spadek cen i słaby popyt. Główną tego przyczyną jest stagnacyjny rynek fosforowy.

Od 2 lat ceny kwasu siarkowego spiralnie spadają. W październiku 2000 r. cena loco Tampa wynosiła 16,5–22 USD/t, podczas gdy w I kwartale 1998 r. 31–35 USD/t, a o dwa lata wcześniej – prawie 40 USD. Z powodu niskich cen wielu producentów kwasu zamyka swoje wytwórnie.

Kwas siarkowy jest zarówno produkowany z siarki elementarnej, jak i odzyskiwany z hutnictwa metali. Świeży kwas siarkowy, kwas odpadowy (porafinacyjny) i kwas z odsiarczania gazów spalinowych stanowią dużą część produkcji H_2SO_4 . W większości jest on używany w miejscu wytwarzania do produkcji związków fosforu. Hutniczy kwas siarkowy z dwutlenku siarki odzyskiwanego przy prażeniu rud metali, jest wytwarzany z konieczności i stanowi około 10% kwasu siarkowego produkowanego w USA. Spadek koniunktury na rynku kwasu siarkowego jest odbiciem złej kondycji rynku fosforowego, głównego odbiorcy H_2SO_4 . Z powodu słabego rynku rolniczego w Ameryce Północnej, stagnacyjnych cen nawozów i zaniepokojenia wywołanego wzrostem globalnych zdolności produkcyjnych fosforanów amonu, kilka wytwórni fosforanów w USA zamknięto na czas nieokreślony, co przyczyniło się do spadku cen na kwas siarkowy.

Począwszy od 1999 roku, w USA wycofano ponad 4 mln ton zdolności produkcyjnych fosforanu diamonowego (DAP), co uderzyło zarówno w produkcję, jak i zużycie kwasu siarkowego.

Nawozy fosforowe są największym konsumentem kwasu siarkowego – w USA przypada na nie około 3/4 zużycia H_2SO_4 . Chociaż 21 mln ton spośród szacunkowych 30 mln ton świeżego kwasu produkuje się do zużycia na miejscu, zamykanie wytwórni nawozów fosforowych powoduje obniżenie sumarycznej ceny na kwas siarkowy.

Po wstrzymaniu produkcji w kilku wytwórniach nawozów fosforowych, McMoRan Exploration Company w sierpniu 2000 r. zamknęła kopalnię siarki w Main Pass (Luizjana). Kopalnia ta produkowała około 2 mln t/r siarki, z czego 75% dla wytwórni nawozów fosforowych należących do IMC Global Inc. w Luizjanie.

We wrześniu 2000 r. IMC podjęła na nowo częściową produkcję nawozów fosforowych, m. in. w instalacji kwasu fosforowego o zdolności produkcyjnej 817 tys. ton, około 2/3 w instalacji Faustina oraz w instalacji do granulacji DAP i MAP o nominalnej zdolności produkcyjnej 2,27 mln ton. IMC-Agrico, filia IMC Global, jest jednym z największych producentów świeżego kwasu siarkowego (ok. 9,3 mln ton). Mimo to kopalnia siarki w Main Pass nadal pozostaje nieczynna.

Mniejsi producenci fosforanów także zamykają wytwórnie kwasu siarkowego. Koszty produkcji są u nich często wyższe i skłaniają ich do importu kwasu hutniczego z Kanady i Azji.

W 1999 r. USA zaimportowały około 3,2 mln ton kwasu siarkowego, ale wobec spadku koniunktury na rynku fosforowym, na rok 2000 planowano zmniejszenie tego importu o 1 mln ton.

W 1998 r. utworzono spółkę Noranda-DuPont LLC, aby kupować i odsprzedawać całą północno-amerykańską produkcję kwasu siarkowego firmy DuPont, Noranda Inc. oraz jej filii Falconbridge – reprezentujących ponad 3 mln t/r zdolności produkcyjnych.

Noranda, która jest właścicielem większości zdolności produkcyjnych ubocznego kwasu siarkowego w północnej Kanadzie, sprzedawała przedtem swój towar wielu firmom. Spółka, która posiada teraz 20 terminali północno-amerykańskich, pozwala Norandzie i DuPontowi skuteczniej konkurować z innymi producentami handlowego kwasu siarkowego.

Stagnacyjny rynek miedzi wpływa hamująco na rynek kwasu siarkowego w południowo-zachodniej części USA. Nadmierna podaż, jaka pojawiła się podczas azjatyckiego kryzysu ekonomicznego oraz zmniejszona produkcja globalna, zmusiły krajowy rynek miedzi do racjonalizacji. Wraz z zamknięciem w 1999 roku trzech wielkich hut miedzi w USA, wycofano z rynku ponad 2,5 mln ton zdolności produkcyjnych kwasu siarkowego.

I chociaż na rok 2001 oczekuje się poprawy na rynku miedzi, jest mało prawdopodobne, aby pociągnęło to za sobą wzmocnienie rynku kwasu siarkowego. A poza tym, nawet jeżeli cena metali wzrośnie, będzie to miało niewielki wpływ na przemysł kwasu siarkowego. Obecnie tylko 1 mln ton spośród 3 mln ton hutniczego kwasu siarkowego sprzedawany jest na rynku towarowym i to przez jedną tylko firmę, Kennecott z Utah. Resztę zużywa się na miejscu do ługowania rudy. Przed zamknięciami hut w 1999 roku, na rynku towarowym sprzedawano 2 mln ton kwasu. (DR)

Chem. Market. Reporter 2000, 258, nr 17, 16

USA: HoltraChem zamyka wytwórnię chloru

HoltraChem Manufacturing Co. zamknie wkrótce swoją wytwórnię chloru i kaustyku w Orington (Maine), jeżeli nie znajdzie na nią nabywcy i zamierza sprzedać wytwórnię w Riegelwood. Decyzję taką podjęto ze względu na wysokie koszty związane ze spełnieniem wymagań środowiskowych, a także wysokie koszty transportu i energii oraz małe zyski. Wytwórnia ta była źródłem kontrowersji w Maine z powodu emisji rtęci.

Zdaniem firmy konsultingowej SRI International, wadą omawianej instalacji jest jej mała zdolność pro-

dukcyjna (80 tys. ton Cl_2 rocznie) oraz przestarzała technologia rębciowa. Lokalni aktywiści od ochrony środowiska żądali zmiany procesu w Orington na nie-rębciowy, tak jak to uczyniono w Riegelwood. Holt-raChem oświadczyła jednak, że nie stać jej na takie przedsięwzięcie i zamiast tego wprowadziła modernizację procesu. Firma starała się o certyfikację ISO 14001 od niezależnego audytora i w ostatnich latach wydała miliony dolarów, aby zmniejszyć emisję rębci. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 35, 9

Bayer zwiększa produkcję środków retencyjnych i do zaklejania powierzchniowego

Bayer AG zwiększa stopniowo zdolności produkcyjne chemikaliów stosowanych przy produkcji papieru. I tak np. potrojono zdolność produkcyjną anionowych środków do zaklejania powierzchniowego dla papieru: Baysynthol® AGP i Baysynthol® BMP. Wzrosła również produkcja Retaminolu®, środka retencyjnego na podstawie poliamidoaminy, z 8000 do 10500 t/r. Te zwiększone ilości są już do dyspozycji przemysłu papierniczego.

Produkty Bayera sprawdziły się już w produkcji papieru. Środki do zaklejania powierzchniowego optymalizują i uszlachetniają powierzchnię papieru. Polepszają one zdolność zapisu i zadruku, podwyższają przyczepność tonerów i zapobiegają rozlewaniu się atramentu i farb w druku strumieniem rozpylonej farby (ink-jet). Dodatek środków retencyjnych sprawia, że w czasie procesu tworzenia arkusza wykorzystywane są wszystkie włókna i cząstki napelnacza i że nic niepożądanego nie znajdzie się w obiegu wody sitowej. Ponadto dzięki środkom retencyjnym można tak sterować procesem odwadniania, że suszenie taśmy papie-

ru na szybkobieżnych maszynach wymaga bardzo mało energii. Środki retencyjne poprawiają więc zarówno ekologię, jak i ekonomię procesu wytwarzania papieru.

Bayer jest jednym z niewielu dostawców kompletu produktów dla przemysłu papierniczego. Oprócz wybielaczy optycznych, barwników i pigmentów oferowany jest również szeroki asortyment chemikaliów procesowych do produkcji papieru. Wydział produktów specjalnych dysponuje bardzo dobrze wyposażoną instalacją półtechniczną. Najważniejszym aparatem jest tutaj maszyna papiernicza, na której można prowadzić niemal wszystkie możliwe warianty testów. (MG)

Bayer inf. (2000-0612)

Atofina zwiększa zdolność produkcyjną produktów styrenowych

Paryska Atofina, prowadząca operacje chemiczne firmy TotalfinaElf, planuje podwojenie zdolności produkcyjnej swoich elastomerów styrenowych Finaclear. Roczna zdolność produkcyjna instalacji tej firmy w Belgii (Antwerpia) wzrosła z 20 do 40 tys. t do roku 2001. W ciągu najbliższych kilku miesięcy zamierza ona wprowadzić nową serię materiałów Finaclear o lepszej klarowności, udarności i charakterystyce przetworstwa niż dotąd. Atofina zamierza również zwiększyć zdolność produkcyjną polistyrenu we Francji i Hiszpanii dla obsługi rynków w Polsce i Europie Środkowej. Firma planuje zbudowanie instalacji polistyrenu na 120 tys. t w Carling (Moselle, Francja). Pierwszy etap, 60 tys. t/r, ma być ukończony w połowie 2001 roku. Zwiększy on miejscową zdolność do 210 tys. t/r. W toku jest również rozbudowa zdolności polistyrenu w instalacji Atofiny w El Prat de Llobregat (Hiszpania) o 20 tys. t/r. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 17

ZE ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI

Chmury metanu źródłem opadów „deszczu” na Tytanie

Według naukowców z Uniwersytetu Północnej Arizony (Flagstaff) oraz Obserwatorium Gemini (Hilo na Hawajach) częste zmiany w widmie bliskiej podczerwieni największego księżycy Jowisza, jakim jest Tytan, zdają się świadczyć o tym, że chmury metanowe pojawiają się i znikają w atmosferze tego satelity codziennie, tworząc tam układy meteorologiczne. Chmury, które zwykle pokrywają zaledwie 0,5% satelity, mogą rozprasać się w ciągu dwóch godzin. Prawdopodobnie oznacza to, że zawarty w nich zamrożony metan opada na powierzchnię w postaci ciekłych kropeł. Podobnie jak na Ziemi, atmosfera Tytana składa się głównie z azotu, a kombinacja tej atmosfery i małej grawitacji

sprawia, że metanowe krople deszczu mogłyby opadać jak płatki śniegu. Sporadyczna obserwacja prowadzona w roku 1995 sugeruje, że to rzadkie zachmurzenie jest czasami przerywane przez 20-krotnie większe układy chmur. Naukowcy sugerują, że atmosfera Tytana jest podobna do ziemskiej – z jej chmurami, deszczem i aktywnym cyklem pogodowym. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 43, 53

Atmosferyczne aerozole jako reaktory dla chemii prebiotycznej

Czy aerozole atmosferyczne mogły być prekursorami życia? Naukowcy z National Oceanic & Atmospheric Administration's Aeronomy Laboratory w Boulder, Colo sądzą, że tak. Najnowsze dane wskazują, że czas-

tki aerozolu zawierają duże ilości materiału organicznego, skoncentrowanego głównie na powierzchni. Naukowcy sugerują, że rozkład taki można wyjaśnić przyjmując model struktury aerozolu jako odwróconej miceli, w której surfaktanty ułożone są w ten sposób, że ich grupy polarne zanurzone są w wodzie. W czasie obiegu między atmosferą i oceanem, cząstki mogą przyjmować drugą warstwę surfaktantu, dzięki czemu ich powłoka przypomina biologiczną dwuwarstwową membranę lipidową. Najdłużej żyjące aerozolowe cząstki atmosferyczne mają mniej więcej tę samą wielkość jak organizmy jednokomórkowe. Zdaniem autorów, takie aerozole mogły służyć jako prebiotyczne reaktory chemiczne, przy czym niektóre reakcje mogły być bardziej uprzywilejowane we wnętrzu kropeł aerozolowych aniżeli w oceanie. Początkowe etapy tego scenariusza można przebadać w laboratorium. W następnej kolejności można by zaprojektować eksperyment zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i terenowych. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 43, 53

Ożywione bakterie sprzed 250 milionów lat

Brzmi to jak *science-fiction*, ale naukowcom Uniwersytetu z West Chester Pa., udało się wydobyć z zagrabanego kryształu soli bakterie liczące sobie 250 mln lat i ożywić je w laboratorium. Odbyło się to w ten sposób, że nawiercono kryształy halitu z szybu Formacji Salado w Carlsbad, N. M. i po wysterylizowaniu ich powierzchni silną zasadą i silnym kwasem wyekstrahowano zainkludowaną w nich ciecz, którą przeniesiono do pożywki, a następnie wyizolowano szczepy bakteriacyjne i porównano je ze znanymi bakteriami. Jeden szczep zidentyfikowano jako genetycznie spokrewniony z klasą *Bacillus*. Badacze spekulują, że bakterie mogły przeżyć jako spory, ale na razie nie ma bezpośredniego dowodu na ich obecność w inkluzjach solankowych. Wcześniejsze doniesienia o bakteriach wyizolowanych z soli spotkały się z niedowierzaniem, częściowo z powodu możliwości zanieczyszczenia próbki. Jeżeli praca znajdzie potwierdzenie, to poznana skala czasowa przeżycia sporów bakteryjnych wydłuży się z obecnych dziesiątek do setek milionów lat. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 43, 53

Analogi witaminy D zwalczają raka przy minimalnych efektach ubocznych

Nowa seria analogów witaminy D, zsyntetyzowana w Johns Hopkins University, w badaniach nad zwierzętami wykazuje właściwości zapobiegawcze przed zachorowaniem na raka, bez żadnych poważniejszych efektów ubocznych, które często charakteryzują tę klasę środków. Witamina D i szereg blisko spokrewnionych struktur posiada dobrze znaną aktywność przeciwnowotworową. Ale na poziomie dawki potrzebnej do leczenia choroby nowotworowej mogą one powodować ubytek wapnia z kości, hamowanie wzrostu lub nawet śmierć. Ostatnio zespół badawczy skomponował analogi witaminy D zwane deltanoïdami, które

opóźniają powstawanie i zmniejszają częstotliwość zachorowania na raka skóry u myszy, nie powodując przy tym ubytku wapnia w kości ani hamowania wzrostu. Badacze mają nadzieję wprowadzenia jakiegoś deltanoïdu do prób klinicznych na ludziach. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 37, 29

Nadtlenki obecne na Marsie niszczą substancje organiczne

Naukowcy są przekonani, że wiedzą dlaczego gleba marsjańska jest tak reaktywna, że w rezultacie nie znaleziono na jej powierzchni żadnych związków organicznych. W latach 70. badania gleby marsjańskiej przez ładownik Viking dostarczyły pierwszego dowodu na tę reaktywność chemiczną. Ale pełne wyjaśnienie pozostało zwodnicze. Naukowcy postawili teraz hipotezę, że w środowisku marsjańskim tworzą się niezwykle reaktywne jony nadtlenkowe (O_2), które łatwo rozkładają związki organiczne. Naukowcy z Jet Propulsion Laboratory (Pasadena, Calif.), California Institute of Technology i Chemiotics Consulting (Newton, Mass.) znaleźli laboratoryjny dowód na to, że winowajcą jest rzeczywiście jon nadtlenkowy. Ziarna minerałów typowej gleby marsjańskiej poddano działaniu marsjańskich temperatur i warunków atmosferycznych. Bombardowano również próbki światłem UV podobnym do światła padającego na powierzchnię Marsa. W tych warunkach łatwo powstawały jony nadtlenkowe, a więc można przyjąć, że są one najbardziej bezpośrednim wyjaśnieniem niezwyklej reaktywności gleby marsjańskiej i oczywistej nieobecności molekuł organicznych. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 38, 47

VI Konferencja

Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów

Szczyrk, 11 – 13 października 2001 r.

Tematyka obejmuje problemy techniczne, ekologiczne i badawcze dotyczące dyspersji polimerów, w tym lakierów.

Organizatorzy:

OBR Kauczuków i Tworzyw Winyłowych,
ul. Chemików 1, 32–600 Oświęcim
oraz SITPChem O/Oświęcim,
Komisja Analizy Polimerów PAN
i Instytut Polimerów PŁ.

tel. (033) 847–27–06

fax (033) 842–61–02

e-mail: obrkitw@oswiecim.pl