

209277

# ÁSVÁNYSZÉN KÉMIA

I R T A

Dr. ROMWALTER ALFRÉD

EGYETEMI NY. R. TANÁR

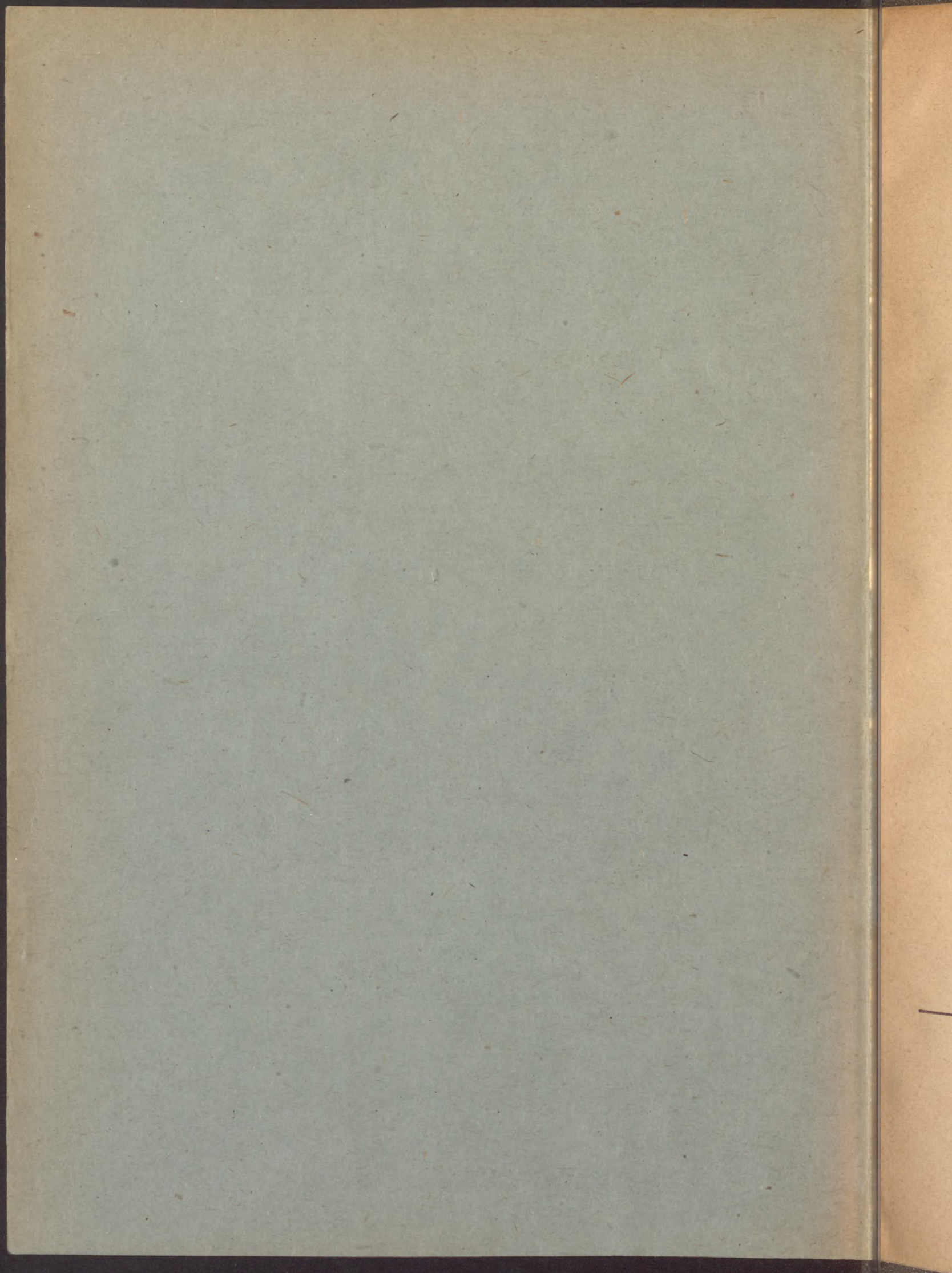
KÉZIRAT GYANÁNT

1950. SOPRON.

---

KÉSZÜLT A VKM. VI. SZ. JEGYZETKÉSZÍTŐ IRODÁJÁBAN MISKOLCON.







ÁSVÁNYSZÉN KÉMIA.

I r t a :

Dr. Romwalter Alfréd  
egy.ny.r.tanár

---

Kézirat gyanánt

---

Sopron.  
1950.

---

A Nehézipari Műszaki Egyetem Kiadása Miskolc.





209277



adun  
sok  
csa  
lág  
30-  
nek  
csa  
tató  
és a  
lom  
goza  
Mind  
kis  
gáso  
háza  
mind  
mert  
ból  
vilá  
nosn

Sopr



## ELŐSZÓ.

Ásványszén kémiát még nem is egy negyed század óta adunk elő a Bánya - és Kohómérnök képzés keretében és ezalatt igen sok irányban bővült az idevágó tapasztalás. Századunk 20-as éveig csak Hinrichesen - Muck - Taczak könyve állt rendelkezésre a világirodalomban; akkor jelent meg Strache - Lant könyve, majd a 30-as években szinte egyidejűleg Stadnikoff G. orosz nyelvű művének német fordítása és N. Fuchs könyve, végül Kreulen műve. Ugyancsak századunk első évtizedeiben indultak meg a mülheimi szénkutató intézet alapvető szénkémiái kiadványai, a "Brennstoffchemie" és az Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle." Az angolszász irodalom is kb. ugyanekkor kezdi művelni ezt a szakot, az idevágó dolgozatok főleg a "Fuel" című folyóiratban jelentek és jelennek meg. Mindez bizonyítja, hogy tárgyunk aránylag új keletű. Magyar nyelven kis könyvem az első kísérlet és nem remélhetem, hogy egyéni felfogásomat szaktársaim mindenben elfogadják. Arra törekedtem, hogy hazai szénkémiái tapasztalásunkat összefoglaljam és felhozzam mindazt, amit lényegesnek tartok. "Teljesség" nem lehetett célom, mert monográfia szerű munkámat egyuttal tankönyvnek szántam és ebből a szempontból főkövetelmény a rövidség és az elvi szempontok világos kidolgozása. Nagy öröm volna számomra, ha kísérletem hasznosnak bizonyulna.

Sopron, 1950. februárjában.

dr. Romwalter Alfréd.



I. ALA

zott a  
is; sz  
lán ir  
tünő s

meg az  
ismert  
pászto  
és füs

haszná  
és kel  
bányás  
okára

termőh  
és áll

vesves  
talmas  
fedül

anyag  
eső ös

matheo  
folyam

Az öző  
illetv

telepe  
daja m

kalma  
kóppal

száraz  
szenes



## B E V E Z E T É S.

I. ALAPFOGALMAK.

Már a Hallstadt kőne korbéli ember iparszerűen foglalkozott a fa "elszenesítésével" és bizonyára ismertette az ásványszénét is; széntelepek kibuvásaira bukkanhatott, sőt ilyenek égése néha talán irányította figyelmét, mert a távolról látható füst és annak fel-tűnő szaga a lelőhelyhez vezették.

Hazánk területén Sopron szomszédságában, 1759-ben indult meg az első szénbányászat és ennek helyét már a "Brennberg" néven ismerték, mert a hagyomány szerint az ott kibuvó szenet egyszer pásztortűz véletlenül meggyújtotta, de valószínűleg többször is égett és füstölgött.

Az ásványtan és geológia uttörői jóval a szén gyakorlati használatba vétele előtt foglalkoztak az ásványszén mibenlétével és keletkezésük a "szenesülés" magyarázatát keresték. Mihelyt a szénbányászat megkezdődött a telepeken gyakran akadtak a keletkezésük okára mutató leletek: szenesült fatörzsek, néha még gyökérzetükkel termőhelyükhöz és sok egyéb kétségtelenül felismerhető növényi és állati maradvány. Így korán felismerték, hogy ásványszeneink szervesanyag szenesülése révén keletkeztek. A vastag széntelepek hatalmas tömegének láttára első kérdés az volt, hogy miképp kerülhetett fedük alá a telep területegységére számítva akkora mennyiség szerves anyag, sokszor jóval több, mint a legbujább erdő terület egységére eső összes fa tömege. Az özönviz elmélet és Lyell elmélete /kataklyzmatheoria/ nem felelt meg erre a kérdésre sem és Lyell elve a lassu folyamatok eredményének összegezése megnyújtotta a magyarázatot ígért. Az özönviz elmélet csak a mozgó víz munkája révén halmozódott sok fa-, illetve növényi hordalékanyag beáramlásával magyarázhatta vastag széntelepek keletkezését. Viszont a tözegesedés ma is megfigyelhető példája mutatja, hogy miképp halmozódhatik lassanként szenesülésre alkalmas anyag nagy mennyisége akár nagyobb termetű, vagy csak mikroszkóppal látható apró szervezetekből is. Némely érett /szalonnás/ tőzeg száraz maradéka annyira hasonlít bizonyos szenekhez, hogy már régen a szenesülés első lépését sejtették a tözegesedésben. A XVIII. század kö-



zepe táján Észak Európában megindult láptelkesítés mellett behatóbb tapasztalatok gyűltek a tözegesedés folyamatáról és a XX. század küszöbén már senki sem kételkedett abban, hogy a természet ölen végbemenő szenesülés útja a tözegállapoton vezet keresztül. Együttal egyre tisztábban látszott, hogy a tözegképződés kétféle módon, mintegy kétféle színhelyen lehetséges:

A tözegedés színhelyei: 1./ erdőtalajon, 2./ sekély álló, édes- vagy sós vízben / azaz lápokban/ és, hogy a láptőzeg ismét kétféle módon keletkezhetik: a./ a sekély /főleg édes/ víz alatt gyökerező, illetve a part felől a víz fölé növekvő gyepszerű növényhal- mazából és b./ sekély álló /édes vagy sós/ vizek növény és állatvi- lágból, főleg planktonjából. A XX. század első évtizedei folyamán eltérő nézetek kölcsönhatásában bebizonyult, hogy az erdőtalaj és a lápos gyepek tözegesedése a növényi anyag lignin tartalmának visz- szamaradásával és gyűlésével járó lebontási folyamat, míg a b./ alatt említett /főleg planktonból eredő/ tözegesedés olaj és zsír visszamaradásán és gyűlésén alapszik. A ligninből származó tőzeget illetve szenet a lebomlás jellemző kezdő állapota alapján gumit vagy xyloid, azaz fa típusúnak, a zsíros /lipid/ anyagokból szár- mazót viszont a planktontermelő vízmedence fenekén gyűlő iszap- kocsonyáról szapropelit-típusúnak mondjuk. Az ásványszének leggyak- rabban mindkét széntípust képviselik, mert rendszeren ligninből és lipoidokból keletkeztek, amiként a lápokban ma is leginkább együtt keletkezik /gyepből/ huminoid és / időszakos eláradás alatt plank- tonból/ lipoid tőzeg. A tiszta humitek talán még ritkébbak, mint a tiszta szapropelitek.

Az irodalomban ezeken kívül említett tiszta liptobiolitek zöme vé- letlenül halmozódott gyanta, vagy viasz maradvány. Ilyen önállóan aránylag ritkán, rendszeren másodlagos fekvőhelyen fordul elő /példá- ul a borostyánkővek, Zanzibár, Kopálok./ de szenekben sem gyakran és mindig aránylag csekély mennyiségben akad.

Különleges xiloid-liptobiolit tőzeg képződik Délamerika forróövi részében, az Andések magas hegyvidékén, az ott jellegzetes Azorella /Llareta"/ gyepekből. Az umbellifera Azorella fajok apró levelű terpén féle illó olajban bővelkedő növények, tömeges előfor- dulásuk miatt az említett termőhelyek jellegét és az ott gazdálkodó ember fontos szabad javát teszik. Az elvirított Azorella nemzedékek



maradványai között állandóan új nemzedékek tenyésznek és különleges "száraz" tözegesedést okoznak. Hazánk fia, dr. Szegedi István, Bolivia oruroi bányászati és kohászati főiskolájának tanára, utolsó soproni látogatása alkalmával nálunk kísérletezett a Llareta-tőzeg minél belterjesebb értékesítése érdekében. Néhai Finkey József kartársammal közreműködtünk ezekben a kísérletekben és tapasztalhattuk, hogy a Llareta tőzeg igen dus terpen-gyantában és ezért cellulózeja is csak igen lassan bomlik le. A tőzeg barnás-sárga, mindig bővelkedik jól megtartott növényi részekben és ezeket a képlékeny terpen-gyanta telíti, bevonja és össze is tapasztja. A tőzeg meggyújtva erősen világít és kormozó lánggal élénken ég. A bolíviai hegyvidéken igen nagy mennyiségben van ebből a tőzegből, de állandóan képződik is, tehát kellő feldolgozás mellett igen fontos nemzetgazdasági támpont lehet. Brikettsajtóban kis nyomás alatt is tömörre heged.

Mindezek alapján az ásványszének helye az ásvány-kőzet rendszerben biztos: tudjuk, hogy az élők világából származó kőzetek, vagyis a biolitok közé tartoznak. Rendszertani helyük pontosabb megjelölésére szolgáljon a biolitok következő felosztása:

Az élők világából származó kőzetek, vagyis a biolit-ok	levegő, illetve oxigén hozzájárulása mellett nem elégethetők az "akautobiolit"-ok	pl. Kagiómeszek, Kréta.
	levegő, illetve oxigén hozzájárulásával elégethetők a "kaustobiolit"-ok.	Közönséges hőmérsékleten
		gáza- pl. a földgáz lakuak: félék, folyé- ásványolajok konyak: szilár- földi viaszok dak: földi szurkok földi gyanták szenek

Tehát az ásványszének levegőn, illetve oxigénnel elégethető szilárd biolitok. A gyakorlat csak akkor minősíti az ásványszénét szénnek, ha légszáraz állapotára számítva 40 %-nál kevesebb a hamuja, ennél több hamu esetében a "szenes pala" jelölés használatos.



Ez a mesterséges elkülönítés meghatározásunkat bizonyos értelemben érinti, mert igen sok hamu esetében kétséges lehet, hogy a biolit elégethető összetevői magukban /vagyis a hamut szolgáltatóktól elkülönítve/ szilárdak volnának-e közönséges hőmérsékleten. Viszont elég szilárdak az olajos palák, világos tehát, hogy meghatározásunk alapján csak akkor szólnunk szenes paláról, ha annak elégethető összetevője magában közönséges hőmérsékleten szilárd, és világos az is, hogy a kaustobiolitok vázolt felosztása éppen erre a hamut szolgáltató összetevőktől elkülönített "tisztá" állományokra vonatkozik, nem pedig a hamut szolgáltató alkatrészekre. Másrészt felosztásunk szerint az elégethető szilárd összetevők, viaszok, szurkok, gyanták és huminoid ásványok is lehetnek és kérdés, hogy a "szenek" miben különböznek ezektől. Csak utóbb részletezhetjük, hogy a kaustobiolitok szénnek mondott féleségei rendszeren a többi szilárd kaustobiolitok keverékei, illetve elegyei, de élesen az utóbbiak nem határolhatók el egymástól, sőt lágy viaszokon keresztül a földi gázok feléa növekedő hamu maradvány sorának végén álló szeneken keresztül pedig az akaustobiolitok felé is megvan az átmenet.

A természetrajz rendszertani csoport-meghatározásának általános sajátsága az éles elkülönítések gyakori hiánya és a határok elmosódott volta, a szenek részletesebb rendszerén belül is állandóan nehézséget okoz. Bármily szempontból osztályozzuk a szeneket, a gyakorlatban beváló felosztást csak olyan jegyek alapján várhatunk, amelyek a szénmintán megállapíthatók és feltevésmentesek. Ha a rendszert csak a legkönnyebben megállapítható jegyekre alapítjuk, akkor mesterséges felosztás lesz az eredmény és ezen belül igen különböző szénféleségek kerülhetnek együvé. Ha ellenben a hasonló féleségek csoportokba foglalását / a természetes rendszert / keressük, akkor minél több jegyre figyelemmel kell lennünk. Régebben mesterséges rendszert használtak és sok szerző ma is ilyent használ, mert egyszerűbb és rövidebb határozó munkát igényel. A mesterséges rendszerre alapított meghatározás azonban új változatok esetében sokszor bizonytalan, avagy téves, míg a természetes rendszerre alapított meghatározás körülményes, de új változatok esetében is biztosan halauzol. De a szenek természetes rendszerezése a szenek kémiai



tanulmányozásának is igen fontos, talán legfontosabb eredménye, mert a szén természetes rendszerében való hovatartozásból minden elméleti és műszaki szempontból fontos tulajdonságát előre láthatjuk. Ennek a rendszernek nyilván a szén kémiájával is szoros a kapcsolata, sőt csakis annak alapján építhető fel, tehát egyenlőre a mesterséges rendszerek egyike szerint kell a szénket áttekintenünk és didaktikai okokból célszerű olyan felosztást választani, amely a kereskedelemben szereplő közismert szénféléseket felöleli, illetve megkülönbözteti. A kereskedelem azonban kétféle szén elnevezést használ: a./ ásványkőzettaniakat és b./ tüzeléstechnikaiakat. Ez a kétféle elnevezés kétféle mesterséges széncsoportosítás következménye, mert az ásvány-kőzettani széncsoportok meghatározása elsősorban a természeti szöveti és fizikai sajátságain, a tüzeléstechnikaiaké viszont a tüztben megnyilvánuló tulajdonságain alapszik. Csupán a "barnaszén és kőszén" megkülönböztetést alkalmazza mindkét csoportosítás egyformán és azonos meghatározás értelmében. Eszerint a barnaszén "karca" barna, a kőszénké fekete, avagy szürke, a barna szén porának alkálifémlugos főzete barna, a kőszénké szintelen, vagy alig színezett. A megkülönböztetés tehát igen egyszerű, de néha /pl. gyengén barna lugfőzet esetében/ határozatlan és nem csupán a szoros értelemben vett szeneket hanem a szenesült tüzelőanyagok egész körét, /tehát a tőzegeket, és ezeket illetve bármely szilárd szerves anyag száraz lepárlásának szilárd termékét: a kokszokat is / felöleli, amennyiben a tőzegek a barna szénekkel, a kokszok a kőszénekkel kerülnek együvé. A szén határa a tőzegek és kokszok felé egyaránt elmosódott. A tőzegek bányanedves állapotban lágy, képlékeny, esetleg nyers kaucsukra emlékeztető volta, / a bennük gyakran látható félreismerhetetlen szervezetmaradványoktól és a luggal való főzéstől távozó gőz esetleges ammóniaszagától eltekintve / a bányanedves állapotban mindig szilárd szénektől látszólag jól megkülönbözteti. Ámde érett /szalonnás/ tőzegek megszáradásakor olyan fekete, fényes, rideg maradékot hagyhatnak, amely külsőleg akár kőszénnek, a barna színű lugfőzete és a forralás közben a luggal távozó gőz ammóniamentessége alapján viszont legalább is barna szénnek látszik. Másrészt a természetes, vagy mesterséges kokszok és a szén megkülönböztetésére



a koksizoló próba lászik alkalmasnak, mert a szén ilyenkor illanó tömegrészlete számottevő, míg a kokszokból semmi, vagy csak igen kevés illanik a koksizoló próba során. De a kokszoknak is lehet illanó hányada és a szénké lehet igen csekély, eltekintve attól, hogy a járulékos alkatrészek is növelhetik az illanó hányadot. Szükséges, hogy a tözegek, szén és kokszok jobb elhatárolása és további vizsgálatok céljára meghatározott összehasonlító állapotukból indulhassunk ki és bizonyos értelemben egységes kísérleti módot alkalmazzunk. Erre legcélszerűbb a "gyorselemzés" /immediatanalízis/, amely szárító, koksizoló és hamvasztó kísérletekből áll. Itt csak a kísérleti mód körvonalazására van szükség. A szárító kísérletek során /lehetőleg nitrogéngázáramban/  $105^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten sulyállandóságig szárítjuk a porított szénét. Az ekkor beálló vízvesztesség nyilván attól is függ, hogy a bemért minta megelőzőleg mennyire száradt, /pl. bányanedves állapothoz képest/. Ezért a gyorselemző kísérletekhez a szobahőmérsékleten "szabadlevegőn" sulyállandóságig száradt "légszáraz" mintát szoktunk használni, habár kétségtelen, hogy a légszáraz állapot eléréséig a szén a száradáson kívül oxidálódhatnak is. A bemért kb. 1-2 g.-nyi poralaku szénminta  $105^{\circ}\text{C}$ -on, sulyállandóság beálltáig mutatózó tömegvesztésnek a bemérés %-ában kifejezett számértékét "nedvesség"-nek mondjuk. Koksizoló kísérletre 1 g.-nyi poralaku mintát szabványos fém, legcélszerűbb platina tégelyben mérünk, és azt lefedve /szabványos lángon és módon/ a lehető leggyorsabb izzásra hevítjük, majd addig tartjuk ezen a hőmérsékleten, míg a hevülés folyamán a fedőn felül kigyulladt lángkoszoru el nem alszik. Ekkor a hevítő lángot azonnal eloltjuk és lehülés után a tégelyt a benne lévő koksszal együtt mérlegeljük. A koksznak a bemérés %-ában kifejezett tömege a kokszkihozat, az utóbbit 100 %-ból levonva az "illó" hányad %-os mennyiségét kapjuk. A koksz kihozat és illó hányad meghatározás mellett a koksizoló kísérlet a kihevített maradék tulajdonságait is mutatja. A koksz igen változatos minőségének 4 főtipusát soroljuk fel, mert velük az esetleges átmeneti típusok is jellemezhetők. Egyes szén kokszja ugyanolyan poralaku, amilyen a bemért szénminta volt és a tégelyhez egyáltalán nem tapad, tehát a ki-



sérlet után a tégelyből könnyen kiborithatjuk: "homokos" shénből származik. Az ilyen shenek hevítéskor nem lágyulnak, nem olvadnak. Ha illó hányarduk tetemes, huminoid típusuak, ha illó hányarduk csekély, antracit típusuak, vagy eredetileges kokszok. Máskor a kokszon meglátszik ugyan a bemért minta porának minden szemcséje, de azok mégis össze vannak tapadva, tehát a kihevített minta /esetleg némi lazítás után/ egészben, avagy legalább néhány darabban kiemelhető a tégelyből. Az ilyen shén tapadó és lipoid alkatrészeket is tartalmaz, mert csak ezek lágyulnak hevítéskor.

Erősebb lágyulás jele, ha a koksz kenyértészta módjára megduzzadt, hólyagos, egy darabba összesül és a bemért minta por-szemcséinek nyomát már nem mutatja. Az ilyen shén duzzadó /gáz- vagy koksz shén/ lipoid jellege még világosabb, mint a tapadó shéné.

Némely shén kokszoláskor szurok módjára megolvad, és hig olvadékából a bomláskor szabaduló gázok könnyen eltávoznak, tehát csak kevés kicsi hólyag marad benne, esetleg egészen tömörre sül és a tégelyhez tapad. Az ilyen shén /olvadó/ és lipoid jellege uralkodó.

Amint látjuk a kokszoló kísérlet a shénesült anyag eredeti természetéről is bizonyos felvilágosítással szolgál.

A hamvasztó kísérlet céljára szintén 1-2 g.-nyi poralakú shénmintát mérünkbe, a tégelyt lefedve lehetőleg lassan hevítjük izzásig, és mire a fedél körül kigyulladt lángkoszoru kialakult, a fedelet levesszük és a tégelyt addig hevítjük tovább, míg minden shenes részecske elégett, tehát míg a hamu teljesen egyneműnek látszik.. A lehült tégelyt mérlegelve megállapítjuk a hamu tömegét és a hamunak a bemérésre vonatkozó % mennyiségét kiszámítjuk.

Ha 100 % -ból a nedvesség és hamu % összegét levonjuk, a minta %-os "tishta shén" hányardát tudjuk meg, míg a koksz kihozat % mennyiségéből a hamu % -ot levonva a "tishta koksz" hányardot kapjuk.

Ez a két eredmény szintén igen hasznos, mert a tishta shén %-ból a tishta kokszét levonva a "szerves illó" hányardot tudjuk meg és ennek az utóbbinak a tishta shén hányardra vonatkoztatott % mennyisége, tehát  $100 \times \frac{\text{tishta shén \%} - \text{tishta koksz \%}}{\text{tishta shén \%}}$  kifejezés számértéke a shénesülés fokával kapcsolatos, amennyiben



általánosságban annnyival kisebb mennél inkább előrehaladt a szénesülésben. Mégsem lehet a szénesülés fokának hű mértéke ez a számérték, mert a gyorselemzés adatai különösen a nedvesség és a kokszihozat % számai, a kísérleti mód szerint, egész %-nál nagyobb mértékben ingadoznak. A szénesülés fokának és a megadott kifejezésekben számított értéknek a szóban forgó kapcsolatát a következő példák jól szemléltetik: /1. táblázat./

tüzelő anyag	$100 \times \frac{\text{tisztá tüzelőanyag-tiszta koks}}{\text{tisztá tüzelőanyag}}$
nyirfa	88,8
marki sajtolt tőzeg	65,1
brennbergi barna szén	49,5
Northamberlandi: Woriteni/angol/ kőszén	29,2
Rajnamelléki/Westfaliai/ kohlenscheidi antracit	5,2
Rajnamelléki/Westfaliai/koks/ /mesterséges/	0,5

A sort nyitó nyirfa-érték és a sort záró koksérték nyilván a legkisebb és a legnagyobb szénesülési foknak felel meg, a többi érték sorrendje viszont teljesen észszerű.

Immár a tiszta szén %-os illóhányada" alapján a kőszenekeket a koksztól is eléggé elhatárolhatjuk.

Amint mondtuk a kőszeneke sötét, gyakran fekete színű szénfélések, karcuk fekete, vagy sötétszürke, poruk alkálifémlugos főzetük pedig szintelen, avagy alig barna. Lángban hevítve a kőszeneke egy része lágyul, sőt olvad, és világító lánggal ég, más kőszeneke egyáltalán nem lágyulnak égés közben ezek lángja is kicsi.

Meglehetősen egyforma fekete szín mellett elég változatosak a kőszeneke egyéb fizikai tulajdonságai, mert vannak fényes és fénytelen, változó fényes és fénytelen rétegekből álló félések, igen kemény szívós, avagy rideg, sőt törékeny változatok. Az antracitok szintén változatos külsejűek, a kőszenekektől nem mindig különböztethetők meg, de illó hányaduk /"tisztá"szénre számítva/ 10 %-nál jóval kevesebb, elég ritkák. Még ritkébbak a vulkános



/Kontakt/ következtében a természetes széntelepben keletkezett koksok, /pl. a Pécs közelében előforduló komlói koks/ melyek külsőleg a mesterséges koksához hasonlítanak, de annál rendszeren nehezebben gyulladnak, mert erősebben grafit jellegűek. A természetes koks utólagos behatások következtében több "illót" tartalmaz, mint a mesterséges koks, de mégis jóval kevesebbet, mint az antracitok.

Az Európa kereskedelmében előforduló jobb kőszénti-  
pusok, sötét, rendese fekete, ritkábban barnás-fekete színűk miatt egységesebb külsejűek, mint a barnaszenek. A lángos szenek, lángos gázos szenek, és gázos szenek általában igen kemények és nagy szögletes darab alakjukról felismerhetők. Gyakran réteges szerkezetűek, fényes és fénytelen rétegek váltakoznak felépítésükben, mindig akad bennük pirit és mész, hosszú lánggal égnék, rosszul sülnek koksszá, légszáraz állapotban is tetemes kötött víztartalmuk van, főképp lángkemencékben és generatorokban válnak be, házi tüzelésre erősen kormozó voltak kellemetlen.

A gázos-lángos és a gázsszenek sok koksizolási gáz mellett jó koksizot szolgáltatnak. Jól raktározhatók, természetes huzattal jól égnék, mert könnyen gyulladnak, igen beválnak a kazántüzelésben, mert a fűtés könnyen alkalmazkodhatik a változó gőz fogyasztásához is. Keménységük miatt rendszeren durván darabosak, és ezért a rács tisztítást könnyítik.

A lángos-zsiros szenek határhelyzetet foglalnak el a gáz-szenek és a zsiros szenek között. A zsiros szenek lágyak, szállításkor és raktározáskor töredeznek. Leginkább egységes szerkezetűek, ritkán és mindig csak rosszul látszik az esetleges rétegezethegük, pirit nem szokott bennük lenni, házi tüzeléskor alig kormoznak, rövid lánggal égnék, kiválóan sülnek koksszá, csak mesterséges huzattal égnék jól, a koksizgyártásra igen alkalmasak a megfelelő tulajdonságu szénelegy előállítására /a megkivánt koksiz szilardság és égési sebesség, illetve reakcióképesseg biztosítására./

A kovácsszenek a zsiros és soványsszenek között sorakoznak, változóan sülnek koksszá, az összesülő természetű féleségek mesterséges huzat mellett láncos rácsra elégethetők, ha a rács rés nem túl bő. A nem sülő kovácsszenek ilyen rácsra csak zsi-



ros szénnel keverve éghetnek el, a kovácstüzben kiváló tulajdonságuk, hogy füstmentesen égnék, a háztartásban is használhatók, de elég nehezen égnék természetes huzat mellett. Az olcsó antracit rendszeren gyengén sülő kovácsszén.

A sovány szenek kevés illót tartalmaznak és nem sülnek koksszá. A házi tüzelésben antracit-pótlókként, az ipari tüzelésben mesterséges huzattal alkalmazzák.

Az antracitek igen kemények, üveges szerkezetűek, törésfelületük kagylós, nagyon kevés illót tartalmaznak, nem sülnek koksszá. Polytonos üzemű házi kályhákban és az iparban szivógásmotor táplálására alkalmasak, mert kátrány alig desztillálódik belőle.

A "zsiros" jelzőnek kőszének leírásában gyakori használatára vonatkozólag összefoglalólag megállapíthatjuk, hogy a kevés gázt /kis lángot/ szolgáltató homokos, vagy tapadó szenet soványnak, a kevés gázt szolgáltató kokszszenet félzsirosnak, a gázdus kokszszenet pedig zsirosnak mondják.

A kőszének olvadákonysága a szenesülés előrehaladásával még uralkodó lipoid jelleg mellett is egyre gyengül, ezért a koksizáló próba sok kőszénre nézve kevesebbet mond az eredeti nyersanyagukról, mint a barnaszének esetében.

A szenesülés kezdőfokán álló tőzegek keletkezésének már említett kétféle színhelye rendszeren nyirkos, vagy sekély vízzel borított terület, amely környezeténél mélyebben fekszik. Ilyen "lefolyás" nélküli területen tulnyomó vizpárolgás mellett sósivatag, tulnyomó vizgyűlés mellett láp keletkezik. Az utóbbi esetben mészdus táptalaján mindenek előtt füves, gyékényes, hangás sík láp, majd ennek nyomában az igen sok vizet tároló tömeg mohák gyorsan vastagodó rétege, alul elhaló, fent tovább tenyész szintekkel a vizet egyre feljebb emeli és néhány évtized alatt több méter magas domgos lápot alkothat. A még növényi szerkezetet mutató felszíni rétegeket "gyeptőzegnek", a mélyebb, növényi szerkezetet már alig mutató szalonnás rétegeket "szuroktőzegnek" mondjuk. A tőzeg fejtése és hasábokra való bontása egyidejűleg ásóval, avagy két munkamozzanatban a kotró, vagy egyéb gépi fejtést követő téglasajtóláshoz hasonló műveletekkel történhetik. A tőzeghasábokat rendszeren levegőn szárítják, mert minden egyéb szárítási mód költségesebb.



Az említett tőzegféleségek huminoid jellegűek. Ujabban sokat foglalkoztak a sekély vízben keletkezett lipoid jellegű tőzgekkel, melyed nedves /termés/ állapotban nyers kaucsukra emlékeztető rugalmas tömegek. Főleg a Balkas tóból származó "Balkasit" és a Dél-Ausztrália lagunáiból származó Coorongit szerepelt sokat az irodalomban.

A barnaszénnek igen változatos külsejűek, így pl. a hazai féleségek első tekintetre a kőszénektől alig különböznek, míg a Közép-Németországiak világos barna színűek és földes és morzsolódó voltak miatt gyakran nem is látszanak szénült anyagnak. A pirópiissziteknek mondott barnaszén viasz-szerű, többé kevésbé képlékeny, lángban olvad és meggyulva zsir módjára ég és főként lipoid anyag, amelyekben csak járulékony összetevőként van huminoid hányad.

Mikroszkópiai vizsgálatok bizonyították be, hogy a barna fekete színű Boghead barnaszén féleségek főképp moszatokból, a szurok félék, a "Kannel" fajták inkább kriptogámok sporáiból származó zsiroknak, illetve viaszoknak köszönhetik lipoid jellegüket. A "Gayat" vagy "Jet" szurok fekete kitűnően fényesíthető és a csiszoló iparban gyakran diszműáruvá feldolgozott lipoid barnaszén féleség. A szintén lipoid jellegű Dysodil: "büzös", vagy "papir" barnaszén, vékony lemezekre hasítható, barna, vagy szürke, igen nagy füstképződéssel ég, /ezért mondják "büzös"-nek/.

Tisztán huminoid szén a "Kasseli barna" és ezért a vegyi készítményként a kereskedelembe szereplő "huminsav" főleg belőlük készül. A Kasseli barna, tévesen "Umbra" néven is említik, mert az ilyen névvel megjelölt mangánoxidot is tartalmazó agyagos ferrioxid festékhez külsőleg hasonlít és szintén barnafestéknek használatos.

A nagy tömegben kotrógépekkel fejtett középnémet barnaszén, főképp briketté alakítva válik be házi és ipari tüzelőanyagnak, mert eredeti földes alakjában túlságosan morzsolódik. Kötéanyag nélkül pusztán közepes nyomással darabosítják, mert képlékeny lipoid összetevői jól megkötik, sőt bolygatás nélkül égés közben is darabos alakjukat meg is tartják.



Az említett szénféleségek két főcsoportjába huminoid és lipoid típusok egyaránt előfordulnak és már ez a körülmény is arra mutat, hogy a barna és kőszénjelleg nem a széneseült-anyag eredeti minőségben fordul elő. A XIX. században leginkább ismert kőszének a paleozoikumából származnak, míg a legtöbb barna szén fiatalabb eredetű. Ebből a kapcsolatból származott az a téves nézet, hogy kőszén-csakis-hosszu-ido alatt érhetik meg, és ezért volt valóságos meglepetés amikor a paleozoikumban barnaszének és a mezozoikumban /talán van a neozoikumban is/ kőszének akadtak. E szerint nemcsak a széneseülés időtartamában fordul a barnaszén kőszénre alakulása, hanem más tényezőknek is jut szerep ebben. De éppen ezért van valami igazság a régi elgondolásban, mert mennél hosszabb ideig folyik a széneseülés, annál valószínűbb, hogy egyéb tényezők érvényesülésére mód nyílik.

Számos tapasztalat szól a mellett, hogy a barnaszén átmelegedése sietteti a kőszénre alakulását és ez a melegedés a tektonikai mozgással járó surlódás hőtermelése révén, avagy vulkános folyamatok következtében egyaránt megtörténhetik. Ámde a barna és kőszének elemi-összetételének egybevetése azt is mutatja, hogy a széneseülés előrehaladásával a százalékos karbontartalom növekszik, a százalékos hidrogén és oxigén tartalom ellenben csökkenik. Ugyanilyen-összetétel-elváltozást okoz a szénese anyagok száraz lepárlása és első tekintetre úgy látszik, mintha ez a párhuzamosság a hőhatás döntő szerepét bizonyítaná a széneseülésben, amely a mesterséges "elszenesítéshez" hasonlóan a karbontartalom-növelését, tehát "szénese-sedést" okoz. E szerint a széneseedés két módja: a lassu, természetes széneseülés és a száraz lepárlással járó természetes és mesterséges gyors elszenesítés végeredményben csak a lefolyásuk sebességében különböznek. Ámde ez a párhuzamosság nem zárja ki annak a lehetőségét-sem, hogy kívülről közreműködő oxigén a széneseülő-anyagokbeli hidrogénnel vízzé egyesül és így a széneseülést a hidrogén lassu-elégése-is előbbre viszi. Ennek a folyamatnak a valószínűségét növeli, hogy a hidrogén szerves anyagokból való "kiegése" szobahőmérsékleten exotermás /h hőtermelő/ folyamat. A C ugyanilyen körülmények között bizonyára sokkal lassabban oxidálódik, mint a H.



A szénesezési-folyamatok és általában a geokémiai reakciók megértését-elősegítené, ha a-termodinamika /Nernst-féle/ III.főtétele-alapján elképzelhető reakció sebességét ismernők. Az-organikus-kémia szénesezési-folyamatok magyarázására gyakran alkalmatlan, mert csakis olyan reakciókat ismeret és használ, amelyet az emberi munka idő keretén belül, esetleg megfelelő nyomás-hőmérséklet és Katalizátorok használata mellett gyorsan végbemennek. Ám a szénesezési reakciók a geológiai idő keretében a termodinamikai értelemben lehetséges reakciók közül sok olyan befejeződhetik, amelyet éppen lassúsága miatt az organikus kémia nem ismer és nem is használhat. Ugyanez a nehézség mutatkozik, ha anorganikus geokémiai folyamatok értelmezésére az anorganikus kémiában keresünk felvilágosítást.

Szerves anyagok levegőn folyó "gyors" elézésének sebességét sokszor nagyon módosíthatják a hamuban-visszamaradó, avagy az égéstermékekkel együtt távozó járulékos alkatrészek, /vagyis a szerves anyagra nem jellemző, csak hozzákeveredett alkatrészek/ ha az égés folyamán katalizist okoznak; ebben a kapcsolatban rámutathatunk a dohányhamunak a cukor égését gyorsító hatására. /Lehetséges, hogy a dohány éppen a hamu alkatrészei miatt alkalmas szivarban, szivarkában, avagy pipában való használatra./ Ilyen járulékos alkatrészek a szénesezés folyamán a H lassu elézését is katalizálhatják. Hasonló gyorsító szerepe van pl. bizonyos vegyületeknek biokémiai oxidációk folyamán és igen valószínű, hogy a szén hamuban visszamaradó fémek egyrészén, valamint a szénesező anyagban a szervesen kötött kénnek is jut ilyen katalizishoz hasonlítható szerepe a szénesezés folyamán, egészen eltekintve egyéb, pl. a szénesező anyag kolloid természetéből folyó felületi katalizistól. Általában van párhuzamosság a szénesezésben és bizonyos biokémiai folyamatokban szereplő reakciók között, sőt a lignin beépülése a fásodott növények sejtfalába, valamint a lipoidok halmozódása élőlények egyes sejtjeiben, illetve szöveteiben, nemkülönben a viaszok és gyanták gyűlése növényekben, avagy azok hámján ugyanolyan értelemben a szénesezés első lépésének tekinthető, mint a szénhidrát-termelés fotoszintézis révén, amely redukciós folyamattal szénláncok, illetve nagyobb molekulák keletkezését



fokozza. A szenesülés folyamán más reakciók növelik tovább a molekulákat, akár természetes, akár mesterséges elszenesítés révén következik be.

## II.A szenesülő anyagok gyűlése.

A bevezetésben vázoltak szerint, ma azt hisszük, hogy az ásványszének főként ligninekből és lipoidokból /zsírok, viaszok, és gyantákból/ keletkezhetnek, noha néhány évtizeddel ezelőtt leginkább a cellulózenak tulajdonították döntő szerepet a szenesülő anyagok sorában, mert állékonyabbnak tartották a fásodott sejtfalban mindig mellette lévő ligninnél. Hiszen például a tiszta cellulóze jól állja a hig savakat és lugokat, a papirgyártáshoz fokozódó mértékben bevált a fából, a lignin kioldásával elkülönített cellulóz és a cellulóz rostokból készült fehérnemű évezredes tapasztalás szerint sok mosást és forralást elvisel. Ezért bizonyos elfogultság gátolta annak a ténynek a felismerését, hogy a kénszerekkel szemben eléggé ellenálló cellulózt a baktériumok sokkal gyorsabban lebontják, mint a lignint, bár a fehérjék igen bomlékony voltát és visszamaradását régen megfigyelték, nemkülönben a viaszok és gyanták korlátlan tartósságát. Így századunk első évtizedei folyamán a szenesülő anyagok kérdése sok vitát okozott és ez a mai napig sem dőlt el teljesen.

A cellulóze képlete  $C_6H_{10}O_5/n$ , n legvalószínűbb értéke 6, vízben és szerves oldószerekben oldhatatlan, sőt nem is duzzad, a "Cuokam" /cupritetraminhidroxid/ oldat aránylag könnyen oldja, az oldatból savanyításakor gél csapadék alakjában leválik, autoklarban vízzel hevítve  $300^\circ$  bomlik, 1./ lugok ilyen körülmények között oldható vegyületekké bontják le.

2./ Hig savoldatok alig, lugok szobahőmérsékleten is gyorsan, tömény lugok szinte azonnal duzzasztják a cellulózet és az utóbbi alkálifémhidroxidok levegő kizárása mellett  $250^\circ C$ -ig hevítve  $H_2$  és némi  $CH_4$  gáz fejlődése közben formiát, acetat, oxalat, protokatechinat és kevés breznkatechin keletkezése mellett bontják le a cellulózet. /Kérdés azonban, hogy a cellulóze ligninmentes volt-e?/ 3./ -80 súly %-os kénsavban a cellulóze gyorsan duzzad, majd oldódik és hidrolizist szenved, különösen az oldat erős higitása és felforralása esetén. A hidrolízis végterméke szőlőcukor. A nyomás alatt /avagy hűtés mellett/



1,22-sűrűségig telített-vizes sósav alacsony hőmérsékleten cukrokká építi le a cellulózet, szoba-hőmérsékleten is. 4./ míg a higabb-sósavban ez a-leépítés csak forraláskor indul meg, de ekkor a keletkező cukrok sötétszínű oldhatatlan huminoid anyagokká kondenzálódnak.

Lugos közegekben különösen nyomás alkalmazása mellett  $200^{\circ}\text{C}$ -hőmérsékleten gázalaku oxigén alifás savakká-/szénsav, oxálsav, fumarsav, borostyánkősav, hangyasav, ecetsav/ oxidálja a cellulózet és figyelmet érdemel, hogy ilyenkor sem aromás sav, sem huminoid anyag nem keletkezik. 5./ Hasonló oxidációt okoznak lugos közegben a hipochlorit és a hipobromit ionok, míg a  $\text{Cl O}_2$  hig, vizes oldatban a cellulózet nem oxidálja, de annál erőlyesebben az esetleg mellette levő lignint, amiért ez a reagens a cellulóze analitikai elválasztására alkalmas. 6./

Savanyu közegben a salétromsav oxidálja a cellulózet és szintén alifás karvonsavakat szolgáltat belőle.

A cellulóze tehát általában eléggé ellenálló reagensekkel szemben, míg baktériumok, különösen anaerob folyamatok során könnyen lebontják. Már régen ismeretes, hogy enyhén lugos közegben kétféle anaerob cellulóze lebontás folyik:

1./a metánerjedés zömében:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$  és 7./

2./a hidrogénerjedés:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  8./

Omeliánszky kimutatta, hogy tenyészlombikban vízzel és vörös krétaporral sterilen elhelyezett szűrőpapírpépen, pl. lótrágyarészlet beoltás után a metánerjedés hamarabb kezdődik és megszüntethető, ha indulás után  $15'$ -ig  $75^{\circ}\text{C}$ -on pasztörözéssel baktériumát megöljük, hogy az ekkor még spóra állapotban lévő hidrogénbaktérium magára maradjon. Így a pasztörözött rendszerben lehülés után később hidrogén erjedés indulhat meg, amely egyébként a metán-erjedéssel együtt működne. Krétapor hiányában a keletkező savak /vajsav, mellett kisebb mennyiségben ecetsav, hangyasav, és egyéb karbonsavak is képződnek/ a metánerjedést fékezik. Omeliánszky szerint a metán-erjedést okozó baktérium nem azonos a van Tiegham-féle *Bacterium amylobacterral* és enzímje csak azon a felületrészen bontja a cellulózet, amelyet a megtapadt baktériumsejt takar. Az aerob cellulóze lebontást baktériumok és gombák egyaránt végeznek. Itt is hidrolizissal



indul a folyamat, de szabad  $O_2$  hozzájárulása mellett lassu égéssel folytatódik és végeredményben  $CO_2$ -t és  $H_2O$ -t szolgáltat. Így tehát sem az anaerob, sem az aerob cellulózlebontás nem szolgáltat szénésülésre alkalmas huminoid maradványt.

Az elmondottak alapján nem szorul külön bizonyításra, hogy az elhalt fásodott növényi részek nyirkos halmazában a cellulóze hamarosan gázalaku, avagy vízben oldható termékekre bomlik és ezek illanása, illetve kimosódása miatt nyomtalanul el is tűnik. Még inkább áll ez a sókkal könnyebben bomló hemicellulózéokra, pektinekre, továbbá a növényi gumikra és nyálkákra.

A hemicellulózék Schulze vizsgálatai szerint 9% már gyenge savak hatására hidrolizist szenvednek és cukrokká bomlanak, de vízben forraláskor sem oldódnak. A sejtfal építő anyagához tartoznak a növény életében tartalék táplálékként is szerepelnek a hidroliziskor keletkező termék zömét alkotó cukor szerint mannanok, galaktenok és pentozánok különböztethetők meg.

A pektinek a sejtosztódáskor az első falat alkotják és kötőanyagként mint "középső lemez" a kétoldalt hozzáépülő végleges sejtfalak között a fában is megmaradnak, de különösen bizonyos gyümölcsökben és gyökerekben /például a birsalmában, eukorrépában/ fordulnak elő nagy mennyiségben. Ehrlich vizsgálatai szerint 10% a pektinek cukrok és anhidridjaik  $Ca-Mg$  pektináttal képzett acetát-szerű vegyületei. Hideg vízben oldhatatlanok, de forró vízben kezdődő bomlás révén hidratopektinek alakjában oldódnak és oldatukból  $70^\circ$ -os alkohollal  $Ca$  /esetleg  $Mg$ / tetragalakturonát csapható le, míg cukrok és ezek anhidridjai /főleg arabanok/ az oldatban maradnak. A tetragalaktoponsav hidroliziskor négy mol galakturonsavra.  $[COOH / CHOH / 4 C \leq \frac{H}{O}]$  bomlik.

A határozatlan kolloid jellegű pektinsav teljes hidroliziskor a tetragalakturonsav mellett metilalkohol, ecetsav és cukrok keletkeznek. Számos baktérium pektinaze enzimje könnyen lebontja és oldja a pektineket, a keletkezett termékek pedig könnyen erjednek, de vízzel ki is mosódnak a bomló növényi anyagból.

A növényi gumik és nyálkák hidrolizisakor szintén cukrok keletkeznek, de már hideg vízben oldódnak, vagy legalább is duzzadnak. Hidrolizist gyorsító enzimek hatására tehát szintén gyorsan erjedésnek indulnak.

A ligninek képlete a változó összetétel következtében ingado-



z6. Az elemi analízis adatai szerint ugyanannak a növénynek a ligninje különböző szerkeiben, sőt ugyanabban a szervében különböző időpontokban is eltérő összetételt mutathat. Az eddigi tapasztalás alapján 11./ a ligninösszetétel szélső értékei C-re 62-62-69 %, H-ra 4,5 - 6,6 % tehát O-ra 33,5 - 24,4 %. A közepes értékekből pl. a  $C_{18}H_{18}O_6/n$  képletet származtathatjuk, amelynek 65,5 % C, 5,45 % H és 29,1 % O felelne meg. A ligninek rendkívül ellenállóak a hidrolizáló reagensekkel szemben és  $0^\circ C$ -on telített HCl-oldattal fásodott növényi részekből tisztán ki nyerhetők, mert ennyire tömény sósavban minden egyéb fa összetevő könnyen oldódik. 12./ Eddig csak kémiai változás kapcsán sikerült a lignin oldása. Régen ismeretes, hogy a tömény kénsav lebontja; már a múlt század első felében a szalma ligninjeinek kioldása lugokkal is sikerült, Mellier idevágó első francia szabadalma 1854-ben kelt. Papin fazékban, illetve kazánban nyomás alatt hevítette a szalmát a lugban. Ebből a találmányból fejlődött a ma is használatos nátrioncellulóze - és szulfátcellulóze eljárás. 1866-ban szabadalmaztatta az amerikai Tilghmann a fa ligninjének kioldását vízes kénsav oldattal, ugyancsak Papin fazékban, illetve kazánban való hevítéssel. Ebből a találmányból fejlődött a ma legszélesebb körben, alkalmazott szulfit cellulóze eljárás, amely kénsav helyett savanyu Ca-szulfitot  $[Ca/HSO_3/2]$  használ. A nátriumhidroxidos oldatból savanyítással, a szulfitlugból NaCl-hozzáadással /kiszózással/ csapadékot választhatunk le.

A ligninekre jellemző a többféle fenollal és aromás aminekkel előálló színreakció, pl. sósav phloróglucinnal ibolyavörös, sósavas anilinnel sárga szín.

A ligninek szerkezetének tanulmányozása igazolta, hogy karboxil, hidroxil, metokxil és karbonil gyökök általában előfordulnak bennük és hogy a hidroxilok fenol jellegűek, 13./ mert ha metilgyökeiket HJ-vel lehasítjuk, illetve H-val helyettesítjük, az így előállott hidroxilszármazékok lugban oldódnak és a lugos oldatokból  $CO_2$ -vel lecsaphatók. De a fenol jelleg aromás szerkezetre mutat. Az aromás szerkezet mellett szól továbbá, hogy a ligninek káliumhidroxiddal /levegő kizárása mellett/ eszközölt ömlesztésekor protokatechósav és néha vanillin és pirokatechin keletkezik 14./ továbbá, hogy a ligninek szárazleparlásakor keletkező kátrány fenoldus 15./ egyéb idevágó bizonyítékról is be-



számol az irodalom 16./ és Schrader 17./ beigazolta, hogy lúgos közegben szobahőmérsékleten és közönséges nyomáson a levegő is oxidálja a lignint, mégpedig huminsavakká, sőt részlegesen ezeket tovább aromás karbonsavakká.

Számos tapasztalat mutatja, hogy az alifás /saccharoid/ jellegű nyálkák, gumik, pektinek, hemicellulózok és cellulózok, baktériumok, illetve gombák enzimjeinek hatására könnyen cukorká hidrolizálnak és elerjednek, sőt aerob folyamatokkal széndioxid- és vízzé bomlanak, míg a ligninek ugyanilyen körülmények között állékonyak, illetve levegő közreműködése mellett huminsavakká oxidálódnak 18./ és gyűlnek. A lignin különféle fákban előforduló mennyisége Schwalbe és Becker adatai alapján 19./ 18 és 28 % között ingadozik és lágyabb növényi részekben okvetlenül sokkal keyesebb. A könnyen bomló saccharoid anyagok mennyisége a fákban 70 % körül jár, a fehérjéké rendszeren 1 %-on aluli, míg lágyabb növényi részekben épen ezeknek a bomlékony összetevőknek a mennyisége nagyobb. Tehát vegyes növényi anyagból aligha számíthatunk a száraz súly 15 %-ánál több ligninre. Spórák, moszatok és plankton állatok mindig ligninmentesek és száraz anyaguk aránylag több fehérjeféle mellett számottevő lipoid anyagmennyiséget tartalmazhat. Ezért a Cormophytak jellemző saccharoid és lignin anyagai után a proteid és lipoid anyagcsoport állékonyságát kell figyelembe vennünk, hogy a szénésülésre gyűlő anyagokról teljes képet lássunk. Thallophytakban és sporáikban, sőt némely plankton állatban is előfordul ugyan a cellulóze, a fehérjefélék és lipoidok mellett, de ennek szerepéről itt újabbat nem állapíthatnánk meg.

A fehérjefélék általában C, O, H, N, S-t a nukleinek P-t is tartalmaznak, az elemi összetétel határértékei 50-55 % C, 21,5-23,5 % O, 15-18 % N, 6,5-7,3 % H, 0,3-2,2 % S, 0,0-0,5 % P. A fehérjefélék molekulája igen nagy, átmérője gyakran a kolloid részecskék mérethatárai közé esik. Nagyon bomlékonyak, tömény savak, tömény lúgok és proteolitikus enzimek hidrolitos bomlásukat okozzák és különféle aminosavakat szolgáltatnak belőlük. Baktériumok okozta lebontásuk rendszeren bűzös rothadási termékek keletkezésével indul, majd a hidrolizisból származó aminosavak tovább bomlanak ammóniára, vízre és egyszerű szénvegyületekre. Ha azonban aminosavak aldehid, avagy hidroxil gyököt tartalmazó saccha-



roid-vegyületekkel találkoznak, amire vegyes eredetű szervezet-maradványok feloszló tömegében alkalom nyílik, akkor Stadnikoff szerint 20./ az

$R-C HO + NH_2 - CH_2 - COOR = R - CH = N - CH_2 - COOR + H_2O$  egyenletnek megfelelő Schiff féle bázisok keletkezésében hasonló folyamat, illetőleg

$NH_2-CH_2-COOR+CH_2 OH - CH_2 - COOR = COOR - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2-COOR + H_2O$  egyenletnek megfelelő, vagyis iminosav keletkezéséhez hasonló folyamat indulhat. Így bonyolódott nagy molekulásulju kondenzációs termékek keletkezhetnek, amelyek sok tekintetben a huminsavakhoz hasonlítanak 21./ és a fehérjenitrogén egy részét állékony, szénésülésre alkalmas anyagokban megkötik. Egyébként a fehérjék bomló szerves anyagok halmazából hamarosan eltűnnek. Ezzel szemben a lipoid anyagok zöme a baktérium okozta bomlás során ligninhez hasonlóan visszamarad és a szénésülésben részt vesz.

A zsírok és zsíros olajok a részint telített, részint telítetlen zsírsavak glyceryleszterek. Elhalt szervezetek, illetve maradványaik, fehérje és esetleges saccharoid összetevőinek gyors lebomlása során a zsíros észterek ugyan szintén hidrolízist szenvednek, a felszabadult glicerint vízben oldódik, de a visszamaradt telített zsírsavak és az oleinsav homologok szinte korlátlanul állékonyak, míg a két vagy több kétszeres szénkötést tartalmazó telítetlen zsírsavak bonyolódott átalakulás révén válnak igen állékony gyantászerű vegyületekké. 22./ A zsírsavakból a  $2 R COOH \rightarrow H_2O + R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OR$  reakció révén sav-

anhidridek és az  $R COOH \rightarrow CO_2 + RH$  reakció révén szénhidrogének, tehát mindkét esetben savjellegmentes vegyületek származhatnak, a kettős szénkötéseket tartalmazó /telítetlen láncos/ zsíralkotó részek polimerizálódásra hajlamosak és a molekula-növekedés folyamán egyre fokozódó első surlódásra tesznek szert, végül nyers kaucsukra emlékeztető szilárd, rugalmas tömeggé válnak.

A telítetlen zsírsavak a kettős kötések helyén oxigént is megköthetnek, mire ez az oxigén vízképződéssel kapcsolatos kondenzációs folyamatok révén a polimerizációt siettetik. Különös figyelmet érdemel, hogy ilyen polimerizációk és kondenzációk során az alifás láncokból közönséges hőmérséklet és nyomás mellett hidro-



ciklikus rendszerek is képződhetnek. A zsírok százalékos elemi összetételét a közöpos molekulásulyu glyceryl margarínatét eléggé megközelíti, e szerint a  $C_{55}H_{113}COO/3$  képlet %-os elemi összetételüknek közelítően megfelel: 76,5 % C, 12,2 % H, 11,3 % O. A zsírok hidrolíziséből visszamaradó zsírsavkeverék százalékos elemi összetételét tehát a margarín savé közelíti meg, vagyis a  $C_{16}H_{33}COOH$  képlet alapján: 75,6 % C, 12,6 % H, 11,8 % O.

A növényi viaszok hosszú lánvos telített zsírsavak és azok észtereknek keverékei néha szilárd parafinokat is tartalmaznak és ilyen összetétel mellett a közönségesnél nem jelentékenyebb nagyobb hőmérsékleten nyilván nagyon állékonyak, akár geológiai időszakok tartamára is. A földi viaszok és barnaszemekből kivont viaszok és zsírsavak példája az állékonyság meggyőző bizonyítékai. A százalékos elemi összetételük nagyon megközelíti a zsírokéét.

A növényi gyanták Tschierch szerint gyantasavak, gyantaalkoholok /resinolok/ gyantafenolok és esszenciós tulajdonságuk gyantafenolok nevezett elválasztható keverékei; százalékos összetételüket a  $C_{10}H_{16}O/n$  képlet eléggé megközelíti. Közönséges hőmérsékleten izotrop, üvegszerű anyagok, vízben oldhatatlanok, alkoholban oldódnak, vizes alkálifémkarbonát-, vagy hidroxid-oldatokkal forralva szappanszerű vegyületek keletkezése kapcsán szintén oldódnak. A földi gyanták /borostyánkőve, és kopálok/ bizonyítják nagy állékonyságukat és a bennük gyönyörűen megtartott rovarmaradványok és egyéb apró állatok maradványai konzerváló tulajdonságukat. Elkülönített összetevői egyenként is baktericid tulajdonságaik, mint az aromás karbonsavak és fenolok által is.

Az ásványszén keletkezésében szereplő lipoidok megkülönböztetésére igen alkalmas a "savszám", "szappanszám", "észterszám" és "jódbromszám".

A savszám a lipid 1 g.-ban foglalt szabad sav közböcsítéséhez szükséges kaliumhidroxid mennyisége mg.-okban.

Az észterszám a lipid 1 g.-ban foglalt észterek savmaradékával egyenértékű KOH mennyisége mg.-okban.

A szappanszám a lipid 1 g.-ban foglalt összes savmaradékkal egyenértékű KOH mennyisége mg.-okban.



Tehát a szappanszám a savszám és észterszám összege.

Meghatározás végett a bemért lipoidot lombikban kb. négy akkora térfogat propilalkohollal öntjük le, gőzfürdőn a lipoid teljes oldásáig hevítjük az elegyet, kevés fenolftaleint adunk hozzá és bürettából addig csepegtetünk beléke 0,5 n propilalkoholos KOH oldatot, míg az oldat maradón rózsaszínű. A fogyasztott lugtérfogatból és a bemérésből kiszámíthatjuk a savszámot. Ezután fölös propilalkoholos 0,5 n KOH lugot mérünk a lombikba / a lipoid bemérés minden grammjára legalább  $7 \text{ cm}^3$ -t/ és a visszafolyó csöves dugóval /1. Dolch meghatározását/ ellátott lombikban vízfürdőn fél óráig melegítjük, újra kevés fenolftalint adagolunk és a lug feleslegét 0,5 n sósavval visszatitráljuk / ha közben a lombik tartalma megdermedne, gőzfürdőn újra lefolyósítjuk. / A bemért lugadagból a 0,5 sósavval talált felesleget levonva megkapjuk a lipoid észterjeinek megbontására felhasznált lugmennyiséget és ebből kiszámíthatjuk az észterszámot, illetve az előbb kiszámított savszám segítségével a szappanszámot is.

A jódszám meghatározása végett a drága jód minél takarékosabb fogyasztása érdekében a brómszám megállapítása és észtermitása ajánlatos. A lipoid megfelelő mennyiségét bemérjük, üveg dugós palackban  $10 \text{ cm}^3$  tiszta széntetrakloriddal leöntjük és a szükség esetében enyhe melegítéssel elősegített teljes oldódás után  $50 \text{ cm}^3$  0,1 n K Br  $\text{O}_3$ -oldatot és 1 g. porított K Br-t és  $10 \text{ cm}^3$  hígított H Cl-t adagolunk hozzá és a palackot azonnal eldugaszoljuk és sötét helyen többször jól összerázzuk, majd fél óráig pihentetjük, /fénybehatás mellett hibás eredményt kapnánk/. Ez alatt a  $\text{H Br O}_3 + 5 \text{ H Br} \rightarrow 3 \text{ Br}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$  egyenlet szerint felszabadult brómból a lipoid minden kettős szénkötése két atomot felvesz. A pihentetés első ideje alatt még néhány-szor összerázzuk a palack tartalmát és fél óra bőséges eltelté után 1 g. KI-ot adagolunk a palackba, ismét jól összerázzuk a rendszert és rázogatós közben bürettából annyi ~~lite~~res  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oldatot csepegtetünk beléje, hogy az utolsó csepp a színes kétrétegű oldatot éppen elszíntelenítse. Szükség esetén keményítő indikációval fokozhatjuk a ~~határ~~megfigyelés élességét.



A talált jódmennyiségből a brómfelesleget kiszámítjuk és ezt az  $50 \text{ cm}^3$  bromátoldatnak megfelelő összes brómból levonva meg tudjuk a bemért lipoidmennyiség brómfogyasztását, tehát kiszámíthatjuk a brómszámot, illetve az egyenértékű jódszámot.

A szappanszám a lipoid közepes molsúlyával arányos, mert a felépítésükben szereplő zsírsavak kivétel nélkül egybázisosak. Ha a lipoid glicerilészterek keveréke, akkor a savszám egyúttal a zsírsavak átlagos molsúlyával is arányos. A leggyakoribb gliceril-palmitát-stearinát-oleinát-keverékek savszáma 190 és 200 között jár. A viaszok szappanszáma viszont 80 és 135 közé esik, mert az előbb említett zsírsavak és nagy molekulásulku alkoholok észterei tehát közepes molsúlyuk tetemes és ezen felül elszappanosíthatatlan szénhidrogének is előfordulnak bennük.

Friss zsírok savszáma általában csekély, friss állati zsíroké majdnem 0. Állot zsíroké /avasodás kapcsán/ növekszik, gyanták savszáma igen nagy.

A jódszámok a lipoidok megkülönböztetésére igen alkalmasak. A kencegyártásra alkalmas /száradó/ olajoké 130 és 200 közé, a félig száradó / pamutmag, repce / olajoké 90 és 110 közé, a " nem száradó " étolajoké 0 és 90 közé, az állati zsíroké 20 és 80 közé, a viaszoké 0 és 30 közé esik.

A lipoidösszetevők fentemlitett átalakulásai a jellegszámokat megváltoztatják.:

A hidrolízis a trigliceridekből fokozatosan di- és monoglicerideket és végül szabad zsírsavakat szolgáltat. Ha a hidrolízis termékei helyben maradnak, a savszám növekszik, a szappanszám az észterszám és a jódszám csökkenik, mert az elegy sulya a felvett vízával növekedett, ha viszont a monoglicerid hidrolíziséből származó glicerint kimosódik, a szappanszám és jódszám növekszik, mert a szabad sav sulya kisebb, mint az elbomlott monogliceridé.

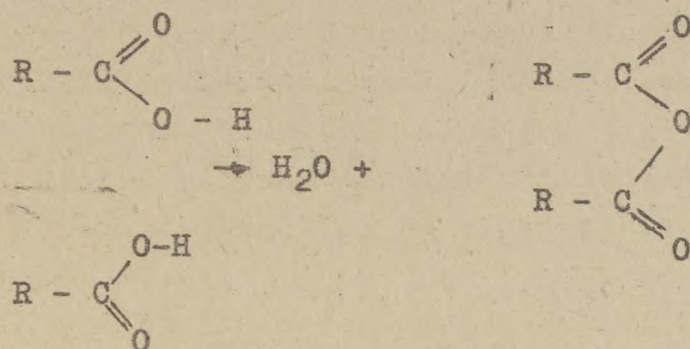
A polimerizáció a jódszámot csökkenti, de a többi jellegszámon nem változtat, mert a szomszédos zsírsav, illetve észtermolekulák esetleges kettős kötéseinek igénybevételével sulyváltozás nélkül megszünteti az addícióképességet.

Az oxigén-addíció szintén a jódszám meghatározásában szereplő kettős szénkötések igénybevételével és ezen felül a

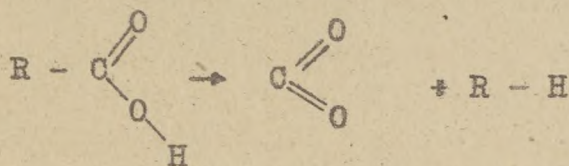


molsúly növekedésével jár, tehát a jódszámot, a szappanszámot és esetleg a savszámot, / illetve észterszámot / is csökkenti.

A lipoidbeli szabad zsírsavak savanhidriddé való átalakulása vízlehasadással jár, a savszámok erősen csökkenti, de a jódszámot és esetleg a szappanszámot is növeli, mert molsúly-csökkenést okoz és a szappanszám meghatározásakor a savanhidridek hidrolízis útján visszaalakulhatnak savakká és akkor lugot közönbösíthetnek. De a hosszú láncos zsírsavanhidridek hidrolízise nehezebben, csak autoklavban, 25 atm.-ig / vagy 225 °C-on túl / terjedő hevítésre sikerül.



A lipoidbeli szabad zsírsavak  $\text{CO}_2$  lehasadással kapcsolatos barboxilvesztése szénhidrogént szolgáltató, tehát a sav és szappanszámot és egyúttal az olvadáspontot is csökkenti, de a molsúly csökkenése miatt növeli a jódszámot és észterszámot.



Ezekután eléggé valószínűnek látszik, hogy buja őserdők talaján elhullott fák és fás növényi részek feloszlása révén, gyantás, viaszos /xyloid/ ligninhalmazok, sekélyebb állóvizek moszat és planktontenyészetének hullatömegéből pedig lipoidhalmazok gyűlnek. Gyepesedő lápok, meha, vagy juncus-sás-gyékény-hanga-takarójából és közetes víztükrök moszataiból és planktonjáról vegyes xyloid-lipoid-halmazok maradnak és talán épen ezek a vegyes maradványok a legközbülségebbek és legtömegesebbek. A tisztán xyloid tömeghalmaz szénesezése humitszenet,



a tisztán lipoid tözeghalmaz sapropelitszenet, a vegyes xyloid-lipoid tözeghalmaz pedig vegyes humit-sapropelit jellegű szennet szolgáltat, de csak akkor, ha kellő időpontban védő fedő alá kerül, mert a felszínen szabad vesztégetés esetén idővel a-erob folyamatok, illetve az atmoszferiliák minden szerves anyagot  $\text{CO}_2$ -vé és vízzé oxidálódnak és összetevő elemeit a bio- és litoszféra anyagforgalmába terelik vissza. A fedő és a fekvő anyaga és a feloszlásnak indult szervezetmaradványok-termékei között bizonyos anyagesere és kölcsönhatás indul és a bomló anyagban működő gomba és baktériumtenyészet részint életműködésével, részint hulláinak anyagával módosítja a meggyült, avagy már fedő alá került halmat. Igen fontos szerep jut továbbá a fekvő és fedőn át a telepbe férkőzött levegőnek és víznek, valamint a nyomásnak és hőmérsékletnek.

Ha mindezen tényezők működése mellett haladé folyamatban bizonyos határt vonhatunk a szénésülésre kerülő anyag gyűlése és szorosabb értelemben vett szénésülése között, anyaggyűlésről addig szólhatunk, amíg a gomba és baktériumtenyészet életműködéseket végez, a telepben. A szoros értelemben vett szénésülés már élőlények közreműködése nélkül folyik. A többi tényező az anyag gyűlésének és szénésülésének egész tartama alatt érvényesülhet.

Az anyaggyűlési szakasz különösen kezdetben a cellulóze lebomlása és a lignin oxidációja miatt  $\text{CO}_2$  és savak keletkezésével jár, tehát a telepet átitató vizet savnyitja. A fekvő és fedő közeit ez a savas víz bomlasztja. Az alkálifém-aluminium szilikátok mállása alkálifémkarbonátot szolgáltat és a savakat legalább részlegesen közömbösíti. 23./ Savat fogyaszt továbbá a fekvő-, a fedő- és a szerves maradványok közé szél, vagy vízhoráta finom szemű ásványi anyagok karbonát és hidrát összetevőinek oldása, valamint a fenője bomlás ammóniatermésének a közömbösítése. Nyilván a savfogyasztás a savtermeléssel párhuzamosan növekedhetik, de a vízes közeg savanyosodása még savfogyasztás nélkül is hamarosan felső határhoz ér, mert a savtermelő gombatenyészetnek megárt. Ezentúl a  $\text{H}^+$ -ion koncentráció csak csökkenhet a telep vizében, nemcsak a savfogyasztás következtében, hanem azért is, mert a szénésülés egyik kezdő lépése a karbonsavak karboxiljának  $\text{CO}_2$  felszabadulással kapcsolatos lebomlá-



sa, tehát a karbonsavak átalakulása közömbös anyagokká. Ha tehát például a teleppel érintkező meszes kőzet savat fogyaszt, akkor ez a folyamat a baktériumtenyésztet életfeltételeit biztosítja, vagy legalább javítja. De minél több a baktérium, annál nagyobb a fehérje tömeg a telepben és ezzel párhuzamosan a telepbeli összes kénmennyiség is fokozódik, mert ásványi szulfát és szulfit kén élő fehérjébe épül, annak elhalása után rothadásos lebomlás révén  $H_2S$ -be jut, de a levegő oxigénjének közreműködése révén a  $2 H_2S + O_2 \rightarrow 2 H_2O + S_2$  folyamat miatt szinkén alakban halmozódik a telepben. Így Szádeczky Kardoss Elemér megállapítása szerint a szén kén tartalma és a telepet határoló kőzetek minősége között ok-okozati összefüggés van: a karbonátkőzetek ölen keletkezett szén kén dusak. 24./ A kéndusulást elősegíti, hogy az elemi alakba jutott kén közvetlenül nem épülhet be élő fehérjékbe, tehát a baktériumtenyésztet folytonosan csak új szulfát, illetve szulfit kénmennyiség igénybevételével építheti fel lemenő nemzedékeinek fehérjéjét. Így akár tisztán xyloid szénbe nemcsak a szén tömegére vonatkoztatva, hanem az egykor összegyűlt fásodott növényi maradványok tömegére vonatkoztatva is sokszorosán több kén juthat, mint amennyi xyloid növényi részekben egyáltalán lehet. Ugyanez áll a hamut szolgáltató alkatrészek mennyiségére, mert a mozgó levegő és víz a gyűlő szerves maradványok közé sok ásványi anyagot is lerakhat. Csak az utóbbi módon rakodhatik ásványi fedű az összegyűlt szerves halmazra.

Az összegyűlt anyag tehát fedűjével együtt "üledékes" kőzet módjára halmozódott, ezért szükségképen az üledékes kőzetek bizonyos sajátságait mutatja: elsősorban a nehézségerő nivófelületének megfelelő rétegezettségét. Ez a szerkezet különösen akkor szembeeszkő, ha fekete, fényes "vitrit" és fénytelen "durit" rétegek váltakoznak, tehát a rétegekre merőleges metszeten "osikoltság" látszik. Gyakran a váltakozó durit és vitrit rétegek határán, ritkábban a rétegek belsőjében, de általában elszórt kis foltokban, könnyen porló, teljesen faszénkülsejű "fuzit" összetevő is látható. A vitrit, durit és fuzit fizikai sajátságok eltérő volta miatt a küllem alapján megkülönböztethető "petrográfiai" alkatrészei az ásványszéneknek. 25./



De a felsorolt, három régóta figyelemre méltatott petrográfiai szénösszetevő mellett egyre nagyobb jelentőséget kell tulajdonítanunk a fizikai sajátságok alapján szintén jól megkülönböztethető/szabadszemmel, vagy mikroszkóppal jól látható/ "rezinit"-eknek, mert a szenek műszaki sajátosságait gyakran döntően módosítják. /lásd Szádeozky Kardoss Elemér 25./ alatt idézett tanulmányát./ Természetesen rezinit külső megjelenése, /vagyis alaki és fénytani jellege/ azonos lehet akár a növényi életben keletkezett balzsamnak, akár telítetlen zsíros olajak származéka /lásd l.c.22./ sőt mindkét esetben a vegyi alkat is egyformán makromolekulás-polihidrociklusos lehet. Ez idő szerint nincsen vegyi módszer a telítetlen zsírsavak, illetve terpenek polihidrociklusos származékainak megkülönböztetésére és elkülönítésére. Inkább a kőszenek felépítésében szerszempelnek, esetenként a durit, vagy vitrit magában, de gyakran kettő, vagy mindhárom együtt is. Hazai kőszénkülsejű /barnás-fekete és fekete színű/ barnaszeneink és általában az ilyen barnaszének szintén ezekből az alkatrészekből állnak, de kevésbé szenesült világosbarna szenek esetében hiányoznak a megkülönböztetésükhöz szükséges jellemzők. A szóban forgó petrográfiai szénalkatrészek elkülönülését sokféleképp magyarázták, és eddig nincs egységesen elfogadott magyarázat. De kétségtelen, hogy a vitrit, durit és fuzit elkülönülése okozata kapcsolatban van a szoros értelemben vett szenesülést megelőző átalakulási folyamatokkal, amelyek az összegyűlt és már települt anyaghalmban végbemennek. Leginkább vegyes xyloid és lipoid összetevők keveréke az a halmaz, de akkor is, ha akár xyloid, akár a lipoid rész uralkodik, vagy szélső esetben kizárólagos, heterogén és egyuttal polidizperz a rendszer, mindig bőven tartalmaz vizes oldatot és "iszapos" különböző mértékben folyékony. Leigh Fermor kolloid szuszpenzoid rendszernek tekinti ezt az anyaghalmbat és a belőle származó szeneket egyaránt. 26./ Szerinte a vitrit a diszpergáló összetevő, ásványos alkotórészek és a szervezeti maradványok diszperz fázisok és a durit olyan vitrit, amelyben a diszperz szuszpenzoid fázis el van oszolva. Ha a diszperzoidok összehúzódnak mintegy koagulálnak és szinerezis szerűen zsugorodnak a diszpergáló vitrit fázis kiszorulhat, mint az alvadt



vérelepényből, avagy a tejalvadékból a savó. Ilyenkor a hig diszpergáló fázis és a sűrűbb olvadék fajsúly szerint rendeződve helyezkednek el és nagyobb méretek mellett igen valószínű a vízszintes határfelület, illetve a réteges szerkezet kialakulása, nemcsak a lipoidjellegű szapropelitek esetében 27./ hanem általában is. A váltakozó rétegminőség minden esetre az átalakulási folyamat szakaszosságára vall és az elmondottak alapján a szakaszok végét a halmaz savanyodása okozhatja. Milyen helyt a savtöménység akkora, hogy a baktériumok életműködését zavarja, a sav szaporodása megszűnik, a baktériumok spóra állapotban nyugalomra térnek. A sav oldó munkája nyomán fogy, helyette a kationok koncentrációja növekszik és koagulációt okoz, ezt szinerézis követi és a kettős réteg kialakulása megtörténik. Viszont ennek következtében a halmaz savtartalma megcsappanik, avagy közömbösül és újabb baktérium működésre alkalmassá válik a közeg, tehát az időközben gyűlt holt szerves anyag újra erjedésnek indulhat. Így a halmaz átalakulási folyamata külső okok közreműködése nélkül szükségszerűen szakaszos és a réteges szerkezet kialakulása független nyomás, avagy a halmaz kémhatását módosító idegen anyag véletlen közbelépésétől. Számos szerző különösen a nyomás következményének tekinti az ásványszének réteges szerkezetét, mert a szének és palák szövetének hasonlóságában azonos szövetképző ok működésének bizonyítékát látja. Azonban figyelmet érdemel, hogy minden üledékes kőzet réteges szerkezetű és kétségtelen, hogy a palaszövet ettől az üledékképződéssel járó réteges szerkezettől függetlenül keletkezik, sőt gyakran a kétféle rétegezett-ség nem is párhuzamos, hanem szöveget zár be és az üledék minden mintáján egymás mellett kimutatható.

Evvel a gondolatmenettel a fuzitképződés minden ségédfeltevése nélkül szintén megmagyarázható. Egyes szerzők a fuzitot erdőtüzek maszénmaradványainak tekintették, mások ezt a mesterkélt magyarázatot az anyaghalmaz savasságának közömbösítésével meggyorsuló erjedés és dehidráció következményének tartották, hogy a halmazban véletlenül épségben maradt növényi törmelék hirtelenül szenesedett. / Lásd Mrs. Kenzie Taylor: Fuel 6 /1927/ 359/. Alkalmassint így magyarázhatjuk bizonyos



széntelepek néhány centiméter vastag fuzitrétegeinek, avagy fuzitkérges fatörzsmaradványainak keletkezését, például a hausbrucki barnaszénben / lásd Petraschecky/ " aus den Sitzungsberichten der Akademie d. Wissenschaften in Wien, mathem.-naturwissenschaftliche Klasse Abd.I.152.Bd./1943/186-188./

Ámde sokkal gyakoribb, hogy az erjedés szakaszos megindulásakor szabaduló gázbuborékokba zár apró növényi törmelék, amely a gázbuborékon belül nemcsak mechanikai hatások alól mentesül, hanem a diszpergáló fázissal sem érintkezik, vele át nem itatódik és így szenesül, tehát növényi szövetszerkezetét változatlanul megtarthatja, vagyis "ásványi faszénné" alakul. 28./ Ez a Lieske féle magyarázat közvetlenül beilleszthető az erjedés szakaszos kiujulásába, tehát teljes magyarázata annak a szénpetrográfiai tapasztalatnak, hogy a fuzit leggyakrabban a réteghatárokon helyezkedik el és más eloszlás mellett is leginkább a buborékméreteknél megfelelő kis foltokban fordul elő.

Az anyaggyülelésről elmondottak arra a leggyakoribb és legáltalánosabb esetre vonatkoznak, hogy a halmaz vegyes xyloid-lipoid. A tisztán xyloid halmaz rendszerint aránylag száraz, morzsalékos lignin-humusz tömeg. Ilyenben a szakaszosan fékeződő és kiujuló erjedésre alig kerülhet sor és rétegesen elkülönült petrográfiai alkatrészek sem keletkezhetnek. A tisztán lipoid halmaz pedig mindig planktonokból és moszatokból gyűlik és szükségképpen vízben keletkezik, a fenék szapropelje alakjában. Ha a szapropelt csekély fajsúlya és a víz mozgása települési helyéről elszakítja és a felszínre hozza, akkor többször kettes szénkötést tartalmazó telítetlen zsírsavjai oxidálódnak, polimerizálódnak és kondenzálódnak, tehát hidrociklusos, makromolekulás, nyerskaucsukszerű anyag keletkezik belőlük és szinerezise kaposán a benne levő telített zsírsavak dekarboxilozása révén keletkezett olajos szénhidrogének kiszorúlnak ugyan, de a mozgó vízben vagy a parton elválhatnak a zsugorodó résztől. Tehát ebben az esetben sincsen alkalom a különmemű petrográfiai alkatrészek rétegződésére. Így keletkezik Balkas tó Balkasitja és a délausztráliai lagunák Coorongitja. 29./ Az ilyen szapropelitek keletkezése Stadnikoff szerint valószínűleg szorosan kapcsolatos az árványolajokéval, mert az utóbbiak



a telített és a kevésbé polimerizált zsírsavak folyékony, a szinereziskor kiszoruló részletéből származnak a karboxil gyökök lebomlása révén.

### III. A SZENESÉDÉS.

"Szenesülés" alatt legáltalánosabban a szénvegyületekből, avagy azok keverékéből álló rendszereknek  $\phi$ -os karbonát-tartalmát növelő folyamatot értünk. A  $\phi$ -os széntartalom, csak is a többi összetevő elem mennyiségének apadása révén gyarapodhatik, legegyszerűbben úgy, hogy a leggyakoribb hidrogén és oxigén vízzé egyesülve távoznak, de sokszor olyképen is, hogy eltávozó szénvegyületekben kevesebb a szén, mint az egyéb elem / pl.  $\text{CO}_2$   $\text{CO}$  távozásakor. / Sok oxigént és hidrogént tartalmazó szénvegyületek vízvesztése rendszeren hőtermeléssel jár, míg a  $\text{CO}$ , avagy a  $\text{CO}_2$  -nek molekulabeli oxigén és szén rovására való lehasadása általában hőt emésztő folyamat. Ritkább eset, hogy a maradék  $\phi$ -os széntartalma ezért növekszik, mert vegyületbeli hidrogén elemi alakban lehasad, avagy külső oxigénhez csatlakozva, mintegy "szelektive" elég. Az elemi hidrogén ilyen lehasadása általában hőfogyasztással jár, a hidrogén szelektív kiégése viszont hőtermeléssel jár. Le Chatelier törvényénél fogva a hőtermelő folyamatok kis és csökkenő hőmérsékleten, a hőfogyasztó folyamatok, nagy és fokozódó hőmérsékleten valószínűbbek, de előrelátásunk igen fogyatékos, mert a valószínű folyamatok sebességét nem ismerjük és a laboratóriumi munka-időkeretében lassúságuk miatt ismeretlenek lehetnek, noha a geológia bő időkeretében esetleg nagy szerepet vihetnek. Kétségtelen azonban, hogy a hőmérséklet növekedésével ezek a folyamatok is meggyorsulnak és a falepárlás régi tapasztalása mutatja, hogy a vízlehasadással járó exotermás folyamatok, valamint az endotermás egyéb bomlások a hőmérséklet fokozódásával egyaránt nagy sebességre tesznek szert. Ugyanezt bizonyítja a kőszének mindvégig hőt emésztő koksizálása is.

Az elmondottak szerint a szenesedés két módját különböztethetjük meg a szerint, hogy közönséges hőmérséklete, avagy tetemesen nagyobb  $175^\circ\text{C}$ -t meghaladó hőmérsékleten folyik le. A fokozott hőmérsékleten gyorsan végbemenő szenesedést "elsze-

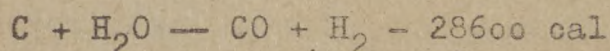


nesítés"-nek mondhatjuk és jellemzője, hogy a rohamos gázfejlődés miatt, a levegő illetve oxigénjének közreműködése nélkül folyik és hőt emészt. Ezzel szemben a lassu, közönséges, vagy legalább nem sokkal nagyobb hőmérsékleten végbemenő szenesedést "szenesülés"-nek mondhatjuk és jellemzője, hogy lassúsága miatt a levegő, illetve oxigénjének gyér közreműködése mellett folyik és hőt termel.

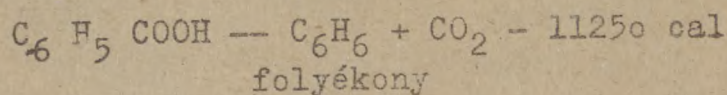
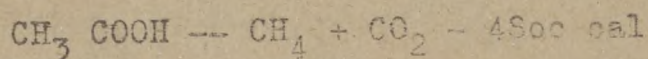
Az elszenesítés koksztterméke annál durvabb karbóniumban, illetve annál tisztább szén, mennél nagyobb hőmérsékletre hevítjük. Például az Acheson-grafitgyártás  $2200^{\circ}\text{C}$ -nál nagyobb határhőmérsékletén, még a Si és a fémes hamualkatrészek is elillannak és makromolekulás alakban marad vissza a tiszta karbónium. Nyilván annál nagyobb hőmennyiséget fogyaszt a koksztolás, mennél tisztább karbónium a művelet célja és hőtermelés csak a lepárlás kezdeti szakaszában és akkor is csak oxigéndus xyloid anyagában lehetséges, ha szénhez kötött hidroxil gyökök és hidrogén atomok víz alakjában elillannak. Strache és Grau kísérletei 30./ bizonyítják, hogy a szének száraz lepárlásának hőszükséglete csökkenő %-os oxigéntartalmukkal növekszik és termokémiai adatok mutatják, hogy szerves vegyületek hőkoztá bomlása csak akkor járhat hőtermeléssel, ha a bomlástermékként elegendő vízmennyiség is képződik.

Például:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow \text{C}_6 + 5\text{H}_2\text{O} + 59950$

Ámde ilyenkor a víz képződésének valószínűsége annál kisebb, mennél nagyobb a bomlási folyamatot okozó hőmérséklet, mert fokozódó hőmérséklettel a víz és egyéb bomlástermékek másodlagos kölcsönhatása miatt mindinkább hőfogyasztás mellett CO és  $\text{H}_2$  keletkezik. Például:

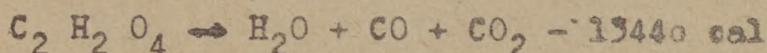
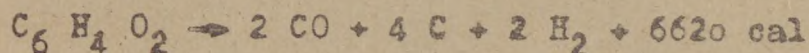


A  $\text{CO}_2$  hőkoztá lehasadása karbonsavak karboxiljából ugyancsak hőfogyasztással jár. például:





Hasonló körülmények között ketó-, illetve carbonilesoportból esetleg hőfejlődés mellett szabadulhat a CO - gáz.



A természet ölen hosszú idő folyamán bekövetkező szene-  
sülés sohasem nagy-hőmérséklet miatt történik. Ennek legmeg-  
győzőbb bizonyítéka a szenek kokszolásakor végbemenő mélyre-  
ható lebomlási folyamat, amely már  $175^\circ \text{C}$ -től megindul. A sze-  
nek anyagának csekély hőállósága világosan megmutatja, hogy  
keletkezése csak  $350^\circ \text{C}$  alatt mehetett végbe, és szó sem lehet  
arról, hogy esetleg a telepre nehezedő nyomás akadályozta volna  
a közönséges nyomás helyett hőhatásra könnyen végbemenő bomlást.  
Az üledékes kőzetekben uralkodó nyomás gátolhatja a buborék-  
képződést, vagyis a forralás jelenségét, de nem akadályozhat-  
ja meg a hőhatásra keletkező gázok és folyadékok diffúzióját.  
Ezért nemcsak a szénben néha előforduló gyantazárványok ál-  
lapota bizonyítja, hogy ott sohasem melegedtek olvadáshőmérsék-  
letükig, 30 a./avagy  $300^\circ \text{C}$ -ig. A telep diffúziós mozgás száná-  
ra mindig átjárható és ezen az uton a levegő, illetve oxigénje  
vizes oldatban akár nagy mélységekig eljut, tehát a lassu a-  
nyagesere a mélység és a külszin között mindig fennáll. Ezt  
bizonyítja a települt szén kokszosodása vulkános hőhatás pl.  
magma intruzió-következtében, noha ilyenkor a telep ideiglene-  
sen sőt maradandóan is nagyobb nyomás alá kerülhetett, mint  
amekkora előzőleg reá nehezedett. Bizonyos, hogy a kokszolás tar-  
tama alatt a telep és a külszin anyageséréje a külszin felé irá-  
nyul, mert a kokszolás-gáztermékei mintegy a külszin felé öbliz-  
tik ki a telepet. Ez alatt tehát levegő, illetve oxigén a te-  
lephez nem férkőzhetik, de nem azért mert a telep "takaróréte-  
gei légmentesen" zárnak. Ilyen teljesen tömítő-elzárttságot nem  
tétélezhetünk fel a földkéreg mélyebb szintjeiben sem, sőt el-  
lenkezőleg fel kell tétéleznünk, hogy a növényvilág oxigén-  
termelő munkájával szemben nem csupán az állatvilág és a külszin  
ásványai fogyasztanak oxigént, hanem a földkéreg felépítő kö-



zetek egész tömege lassan de folyamatosan résztvesz az oxigén geokémiai körforgalmában. Az elemi oxigén az élővilág és a biolitok szükségkép kortársak a földtörténetben és a földi élet tartama alatt szakadatlan kölcsönhatásban maradnak.

Az elszenesítés leginkább mesterséges, rendszeres ipari művelet, célja ilyenkor a nagy carbóniumtartalmu, szilárd koks, illetve a folyékony kátrány és a gáztermék előállítása, de ritkábban a természet ölen is bekövetkezik, ha például izzó magmatömeg széntelepet megközelít, vagy rajta keresztül tör fel és mindig bekövetkezik szénvegyületek, vagy ilyenekből álló anyagi rendszerek, például fa, vagy ásványszén gyors égésekor, mert az égésmeleg hatására redukáló természetű gáz egy darabig távoltartja az elszenesedő maradványtól a levegő oxigénjét.

A szenesülés viszont általában lassu folyamat, lassúsága miatt ipari-művelet célja nem igen lehet, és csakis lassúsága mellett mehet végbe a levegő oxigénjének legalább gyér közreműködésével, mert a folyamattal kapcsolatos gázfejlődés lassúsága miatt a szenesülő maradványt diffúzió révén állandóan érheti oxigén. Ez a meghatározás szemben áll azzal a szinte közhelyként szereplő felfogással, hogy a szenesülés legnagyobb arányu példája: az ásványszén keletkezése csak a levegő oxigénjének kizárása mellett lehetséges. A szóbanforgó ellentmondás imént megkülönböztetett kétféle lefolyását a végtermék egyaránt széndus volta miatt kémiai szempontból azonosnak tartották és különbséget csak sebességben láttak, mintha a szenesülés lassu elszenesedés volna.

A megkülönböztetett két folyamatnak kémiai szempontból a végtermék széndus voltán kívül azonban csak még egy jellemzője közös. Mindkettőnek haladása közben a szenesedő rendszerbeli carbónium atomok vegyértékei mindinkább szomszédos szénatomok között, tehát szénvegyértékkel telítődnek. Tehát a szenesedés mindkét folyamata egyaránt bizonyítja, hogy a szénatomok hajlamosak a csupán szénatomokból, vagyis egyetlen elem atomjaiból álló óriás molekulák alkotására. Ez a sajátság nem különleges szénjellemző, hanem közös sajátsága mindazoknak az elemeknek, amelyek hajlamosak a fémes állapotra.



A szenesedés kétféle lefolyása azonban abban különbözik, hogy az elszenesedés alkalmával a szomszédos szénatomok összekapcsolódó vegyértékeit annál inkább hőhatás szabadítja fel az eredetileg más elemek atomjaival /főleg hidrogénnel/ fennállott kötésből, mennél előbbre halad az elszenesedés, míg a szenesülés folyamán a szomszédos szénatomok összekapcsolódó vegyértékeit annál inkább oxigén és kén szabadítja fel az eredetileg más elemek atomjaival fennállott /főleg hidrogénnel/ kötésből, mennél előbbre halad a szenesülés. Ezt úgy is mondhatjuk, hogy elszenesedéskor szénvegyületekből óriás carboniummolekulák endotermás disszociáció maradékeként képződnek, szenesülés során viszont ugyancsak szénvegyületekből óriás carbóniummolekulák, de mindig úgy képződnek, hogy a szénvegyületekben, szénnel vegyült egyéb elemek atomjai oxigén, vagy kénvegyületek exotermás képződése miatt eltávoznak. Néha az elszenesedés kezdő szakasza exotermás, mert kevésbé szenesedett anyagot szenesítünk el és a hevítés elején a rendesnél nem sokkal nagyobb hőmérsékleten a szenesülés reakciói az anyagban adott oxigén /és kén/ rovására meggyorsulnak.

A tökéletlen elégetéssel, főleg hidrogéndús vegyületekből /különösen metánból/ szokásos koromtermelés viszont az exotermás szenesülés "gyorsított" példája, amely épen exotermás volta miatt gazdaságosabb, mintha ugyanezekből a hidrogéndús anyagokból tisztán külső fűtéssel, endotermás disszociáció révén gyártanánk elemi szenet koks alakjában, amelyet végül csak kolloid malmom örölhetünk meg "koromfinomságig".



## A szenesülés útja és tényezői.

Amint kifejtettük, a már szenesülésre gyűlő anyag mélyreható változást szenved, mert erjedési folyamatok révén lebomlik a fehérje és sacharoid állománya, ezek bomlástermékei részint elillannak, részint vizes oldatban távoznak, míg a ligninek és a lipoidok helyben maradnak. Így a xyloid anyag vízmentes tömegét számítva, legalább negyed részére, gyakran hetedrészére apad és a ligninmentes szervezetekből csak a száraz tömegük, esetleg még csekélyebb lipoid hányada marad meg. Ezt az anyagelkülönítést nem tekinthetjük még szenesülésnek. A megmaradt lignin lipoid halmaz csak megfelelő körülmények mellett indul szenesülésnek, ha fedü alá kerül és így mentesül az atmoszferiliák és az oxidáló szervezetek rombolásától, mert szabad levegőn ezek lassanként teljesen lebontanak. A fedü minősége változatos lehet. Tömítő, teljes elzárást semmi esetre sem biztosít, mert általában üledék, sőt gyakran egyes ásványi és szerves üledék. Anyaga a védő szerepe mellett gyakran "puffer" kép módosítja a telepet átjáró vizes oldat kémhatását, tehát az alatta működő aerob szervezetek életfeltételeit is. A fekü anyaga ugyanilyen pufferszerepet vihet. Például a mész a telepben képződő savakat közömbösíti, alkálifémes szilikátok mállása alkálifémkarbonátokat szolgáltat és ezek révén annál inkább fogyasztja a savakat, mert a szenesülés  $\text{CO}_2$  és sav termelése a mállást sietteti. A szulfát ásványok és szulfátos talajviz redukáló anaerob baktériumok munkája következtében szulfidokat sőt elemi ként szolgáltathatnak, kénhidrogén a telepből alig távozhatik, mert a levegő oxigénje lassanként beférkőzik és a kénhidrogénből elemi ként választ le. Így a telepben sokkal több kén halmozódhatik fel, mint az összegyűlt szerves anyagban eredetileg volt és a fedü alá került halmazban még egy darabig gyűlik a szenesülő anyag, de lassanként lankad benne a baktériumok működése és végül meg is szűnik. Ekkor indul meg a szoros értelemben vett szenesülés, főképp a lignin elemi összetételének módosulása mellett míg a lipoidoké csak részben és mindig sokkal kevésbé változik. Amíg tehát az anyaggyűlés szakaszában az erjedési folyamatokkal szemben a ligninek és a lipoidok egyaránt ellen-



állók, addig a letakart telepben látszólag igen eltérő kémiai ellenállást mutatnak. De már itt tekintetbe kell vennünk, hogy az anyaggyűlés erjedési folyamatai a letakart telep szenesüléséhez képest igen gyorsan haladnak. Bizonyos, hogy a szenesülést jellemző és élőlények munkájától független kémiai átalakulások az anyaggyűlés folyamán az erjedési folyamatok mellett is tartanak, sőt talán már a fásodott növények életének ideje alatt megindulnak, például fák gesztjének ligninjében. De a fásodott növény élettartama és a halálát követő erjedések végbemeneteléhez szükséges idők összege szintén elhanyagolható csekély a szenesülés sok évmilliós tartama mellett. Ezért a szenesülés jellemző tüneteit az élő növény ligninjén és korhadó fán még nem észlelhetjük, illetve a szembeszökő gyors és mélyreható egyéb változások mellett észre sem vesszük.

Tehát a meggyült anyag letakarása nem a szenesülést indítja meg, hanem csak az élőlények és az atmoszferiliák gyorsabb lebontó munkáját fékezi és ebből a szempontból, tágabb értelemben már a sajttal ligninjének megjelenésétől kezdve szó lehet a szenesülésről. Hasonló elbirálást igényel a ligninek és lipoidok ellenállása a szenesülést jellemző átalakulásokkal szemben. Ennek a nagy különbségnek oka talán az, hogy a ligninek hidrophilok is többé-kevésbé átboosájtják a vizes oldatokat és gázokat, mert részecskéik nyomás alatt sem hegednek össze, még a lipoidok hidrofobok is különösen nyomás, vagy melegedés hatására összehegedve nagyon tömitenek, vizes oldatok vagy gázok átáramlásával szemben. Ennélfogva az elemi oxigén, akár gázalakban, akár vizes oldatban nagy felületen - a külszínen és a belső micella felületen egyaránt - támadhatja a ligninet, de csak csekély szabad külszínükön a lipoidokat és a ligninekkel sokkal gyorsabb kölcsönhatásba léphet. Így érthető, hogy a telep ligninállománya már erősen szenesült, míg lipoidállománya még alig változik. Tehát az időbeli változás szempontjából a holt szerves rendszerek lebomlása három sebesség lépcsőt mutatnak: először a fehérjék és saccharidok erjednek el, és ezalatt a ligninek alig változnak, mire utóbb hosszú idő múlva a ligninek már szenesültek, a lipoidok még mindig szinte eredeti állapotukban vannak. A ligninek és lipoidok szenesülésének sebessége természetesen a hőmérsékletnek a



függvénye, de a telepben fennálló körülmények között a hőmérséklet fokozása esetében is sokkal lassabb marad a lipoidok szenesülése.

Hőmérséklet változás 5 féle okból következhetik be a telepben:

1./ A felszint érő napsütés okozta melegedés, illetve a földfelszín hőkisugárzás okozta lehülés a telepben annál inkább érvényesül, mennél csekélyebb a telep mélysége.

2./ A telepben végbemenő exotermás reakciók annál inkább fűtenek, endotermások viszont annál inkább hűtenek, mennél nagyobb a reakció és mennél gyorsabb a reakció.

3./ A telep alak-, helyzet- és nyomásváltozásával kapcsolatos mozgás surlódást és ez annál nagyobb melegedést okoz, mennél nagyobb a munkasiker.

4./ A föld mélyéből származó vulkános meleg közeledő, vagy a telepet áttörő forró víz, gőz, vagy izzó magma révén érheti a szenesülő anyaghalmozatot, és különösen az izzó magma okozhat nagy melegedést sőt kokszolódást és grafitosodást is.

5./ A telep süllyedése és fedőjének vastagodása esetében a külszíntől számított mélységnek megfelelő nagyobb hőmérséklet áll be a telepben.

A szenesülés szempontjából a telep átmelegedése hatásos, mert meggyorsítja a kémiai átalakulást, de a telep alakváltozása /gyűrődése, vetődése/ is lényegesen módosíthatja a szenesülést, mert a széntelepet, valamint annak fekvését és fedőjét sokszor repedések és hajszálrepedések sűrű hálózataival belterjesen feltárja és utat nyit a rétegsoron keresztül a víz és levegő számára.

A hevülés következményeit világosan mutatják a magma-áttörés következtében a szénen észlelhető átalakulások. Ilyen a Szumatra déli részén feltárt pliocénkorú "Boelit - Asem" széntelep.

Ezen a harmadkor végén tektonikus folyamatok erős gyűrődést okoztak, és réseken át egyidejűleg hatalmas magmatömeg tört fel és andesitkupokat /lakkolitokat/ alkotott. Az áttört barnaszén az andezit töszomszédságában kokszosodott, az andezitektől távolabb csak kőszéné alakult és még inkább távolabb folyton átmenetet mutat a még változatlan barnaszén állapot fe-



lé. 31./ De még ilyen esetben sem dönthetjük el, hogy a szenesülés siettetésében a melegedés mellett mekkora szerep jutott az alakváltozás miatt könnyebben beférkőző levegőnek, illetve oxigénnek. Még kevésbé világos ez a szerep megoszlás akkor, ha csupán gyürődéssel kapcsolatosan annál szenesültebb valamely telep, mennél gyüröttebb. Az valószínű, hogy az erősebb gyürődés több meleget termel, de az elért hőmérséklet a gyürődés sebességének is függvénye és a gyürődéssel járó gázatbocsájtó képesség valószínűleg ugyancsak annál inkább fokozódott, mennél gyorsabban és mennél nagyobb mértékben gyürődött a telep.

A telep szenesülését siettetheti a benne elemi alakban, avagy szerves kötésben előforduló kén, mert melegedéskor az elemi kén a szénhidrogénekből és származékaiból hőt emésztő folyamatokkal tioszármazékokat szolgáltat és ezek további, vagy újabb melegedéskor ugyancsak hőt emésztő folyamatokkal kénhidrogén-lehasadás közben kondenzálódnak. 32./ Lehűléskor a külszínről beférkőző oxigén juthat szerephez, mert a termokémiai adatok tanulsága szerint mind az oxiszármazékok keletkezése oxigéngázból és szénhidrogénekből, mind az oxiszármazékok vizlehasadással kapcsolatos kondenzációja hőtermeléssel jár. Ezek az alacsony hőmérsékleten számottevő szabad energiával rendelkező folyamatok valószínűleg igen lassúak, tehát az organikus kémia módszereinek időkeretében ismeretlenek, de a szenesülés hatalmas időtartama alatt végbemehetnek. Ugyanez áll a szénhidrogének oxigéntartalma származékai és a kénhidrogén között elképzelhető cserebomlásokra is, mert közönséges hőmérséklete, jelentékeny hőfejlődés mellett szolgáltatnának vizet és tioszármazékokat és a nyomás csak lendíthetne rajtuk, mert erős térfogatcsökkenéssel járnak. Az idevágó termokémiai adatok áttekintésére néhány metán- illetve metánszármazék kénnek, kénhidrogénnek és oxigénnel elképzelhető kölcsönhatásának keletkezett reakcióhője szolgálhat, mert a szóbanforgó folyamatok mindig egyéb láncbeli szénatomokhoz kötött hidrogénatomokat érintenek, tehát a metánnal, vagy származékaival adódó reakcióhők a számértékek némi bizonytalanságtól eltekintve általában is tájékoztatnak.

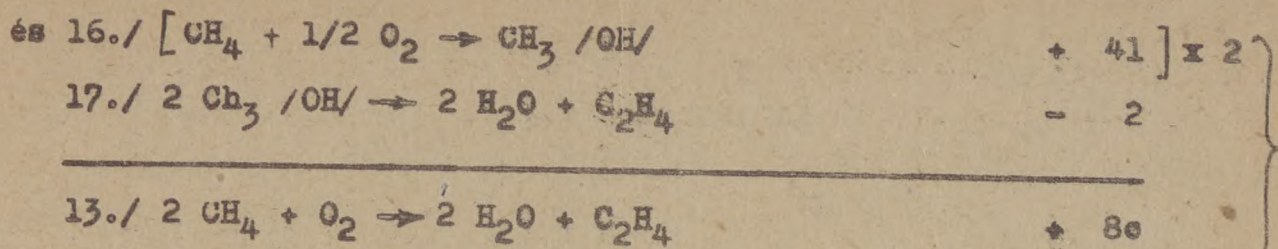


II.sz. táblázat.

	keal.
1. $2 \text{ CH}_4 + \text{S}_{\text{rhh}} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_6$	- 10
2. $2 \text{ CH}_4 + 2 \text{ S}_{\text{rhh}} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4$	- 47
3. $2 \text{ CH}_4 + 3 \text{ S}_{\text{rhh}} \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_2$	- 77
4. $\text{CH}_4 + 2 \text{ S}_{\text{rhh}} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{S} + \text{C}$	- 8
5. $\text{CH}_4 + \text{S}_{\text{rhh}} \rightarrow \text{CH}_3 \text{ SH}$	- 15
6. $2 \text{ CH}_4 \text{ HS} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{S} + \text{C}_2$	- 17
7. $2 \text{ CH}_4 + 2 \text{ S}_{\text{rhh}} \rightarrow / \text{CH} /_2 \text{ S} + \text{H}_2\text{S}$	- 24
8. $/ \text{CH}_3 /_2 \text{ S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4$	- 25
9. $/ \text{H}_2\text{N} /_2 \text{ CO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow / \text{H}_2\text{N} /_2 \text{ CS} + \text{H}_2\text{O}$	+ 6
10. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_2 \text{ SH} + \text{H}_2\text{O}$	+ 7
11. $/ \text{CH}_3 /_2 \text{ O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow / \text{CH}_3 /_2 \text{ S} + \text{H}_2\text{O}$	+ 21
12. $2 \text{ CH}_4 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$	+ 53
13. $2 \text{ CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	+ 80
14. $[\text{CH}_4 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2]$	+ 113
15. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}$	+ 119
16. $\text{CH}_4 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CH}_2 / \text{OH} /$	+ 41
17. $2 \text{ CH}_3 \text{ OH} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	- 2
mert 7. $/ \text{CH}_4 + \text{S}_{\text{rhh}} \rightarrow / \text{CH}_3 /_2 \text{ S} + \text{H}_2\text{S}$	- 24
8. $/ \text{CH}_3 /_2 \text{ S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4$	- 23
<hr/>	
2. $/ 2 \text{ CH}_4 + 2 \text{ S}_{\text{rhh}} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4$	- 47
<hr/>	
illetve 5. $[\text{CH}_4 + \text{S}_{\text{rhh}} \rightarrow \text{CH}_3 \text{ S H}] \times 2$	- 15
6. $/ 2 \text{ CH}_3 \text{ S H} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4$	- 17
<hr/>	
2. $/ 2 \text{ CH}_4 + 2 \text{ S}_{\text{rhh}} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4$	- 47

Folytatást lásd a 39. oldalon.





Az 1-8 számú egyenletek mutatják, hogy a kénhidrogén keletkezése szinkénből és szénvegyületek hidrogénjéből tioszármazékaiból hő emészt /endotermás/, a 9-16 egyenletek szerint viszont a vízképződés szénvegyületek hidrogénjéből és oxigénjéből, avagy cserebonlás szerűen szénhidrogének oxigéntartalma származékaiból és kénhidrogénekből hő termel, /exotermás/. Ennek a szabálynak a kénhidrogén csekély és a víz nagy képződéshője az oka. A 17. számú egyenlet csekély hőtermeléssel járó vízképződés példája, mert a meglehetősen endotermás etilén és az erősen exotermás menthánál képződéshőjének fedezésére két mol vize nem elég. Lehetséges például, hogy a 7. és 8. egyenlet a 2. folyamat mechanizmusát mutatja, ugyanaz állhat az 5. és 6. számú egyenlet és a 2. folyamat, illetőleg a 16. és 17. számú egyenlet és a 13. folyamat kapcsolatára.

Igen érdekes, hogy a széntelep áthevülésével járó  $\text{H}_2\text{S}$  képződés nyomában különösen a hevülést követő lehüléskor a levegő oxigénjének közreműködése az erősen hőtermelő  $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$  folyamat révén újra szinként szolgáltatathat. Ennek következtében a szinkénből és szénvegyületekből hevüléskor tioszármazékok kondenzációja közben kénhidrogén az utóbbiból és levegő oxigénjéből ismét szinkén keletkezik, tehát a kén kondenzációs folyamatokban katalizátor módjára működik. A kénnek ez a működése alifás és ciklikus szénláncok hidrogénjére egyaránt kiterjed, tehát nemcsak a huminoid, hanem talán még inkább a lipid anyagok széneseülését segíti elő. 33./

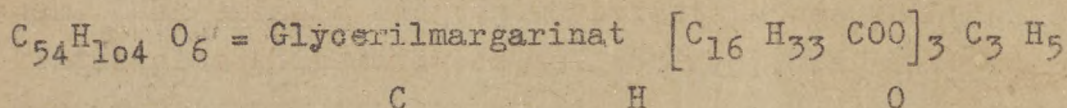
Alacsony hőmérsékleten a kénhidrogén oxigéntartalma szénhidrogén származékokból exotermás vízképződés közben tioszármazékokat, ezek különösen hevüléskor endotermás kondenzációs folya-



mat kaposán újra kénhidrogént szolgáltatnak. A kénnek ez a működése szintén katalizisnek mondható és a lipoid, - de még inkább a huminoid telepösszetevők szénésülését sietteti, mert a huminoidok az elemi oxigént kötik meg és adják át könnyen. 34./ Az említett kétféle katalitos mechanizmus közül az első csak a levegő, illetve elemi oxigén közreműködése mellett lehetséges, tehát kén-dus gyűrött telepeken és a szénésülést talán leginkább lipoid jellegű telepben sietteti.

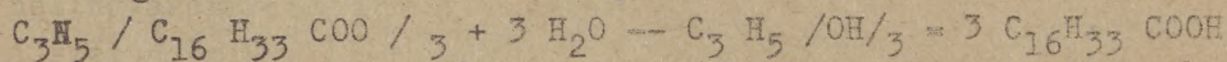
Ha a telepben meggyűlt lignint átlagos összetételének megfelelően a  $C_{18}H_{18}O_6$  képlettel a lipoidokat pedig a Glycerilmargarinat tapasztalati képletével  $/C_{54}H_{104}O_6/$  jelöljük, akkor a telepbeli anyaghalmoz változatos eredetű huminoid és lipoid arányának megfelelő összetételét a  $n/C_{18}H_{18}O_6/ + C_{54}H_{104}O_6$  kifejezés közelítően megadja.

Palmitinsav	$C_{15}H_{31}COO\ H$
Margarinsav	$C_{16}H_{33}COO\ H$
Stearinsav	$C_{17}H_{35}COO\ H$



	C	H	O	
$C_{54}H_{104}O_6$	648	104	96	848
%	76,5	12,26	11,32	100,08
$C_{16}H_{33}COOH$	214	34	32	270
%	75,6	12,6	11,85	100,05
"Lignin"				
$C_{18}H_{18}O_6$	216	18	96	330
	65,5	5,45	29,0	100,05

Azonban a lipoid összetevők közül a zsírok már a gyűlés folyamán hidrolizist szenvednek és a keletkező glicerint víz oldatban távozik, tehát a szénésülésre csak a zsírsavak maradnak helyben. A zsírok közepes összetételének megfelelő glycerilmargarinat hidrolizisének egyenlete:



E szerint a vegyes humusz szapropele anyaghalmoz kezdeti összetételének közelítően az  $n / C_{18}H_{18}O_6 / + C_{17}H_{34}O_2$



összeg felel meg, mert ilyenben gyanta alig van. Gyantában dus xyloid, liptobiolit halmaz kezdeti összetételét inkább az  $n / C_{18} H_{18} O_6 / + C_{10} H_{16} O$  összeg közelíti meg. Az aránylag ritka tiszta lipoid halmaz kezdeti összetétele tehát a margarinsavéval  $/C_{17} H_{34} O_2 /$ , a még ritkább liptobiolitokét a borostyánkőével  $/C_{10} H_{16} O /$  fejezhetjük ki közelítően.

Az elmondottak és a mellékelt 3. számú táblázat alapján az elemi összetétel változását nyomon követhetjük.

Amiként a tisztán lipoid eredetű anyag tözegállapotának megfelelő Boghead szén /X. sor/ elemzési eredménye mutatja, 36. / a margarinsav elemi összetételéhez képest nem nagy a változás. Tehát a keverékhalmozok %-os karbóniumtartalmának növekedését inkább a ligninszármazékok %-os hidrogén és oxigéntartalmának csökkenése magyarázza. Ennélfogva a %-os karbóniumtartalom erős növekedését első sorban a tisztán, vagy legalább nagyobbára huminoid /xyloid/ halmaz szenesülése során várhatjuk és valószínű, hogy az antracitok/VII<sub>2</sub> sor/ ligninből származnak. Csak erősebb hőhatás következtében és különösen nagyobb kéntartalom közreműködése mellett lehet szert lipoidszén nagy %-os karbónium tartalomra.

Az antracit keletkezésének utja az eredeti lignin összetételétől is függ.

Például a 3. sz. táblázat első sorában látható közepes elemi ligninösszetétel szerint 65,5 % C, 5,45 % H és 28,95 % O tartalmat vehetünk számításba. A VII. sor szerint az antracitban például 95 % C, 2 % H és 1,5 % O lehet. Ha ilyen antracit képződik az imént jellemzett ligninből, akkor a legvalószínűbb út a feles H és O hőtermeléssel kapcsolatos egyesülése vízzé. A lignin anyagából 7,9 - 2, 5,9 sr. H és 42 - 1,5 = 40,5 sr. O távozik, máris az antracit összetételéhez jutunk. De 40,5 sr. O-nel 40,5 : 8 = 5,06 sr. H alkothat vizet, tehát a távozó 5,9 sr. H-ből 5,06 sr. a lignin oxigénfeleslegével vegyülhet, a maradék 5,9 - 5,06 = 0,84 se. H például külső /levegőből származó/ oxigénnel ugyancsak hőfejlődés közben egyesülhet vízzé. Hasonló módon a szélső értékek keretében változó lignin összetételéből mindig eljuthatunk az antracitok összetételéhez és lehetséges, hogy a szenesült xyloid-lipoid elegyek ligninből eredt összetevői már "antracit" állapotban vannak, míg a lipoidoktól származó elemi



III. számú táblázat.

Sor- szám	Wieluch in- dex $\Delta$ /no	Anyag	Az anyag súlyszázalékos összetétele:						"Tisztaság fűtőértéke
			C	H	O	N	S		
I.	+ 0,37	Lignin $C_{18}H_{18}O_6$	62-69 65.5	4.5-6.6 5.45	33.5-24.4 28.95	-	-	5821	
II.	- 0,047	Margarinsav $C_{16}H_{22}COOH$	75.6	12.6	11.8	-	-	9342	
III.	+ 0,63	Succinint $C_{10}H_{16}O$	79	10.5	10.5	-	-	9067	
IV.	+ 0,249	Tőzeg	55-65 58.7	5.5-6 5.7	27-38.5 32-75	1-2 1.5	Nem jellemző	5000-6000 5500	
V.	+ 0,392	Barnaszén	65-70 67.9	5-6 5.5	22-29. 25.5	1-2 1.5	"	6000-7000 6500	
VI.	+ 0,607	Kőszén	75-90 82.5	4-5.5 4.75	3-20.5 11.75	0.5-1.5 1	"	7000-8000 7500	
VII.	+ 0,834	Antracit	95	2-3 2.5	1.5-2.9 2.2	0.1-0.5 0.3	"	8000-9000 8500	
VIII.	+ 1,000	Grafit	100	-	-	-	-	8100	
IX.	+ 0,059	Baloghszit-Cooror- git Sapropelit tőzeg	73.7-79.7 76.7	10.9-12.0 11.45	7.5-13.7 10.6	0.6 - 0.7 0.65	1-0.1 0.55	8663-9669 9163	
X.	+ 0,141	Boghead Sapropelit Barnaszén	78.7	10.8	7.3	0.6	2.6	9311	



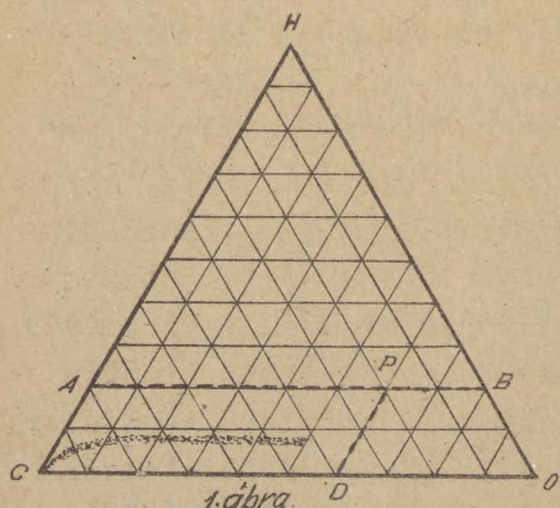
összetétel még közel jár a margarinsavhoz. Ilyen esetben az elegy elemi összetétele például megfelelhet a 3. számú táblázat VI. sorában látható "kőszén" átlagösszetételének. A xyloid és lipoid-hányad tömegarányát azonban ez a kőszénelemzés nyilván nem fejezi ki, sőt annyira szövevényesen burkolja, hogy belőle csak sokféle segédfeltevés alapján találgathatjuk, mert nem ismerjük a xyloid és lipoid hányadnak sem a pontos kiindulási, sem a jelen elemi összetételét, sem pedig átalakulásának útját. Leggyakrabban azonban a rendestől alig különböző hőmérsékleten főleg exotermás vízképződés miatt szenesül az összegyűlt anyag, de emellett korántsem ritka eset a telep mérsékelt átmelegedése, endotermás folyamatok szereplése, /például  $\text{CO}_2$  lehasadás karboxilból,  $\text{CO}$  lehasadás karbonilból,  $\text{H}_2\text{S}$  képződés szinkénből és szénhez kötött hidrogénből stb./ Ilyen endotermás folyamatok révén a lipoidszár-mazékok könnyen eljuthatnak a Boghead szén elemi összetételéig, sőt talán néha eljutnak az antracit összetételéhez is, bár ez idő szerint valószínűnek tartják, hogy lipoid eredetű antracit nincs. Bizonyos ezzel szemben, hogy az ásványszének természetes osztályozása csupán az elemi összetétel alapján lehetetlen, mert a legtöbb ásványszén xyloid-lipoid keverék, az elemi összetétel százalékszámai a kétféle hányad tömegarányáról és szenesülési állapotáról nem tájékoztatnak eléggé, de még azt sem mutatják, hogy a szenesedés melyik féleségével : szenesüléssel, avagy elszenesedéssel állunk-e szemben. A legtöbbet a "tisztaszén" %-os H mennyisége mondhat, mert 6,6 %-nál nagyobb hidrogéntartalom csak lipoidszár-mazék jelenlétében lehetséges, de már a 6,6 %-nál kisebb hidrogéntartalom nem bizonyítja sem a lipoid, sem a xyloid eredetű összetevők jelenlétét, vagy hiányát. A "tiszta szén" %-os O tartalma sem jellemző, mert lipoidoknál és huminoidoknál egyaránt változatos lehet a szenesülés különböző fokán és a víz- és hamu-mentes anyag %-os C tartalmának 62 %-nál nagyobb volta csak a "szenesedés"bizonyítéka.

Ezért nem várhatunk világos képet a szenesülő halmozatok elemi összetételének változását egyébként a legszemléletesebben összefoglaló háromszögszögekoordinátás ábrázolástól sem.

Az egyenlőoldalu háromszög C=O alapvonala közelében, aránylag, keskeny és vékonyodva a /100 % karboniumnak megfelelő/



C pontba hajló sávon fekszenek sorban a celluloze, a fa, a huminsavak, a lignin és a grafit összetétel pontjai, a lipoidok aránylag kicsi mezeje szigetként a sáv felett a C



pont közelébe esik, míg a xyloid-lipoid keverékhalmazok összetételei pontjai általában az említett keskeny sávban helyezkednek el. Sztöchiometriai elgondolások alapján a háromszög-coordinatas ábrázolásánál többet mond Wieluch szenesedési indexe 34./a. de a xyloid-lipoid keverékhalmazok minőségét és állapotát ez nem fejezheti ki, és inkább az erősen szenesedett /szenesült, vagy elszenesedett / állapot jellemzésére alkalmas.

Wieluch igen helyesen abban látta minden szenesedés jellemzőjét, hogy a folyamat haladásával egyre több szénvegyérték telitődik szomszéd szénatomok között kölcsönösen, tehát a rendszer belső szövete mindinkább megközelíti a grafitrácsot. Kiindulásra Wieluch a celluloze szövetében adott vegyérték igénybevételt választotta, itt 6 szénatom összesen 24 vegyértéke közül 10 a szénatomok között kölcsönösen le van kötve, 5 oxigénatom összesen 10 vegyértékéből 7-t szén, 3-t hidrogén telíti. A szénvegyületekben a nitrogén 1,2 vagy 3 vegyértékét veszi igénybe szénatom, középértékben 2-t számíthatunk. Hosszu alifás szénhidrogénláncokban a szénvegyértékek fele szolgál szénkötésre. Ha ennél több szénvegyérték kapcsolódik szénatomok között, akkor a szénatomok között fennálló kötéstöbbletnek 1 szénatomra eső hányadát mondja Wieluch szenesedési indexnek és ezt a számot a következőkép határozza meg az elemi analízis adataiból. Legyen a szénvegyületben adott atomszám a C, H, O, és N-re sorban  $n_C$ ,  $n_H$ ,  $n_O$ ,  $n_N$ . A  $4 n_C$  szénvegyértékből  $2 n_C$  szénatomok a többi szénvegyértékből /a celluloze példája alapján/  $[7/5 n_O$ -t oxigén,  $2 n_N$ -t a nitrogén és  $n_H / n_N + 3/5 n_O]$  a hidrogén atomok kötik le, mert minden hidrogénatom egy



hidrogénatomot, minden oxigénatom pedig 3/5 hidrogénatomot köt meg. E szerint a szénvegyértékek felét meghaladó, szénkapcsolásra igénybevett szénvegyértékek száma:

$$2\Delta = 4 n_C - \left[ 2 n_C + 2 n_N + 7/5 n_O + \frac{n_H}{5} - \frac{n_N}{5} + \frac{3}{5} n_O \right]$$

Ebből a szénesezési index:

$$\frac{\Delta}{n_C} = 1 - \frac{5 \left( \frac{n_H}{5} + \frac{n_N}{5} + 4 n_O \right)}{10 n_O}$$

Az elemi analízis százalékos adatai alapján

$$n_C = \frac{[\%] C}{12} ; n_N = \frac{[\%] N}{14} ; n_H = \frac{[\%] H}{1} \text{ és } n_O = \frac{[\%] O}{16}, \text{ tehát}$$

ezek helyettesítve és lehetőleg egyszerűsítve

$$\frac{\Delta}{n_C} = 1 - \frac{3 [\%] N + 42 [\%] H + 2,1 [\%] O}{7 [\%] C}$$

Wieluch képletében a kén nem vette tekintetbe, noha az oxigénhez hasonlóan szerepel a szénvegyületek szövetében. Ha ennek a hasonlóságnak az alapján a szénesezési index atomszámok képletében 4  $n_O$  helyében 4  $n_O + n_S$ -t írunk, és az atomszámokat ismét az elemi analízis  $\%$  számaival fejezzük ki, tehát  $n_S = \frac{[\%] S}{32}$ , akkor

$$\frac{\Delta}{n_C} = \frac{1,05 [\%] S + 2,1 [\%] O + 3 [\%] N + 42 [\%] H}{7 [\%] C}$$

Ezeknek a képleteknek elvi hibája a levezetésében önkényesen alapul vett cellulóza minta, a két szénvegyértéket igénylő nitrogénatomok feltételzése és az a körülmény, hogy szénvegyületek hidrogénatomjai oxigénnel, avagy hidroxillal, illetőleg kénnel, avagy szulfhidriddel helyettesítve a  $\frac{\Delta}{n_C}$

érték módosul, noha a szénatom között nem változik a vegyértékkötések száma. Azonban a szénesezési indexre például a 3. számú táblázatban foglalt elemzési adatok alapján talált értékek pontosan megfelelnek az elmondottak alapján egyszerű szénesezési fokoknak. Amiként a 3. számú táblázat mutatja, a lig-



ninek indexe aromás szövetüknek megfelelően + 0,37, a telített alifás margarinsavé - 0,047, a terpenszövetű succinité + 0,163, a tőzeg, a barnaszén, a kőszén, antracit és grafité + 0,249-től sorban emelkedve éri el az egységet, majd a szapropeleit tőzegé /balkazit korongot középérték/ a lipoid jellegnek megfelelően alacsony, de a margarinsavéval szemben pozitív, a sapropeleit barnaszéné /Boghead széné/ még nagyobb, de mégis a lipoid jellegnek megfelelően elég alacsony. Ezért Wieluch féle szenesedési index nagy figyelmet érdemel és sokszor igen hasznos irányítással szolgál, mind az elszenesedés, mind a szenesülés fokának megítélésében, amiként a 3. táblázat  $\Delta$  rovata is mutatja.

<sup>nc</sup> A tárgyalt tapasztalatok és elgondolások összegezésé-  
kép megállapíthatjuk, hogy valamely adott szén első minőségi  
elbírálására a porított minta "gyorselemzés"-e, az alkálifém-  
lugos főzési kísérlet és az elemi analízis alapján megbízhatóan  
lehetséges, mert eldönti:

- 1./ A szenesülés fokát /tőzeg, barnaszén, kőszén, antracit, grafitállapot./
- 2./ Az uralkodó xyloid, vagy lipoid jelleget.
- 3./ A szén gyakorlati hasznavehetőségét /kokszolás, gázgyártás, tüzelés, vagy a további fejezetekben tárgyalt egyéb feldolgozási lehetőséget./

A szenesülés előrehaladásával a szenet feléptő anyag egyre nagyobb molekulákba tömörül, ezzel fokozatosan vesztit oldhatóságából és lipoid hányadának olvadákonyságából. A legtöbb szénkeverék lipoid-xyloid eredete miatt a barna- és kőszének hasznavehetősége elvben elég általános, de az adott eszközök például gázgyártó, tüzelő berendezések szerkezete és a szén hamujának sajátságai a gyakorlati felhasználást meglehetősen korlátozzák. Ezért például a tüzelés szempontjából sokat említett "fűtőérték" korántsem mond eleget, a szén idevágó alkalmassága nem egyszerűen a fűtőértékkel arányos.

A fűtőérték igen bő tapasztalás alapján szükség esetében az elemi analízisből megközelítően kiszámítható. A számítás céljából a szén elemi alkatrészeinek %-os mennyiségét elemi állapotúnak tekintjük, de azzal a megszorítással,



mintha a víz és hamumentes "tisza"-szénhányadban foglalt összes oxigén és ugyancsak "tisza szén" nányad hidrogénjének az oxigénnel egyenértékű része már vízzé egyesült állapotban volna. Így az égésmeleg. =  $81. \frac{\%}{C} + 340 \left[ \frac{\%}{H} - \frac{1}{8} \frac{\%}{O} \right] + 25 \frac{\%}{S}$

Ez az égésmeleg a fűtőértéknél az égéskor képződött és az ásványszén nedvességében eredetileg is jelen volt víz párolgóhőjével nagyobb. Tehát a fűtőérték =

$\text{égésmeleg} = 6 \left[ 9 \frac{\%}{H} + \frac{\%}{\text{nedv.}} \right]$  A sokat használt Dulong féle képlet szerint a fűtőérték egyenlő:  $81. \frac{\%}{C} + 290 \left[ \frac{\%}{H} - \frac{1}{8} \frac{\%}{O} \right] + 25 \frac{\%}{S} - 6 \frac{\%}{\text{nedv.}}$ , tehát  $4 \frac{\%}{H} + 50/8 \frac{\%}{O}$  kalóriával több az imént megadott értéknél.

Az égésmeleg minden feltevéstől mentes meghatározására a Berthelot bombával végzett elégető kísérlettel történik. Az így talált érték az előbbi módon számítottól azért nem különbözik lényegesen, mert a szeneket felépítő bonyolódott és nagy molekulás vegyületek "képződéshő"-je átlagosan csekély. Különösen azért csekély ez az átlagos képződéshő, mert a szeneket felépítő szerves vegyületekben egyszerű szénkötések mellett általában előfordulnak kettős szénkötések is és az utóbbiak bomlásakor hő szabadul, míg az előbbiek bomlása hőt fogyaszt, tehát az ellentétes előjelű képződéshők égésközben egyaránt érvényesülnek és hatásukat kölcsönösen lerontják.

Változó szénminőség mellett a tüzelés szempontjából sokkal megbízhatóbb felvilágosítást szolgáltat a gyorsselelemzés és a hamu vizsgálata, mint a kalorimetrálás. Az égésmeleg és fűtőérték /régies kifejezésekkel "felső és alsó" fűtőérték/ körüli sok aprólékos kereskedelmi vita pedig meddő. A gyakorlatban valamely folyamatosan szarított állandó szénfeladás sorozatos ellenőrzése a leggyorsabban a kalorimetrálással lehetséges, de csak akkor, ha az égésmeleg meghatározásával megelégszünk. Az ilyen sorozatos kalorimetrálás eredményeként hibahatára annál szűkebb, mennél szenesültebb a vizsgált szén, de barnaszének esetén is csak  $\pm 1/2 \%$ . Hazai barnaszénekünk égésmelegének és fűtőértékének különbsége rendszeren az égésmeleg 5 és 10 %-a közé esik, míg a tüzelések kéményvesztésege ugyancsak barnaszénekünk használata mellett, rendszeren meghaladja az égésmeleg 25 %-át és emellett ingadozása legalább akkora, mint az égésmeleg és fűtőérték közötti különbség. Tehát a sorozatos szénellenőrzésre bizvást használhatjuk az égésmeleget.



## IV. A SZENEK ALKATRÉSZEI.

Összetett rendszerek vizsgálatakor a fizikai tulajdonságok alapján megkülönböztethető összetevők-mellett a csupán kémiai tulajdonságaik segítségével elkülöníthető vegyület és elemi összetevőkről kell még szólnunk. Ilyen összetett rendszerek az ásványszének is. A szének közetvolta miatt a fizikai tulajdonságok alapján egymástól megkülönböztethető összetevőit a szének "petrográfiai" alkatrészeinek mondjuk és ezek négyféleségéről: a duritról, a vitrit-ről és a fuzit-ról és rezinitekről már a bevezetőben szó volt és ezek mechanikai sajátságai annyira különböznek, hogy fokozatos aprítás és szitálás révén meglehetősen elválaszthatók egymástól, mert a fuzit igen könnyen elporlik és a legapróbb szemű szitálási részletben halmozódik, a rideg vitrit jelentékeny keménysége miatt már sokkal nehezebben aprózódik el, míg a bizonyos fokig szívós durit a legnehezebben és utolsó sorban törik apró szemcsékre. Ezt a sajátságot fuzitdus szének előkészítésében a gyakorlat is alkalmazza a brikettezést gátló fuzit zömének a kiküszöbölésére, de a teljes elválasztást így nem érhetjük el. A mikroszkópiai vizsgálat bizonyítja, hogy a durit maga is különmemű összetevők halmaza és hogy fuzit kétségtelenül felismerhető szövete alapján fásodott növényi részek, illetőleg egyenesen faaprólék átalakult maradványa, tehát szintén összetett. A vitrit esetleg teljesen üvegszerű, de fizikai, valamint kémiai oldás révén különmemű összetevőkre bontható és ugyanilyen módon a durit és a fuzit különmemű alkotórészekre bontható, gyakran a mikroszkóppal látható szerkezet, illetve szövet fennmaradása mellett. Ennélfogva a fizikai és a kémiai tulajdonságok alapján végzett elválasztás gyakran ellentmondásban van; ami fizikai szempontból egyszerűnek látszik és egyneműnek, kémiai értelemben összetettnek bizonyulhat, sőt ami különmeműnek látszik, kémiai értelemben számos összetevőből állhat. A szének említett négy petrográfiai alkatrésze például egyaránt O, H, O, C és N elemekre bontható és tartalmaz vizet és hamut szolgáltató alkatrészeket és szerves oldószerekkel különösen a duritból és vitritből "bitumeneket", lu-gokkal a duritból és vitritből "huminsavakat" és "humin"-okat oldhatunk ki és valamennyi petrográfiai alkatrészből maradhat az említett oldószerekben oldhatatlan rész a "maradék szén". Az



egyik elválasztási módszerrel elkülönített összetevőknek a másik elválasztási módszer szempontjából összetartozó-volta mellett az áttekinthető tárgyalás érdekében mégis külön kell foglalkoznunk mindegyik elválasztási módszerrel és az általa elkülönített összetevőkkel. A sorrend akkor a legjobb, ha megfelel az elválasztó műveletek megszokott rendjének. Ezért mindenek előtt a szén gyorsselemezése keretében vizsgált víztartalmukkal és hamu alkatrészeikkel foglalkozunk.

A szén "nedvessége" épp úgy háromféle-lehet, miként a nedvesség általában: a bányában a szén repedéseiben és felületén gyakran találunk vízbevonatot és vízcseppeket: látható nedvességet, viszont máskor a bányanedves szénen hiába keresünk ilyen látható nedvességet, mert láthatatlan vékony "abszorbeált" összefüggő hárttyák alakjában burkolja a szén külső és belső /micellaria/ felszínét illetve a micellák belsőjében rejlik, -mint molekuladiszperz, térfogatát-növelő "gelviz". A látható, az abszorbeált és a gelviz mellett régi, de hibás szokás szerint gyakran említik a konsztituciós vizet, noha az nem nedvesség, hanem az anyag tartozéka, mert csak akkor jelenik meg, ha az anyag elbomlik; ezért egyelőre a szén tartozékvizéről részletebben nem szólunk és itt csak háromféle nedvesség tárgyalására szorítkozunk noha a láthatóság mesterséges jellemzőjén túl a háromféle nedvesség között sem a szénknél, sem más rendszereknél éles határt nem vonhatunk, sőt a nedvesség és a tartozékos víz között sincsen éles határ.

Ha a bányanedves szén víztartalmát akarjuk megállapítani, a fejtés után azonnal légmentesen tömítő edénybe kell zárunk, például fémdebozba forrasztanunk. A laboratóriumban ezt a zárt csomagot lemérjük /első bruttó-súly/, majd kibontjuk a szenet száraz helyiségben tiszta lapon, vékony rétegben kiterítjük és a dobozzal együtt hosszabb ideig, esetleg 2-3 hétig ott hagyjuk. Ezután lemérjük az üres, száraz csomagolás súlyát /tára/ majd visszarakjuk a szenet a csomagolásba és vele együtt újra lemérjük /újra bruttó súly/ ezután ismét kiöntjük a szenet és megint hosszabb ideig az előbbi szárító-helyen hagyjuk a csomagolással együtt. Ha azután a szenet a csomagolásba visszarakva és vele együtt mérve a harmadik bruttó súly, a másodikkal gyakorlatilag azonos, akkor a szenet "légszáraz"-nak mondjuk,



ellenkező esetben a szárítást folytatjuk és utána a mérést ismételjük a súlyállandóság bekövetkezéséig. Az első és a légszáraz szénre kapott bruttó súly különbsége a bányanedvesség súlya az első bruttó súly és a tara különbsége a bányanedves szén súlya, tehát a bányanedvesség  $\%$ -os mennyisége kiszámítható, de minden esetre függ a hőmérséklettől és a levegő páratartalmától, amelyek mellett a légszáraz állapot bekövetkezett. Például kisebb légszáraz súlyt mutat a fűtött száraz szobában téli hideg idején súlyállandóságig vezteglő szén, mint ugyanez a szén nyári hőség idején hűvös pincében súlyállandóságig hvertetve. De nemcsak azért vitás és gyakran ingadozó valamely szénminta bányanedvességének  $\%$  értéke, hanem azért is, mert a telep csekély oxigénkoncentrációjából a szabad levegő oxigénkoncentrációjába került szénminta esetleg rohamosan oxidálódik, a megkötött oxigén súlynövekedést okoz, az oxidáció révén távozó  $\text{CO}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$  /nem nedvesség/ súlyhiányt eredményez és mindezek a száradástól független súlyváltozások a "bányanedvesség"  $\%$ -át módosítják.

A légszáraz szénből általában fokozatos aprítás és felezés útján 20-25 g.-os porfinom átlagmintát készítünk és ezt becsiszolt fedelű mérőüvegben helyezzük el. Ebből a mintából a régi gyakorlat szerint grammnyi mennyiséget  $105^\circ\text{C}$  hőmérsékleten súlyállandóságig szárítunk a bevezetőben röviden ismertetett "gyorselemzés" első lépéseként és ezzel a második bizonytalan vizrészletet, a légszáraz szén "nedvességét" határozzuk meg. A bizonytalanság okai ugyanazok, mint a bányanedvesség meghatározásakor, sőt az oxidáció  $105^\circ\text{C}$  mellett gyakran sokkal gyorsabb és belterjesebb, mint rendes hőmérsékleten. Már a bányanedvességben az esetleg látható víz mellett abszorbeált és gelviz részletek foglaltatnak. A légszáraz szén nedvessége csupán abszorbeált és gelviz részletekből áll, de  $105^\circ\text{C}$ -on korántsem távozik el minden abszorbeált víz, mégkevésbé minden gelviz. Ha viszont  $105^\circ\text{C}$ -nál nagyobb hőmérsékleten szárítunk súlyállandóságig, akkor annál több víz távozik el, mennél nagyobb a hőmérséklet, de lehet, hogy a gelviz egy része még el sem távozik, amikor már  $\text{CO}_2$   $\text{H}_2\text{S}$  és konstituációs víz lehasadása kezdődik és az oxidáció is egyre erélye-





Az oxidációt ugyan "inert" gázáramban, például  $N_2$  áramban való szárítással kiküszöbölhetjük, a  $CO_2$  és  $H_2S$  lehasadás okozta hibát pedig a távozó viznek elnyeletésével és mennyiségének közvetlen mérésével szintén elkerülhetjük, de a gelviz és akonstitúciós viz között határt nem vonhatunk és a gelviz teljes eltávozásáról bizonyítékot nem szerezhethünk. Tehát a shenek nedvességét a szokásos módon csak bizonytalan hibával állapíthatjuk meg és ez a hiba még súlyosabb hibát okoz a "tishta shén" mennyiségének és elemi összetételének meghatározásában. A hidrogén meghatározás az elégésakor képződő  $H_2O$  mennyiségének mérésén alapszik és nem tudhatjuk, hogy a mért vizből mennyi tartozik a "nedvesség"-hez. A shén oxigéntartalmát épp ugy közvetve határozzuk meg, mint a vegyületbeli oxigént általában:

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%S - \%N - \%nedv. - \%hamu$$

Ha tehát a nedvesség egy részét az elégésakor képződött vízzel együtt mérjük, akkor ennek a nedvességrészletnek a hidrogéntartalma, illetőleg oxigéntartalma a "tishtaszén" hidrogén, illetőleg oxigéntartalmában okoz pozitív hibát, tehát a viz meghatározás hibája egy sorozat további hibát: 1./ a tishtaszén, 2./ a hidrogén, 3./ az oxigén, 4./ a fűtőérték és a mindezekből származtatott jellemzők, elméleti és gyakorlati /pl. tüzeléstechnikai/ számadatok hibáját okozza. A vizmeghatározás hibája és ennek következményei természetesen nem csupán az ásványshén elemzésnek fogyatékokossága, hanem minden elemzésben előfordulhat és különösen a shénvegyületeket tartalmazó hidrogének elemzésében gyakori.

Ezért nagy figyelmet érdemel Dolch és Strube 35.a./-nak shénnedvesség meghatározó módszere és a benne alkalmazott általánosan érvényes elv: a gelekben és a felületükön kötött viz elvönása igen tömény szesszel és a szesz vizardartalmának meghatározása a viz - szesz shén-hidrogén keverékek szétválása, az u.n. "kriohidrátos pont"-ja alapján. A módszer használata céljára mindenek előtt valamely lehetőleg vizmentes szesznek pontosan lemért mennyiségéhez ugyancsak pontosan mért csekély vizmennyiséget keverünk és a keverék  $20\text{ cm}^3$ -ét



20 cm<sup>3</sup>-ét petróleummal összerázva megállapítjuk azt a hőmérsékletet, amelyen a hármas-rendszer zavarossá válik, /ha átlátszó volt/, illetőleg kiderül /ha zavaros volt/. A szétválás annál nagyobb hőmérsékleten következik be, mennél nagyobb a víztartalom és könnyen megfigyelhető, ha kiderülésig hevített rendszert eléggé hőszigetelő átlásztó edényben /pl. kémcsőbe csusztatott szőkebb kémcsőbe/ érzékeny hőmérő beemritése mellett hűlni hagyjuk és a hőmérőt a zavarosság beálltakor leolvassuk. Az eszközt ezután meleg vízbe mártva és rázogatva ellenőrzésképp a zavarosság eltűnésének a hőmérsékletét is leolvashatjuk. Ujabb mért vizadagok hozzákeverése után a kísérletet többször ismételve fokozatosan megkapjuk a zavarodási hőmérséklet /majdnem lineáris/ görbéjét a vizadag függvényében. A görbe birtokában a tüzelőanyag nedvesség meghatározását elvégezhetjük. E végből a várható víztartalom /például a gyorsselelemzés nedvesség adata/ szerint 5-20 g. szénét mérünk 200 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikban, vízmentes szeszünkből 100 g.-ot reámérünk és dugóval kb. 70 cm hosszú függélyes visszafolyó csövet illesztünk a lombik nyakába, majd óvatosan enyhe forrásig hevítjük a rendszert és 10 percig ezen a hőmérsékleten tartjuk. A hosszú cső a gőzvesztést megakadályozza. Ezután lehűtjük a rendszert, száraz szűrőn a szeszt átszűrjük, /de az első szüredéket külön tesszük, mert a száraz szűrőpapír "nedvességét" felvette./ majd a szüredék 20 cm<sup>3</sup>-ét 20 cm<sup>3</sup> petróleummal összerázva az előbb említett módon meghatározzuk a keverék szétválási hőmérsékletét.

Ennek a hőmérsékleti adatnak a segítségével a rendelkezésünkre álló görbéről leolvashatjuk a szesz víztartalmát és kiszámíthatjuk a tüzelőanyag nedvességét.

A tüzelőanyag-nedvesség-meghatározására használt bemérésnek nem is kell finom pornak lennie és így a közvetlenül meg nem örölhető szének előzetes szárítását is elkerülhetjük. De az kívánatos, hogy a szítálási görbe felvételéhez alkalmazott /lehetőleg/ vízmentes szesz és petróleum nagyobb készletét tároljuk és a szesz nedvesedését kizárjuk, nehogy minden nedvességmeghatározás előtt új görbe felvételére szoruljunk.

A Doloh és Strube módszerével talált nedvesség általában több a szárítással megállapítotttnál és a meghatározáshoz



szükséges idő csak 15-perc. Mégsem terjedt el elég-széles-körben talán azért mert a száraz-szesz készletezése és a szétválási pont meghatározásának szokatlansága elfogultságot okoz és a nedvességet a konstitúció /szerkezeti/ víztől alig-határolhatjuk el. A módszer aránylag csekély alkalmazása mellett arról sem győződtek meg elegendően, hogy a száraz-szesz gyakorlatilag mennyire vonja el a szén nedvességét. Továbbra is leginkább a  $105^{\circ}$  C hőmérsékleten bekövetkező-súlyállandóságig-száritott szén súlyvesztességét tekintik nedvességnek és ezzel a naponként-növekedő nagy szénelemzési-adattömegben ott marad a sorozatos bizonytalanság.

A hamutszolgáltató szénalkatrészek és a hamu tömege közötti esetleges nagy eltérést már régen fejtegették a szakirodalomban. Mégis a mai napig többnyire a "tisztaszen" mennyiségét a  $100 - / \text{nedvesség} = \text{hamu} /$  különbségből határozzák meg. Tetézi a hibát, hogy a tiszta szén elemi-összetételének meghatározására szolgáló elégető módszer keretében a szénbeli könnyen bomló karbonátok  $\text{CO}_2$  mennyisége épp-ugy az a-karbonium-elégéséből származó  $\text{CO}_2$  -ével együtt mérik, mint a száritáskor el-nem távozott  $\text{H}_2\text{O}$ -ét a hidrogén-elégéséből származó  $\text{H}_2\text{O}$ -éval. Tehát a víz és hamu meghatározás hibája nemcsak a "tisztaszén"-mennyiségében okoz hibát, hanem a karbonium-és hidrogén %-át is meghamisítja.

A hamutszolgáltató szénalkatrészek mennyiségének a megállapítása mindig csak a hamu összetételéből következtetéssel lehetséges és az ehhez szükséges feltevés, illetve elgondolás ép úgy vitatható, mint a nedvesség és a konstitúciós víz elhatárolása. Az ásványszének hamujának összetevője az elemzések tanulsága szerint leginkább  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$

$\text{P}_2\text{O}_5$  és  $\text{SiO}_2$  és ezek közül is az aláhuzottak a gyakoriak. Ritkán egyéb összetevők is előfordulhatnak. A szénben a felsorolt fémek általában sókötésben vannak, a vas mellett gyakran  $\text{FeS}_2$ -ben, is van, az Si leginkább  $\text{SiO}_2$ -ben, vagy szilikátban, a kén  $\text{FeS}_2$ -ben, szulfátban és szerves kötésben a foszfor foszfátban és szerves kötésben fordul elő. Ezek a vegyületek részint már a szénésülés előtt meggyült növényi és állati maradványokban jelen voltak, részint idegen /víz és levegőhordta / anyagból származnak, illetve a telepben keletkeztek. Az idegen hordalék inkább a duritban az eredeti hamut szolgáltató szénalkatrészek viszont inkább a vitritben foglalnak helyet, mert a telep rétegződéskor a hig vitritképző rétegen át leszálló ásványi hordalék az alul



elhelyezkedett sűrűbb és viszkózusabb duritképző gelbe beágyazódik és diszpergálva marad. A leginkább a vitrit-durit-határon buborékokból visszamaradt faszén-jelleges fuzit eredeti hamutszolgáltató alkatrészein felül inkább abszorpció révén, a telepet átitató oldatból gyűjt hamutképző összetevőket. Ez az elgondolása megmagyarázza a petrografiai szénalkatrészek hamujának jellemző minőség- és mennyiség különbségét.

Már Stopes 36./ mutatott rá arra, hogy a vitrit világosbarna hamuja általában csekély 1 % körül jár és a növényi hamu eredeti jellegének megfelelően sok vízben oldható só-t tartalmaz, a szürke durithamu rendszeren jóval több és vízben, vagy híg savban alig oldható, főleg agyagjellegű, míg a fuzithamu minősége és mennyisége egyaránt változó, de a kemény vizekből abszorbeált sók jellegének megfelelően híg savakban nagyobbára oldható.

Hamutképző alkatrészek szénbeli kötése elsősorban elvi szempontból érdemel figyelmet, mert ha például a szén fém-tartalma részben, vagy egészben karbonsavas só alakjában van, akkor vitatható az illető karbonsavas sók beszámítása a "tisztaszen"-be.

Tulajdonképpen a savmaradék beszámítása volna helyes, tehát nem a fénoxidot, hanem csak a színefémsúlyt kellene levonnunk, mert a hamukban a sókból származó fémek oxidja szerepel és ez az oxigén a hamvasztás során a levegőből jutott a hamuba. Még inkább áll ez a gondolatmenet, ha a kén szerves kötésből, pl. a hamubeli  $\text{CaSO}_4$  alakjában kerül mérlegre, mert minden atom ilyen kénnek 32 súlyrésszel kellene növelnie a tiszta szenet, holott szélső esetben 96 súlyrészt vonnak le fejében, /ha a Ca - a "tisztaszen"-hez volt kötve/. Ebben a szélső esetben tehát minden százalék ilyen kén 4 % hiányt okoz a tiszta szén kiszámításában, Kereken ugyanez áll szélső esetben a foszforra is.

A hamuképző szénalkatrészek azonban nemcsak a tisztaszen mennyiségének a megállapításában érdemelnek figyelmet, hanem az ásvány szén számos tulajdonságának megítélésében is, mert a telepben és a szén felhasználása közben bekövetkező folyamatokat módosíthatják. Pl. a szabad zsírsavak koksizáláskor



a gázokkal és gőzökkel illanva csak a gázfázisban bomlanak el, míg szappanok a kokszban bomlanak, annak mennyiségét és szilárdságát növelik.

A szénbeli vas és vasvegyületek lepárlás alkalmával katalizist okozhatnak az illó bomlástermékek kölcsönhatásában /pl. fenolredukciók, hidrogénező reakció lefolyásában, gázegyensúlyok beállításában/ és számottevően módosíthatják a koksz reakcióképességét. A szén eltüzelésekor a hamutképző alkatrészek, sőt a hamu is elősegítheti katalizátorkép a szén teljes elégését, de salakká megolvadva gátolhatja is. Ezért az ásványszemek hamujának olvadásával már régóta sok szerző foglalkozott. A hamu teljes elemzése alapján tájékozódhatunk ugyan az olvadást illetőleg, de minden idevágó számításnál megbízhatóbb az olvadás kísérleti ellenőrzése, noha az is csak közvetve mutatja meg a tüzelés gyakorlatában megnyilvánuló hamusajátságokat. Teuner szerint a

$$K = \frac{\%/\text{SiO}_2 + \%/\text{Al}_2\text{O}_3}{\%/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \%/\text{MgO} + \%/\text{CaO}}$$

hányados értéke tanulságos, mert

1200 °C	körüli	olvadáspont	mellett	K = 3,6
1350 °C	"	"	"	K = 4,23
1500 °C	"	"	"	K = 4,6
2000 °C	"	"	"	K = 5,5

Donath 37./ ajánlja a +  $\%/\text{FeO}$  tag bevonását a nevezőbe, mert az  $\text{FeO}$  erősen módosítja a hamu olvadását.

Az olvadás kísérleti ellenőrzésére vízszintesen elhelyezett platínródiumtermoelem lapított forrasztási helye szolgálhat, amelyen alulról - közelíthető volta - iv sugárzásával hevítjük és felülről, nagyítóval figyeljük a hamut, hogy az olvadás észlelésekor a termoelem feszültségét, illetve a hőmérsékletet leolvassuk. 38./

A hamunak rendszeren nincsen éles olvadáspontja, hanem fokozatosan lágyulva folyósodik sőt leginkább a lágyulás sem arányos a hőmérséklet-változással, hanem gyakran lépcsőzetesen következik be. Az olvadék rendszeren viszkózus és még tovább foko-



zódó hőmérséklet mellett is gyakran csak lassan veszít belső surlódásából. Ezért az olvasztási kísérlet csak tájékoztat a gyakorlatban várható hamusajátságoiról. Általában a világos színű hamu nehezebben folyósodik, mint a sötét  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ban dus/ de ez csak szabály és számos kivétel előfordul. A könnyen olvadó  $\text{CaO}$  és  $\text{MgO}$ -ban dus /alkálidus/ hamu a samott, avagy sziliká-téglát erősen támadja, folyósítja és a tüzelőberendezésben nagy kárt okozhat.

Az ásványszének több ízben szóbakerült kén tartalmának egy része a hamuképző alkatrészekben, a másik része a " tisztaszén-" ben, néha talán egy harmadik részlete elemi állapotban van. Az elemi kén kimutatása bizonyos nehézségekbe ütközik, mert a kén oldószerei a szén szerves anyagából is oldódnak. Legtöbbször igérnek az elemi kén megkötése higannyal, / a szén finom porának kevés higannyal való összedörzsölése révén/, mert a képződő  $\text{HgS}$  a szénporból  $\text{K}_2\text{S}$ -el könnyen kioldható  $\text{HgS} + \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{HgS}_2$ . De a lugos  $\text{K}_2\text{S}$  oldat az ásványszének szerves anyagából is oldható, tehát vitás marad, hogy a higany  $\text{HgS}$  oldódása, vagy a szerves kénvegyületek lugos oldata és  $\text{Hg}$  kölcsönhatása révén került-e az oldatba. Az elemi kén az ásványszének szerves anyagával melegítve már  $175^\circ\text{C}$ -től kezdve észrevehető sebességgel  $\text{H}_2\text{S}$  lehasadása közben reagál, de ugyanilyen hőmérsékleten szerves tioszarmazékokból is hasadhat le  $\text{H}_2\text{S}$ . Már volt szó arról, hogy a kén a szénésülésben katalizátorként működik, és hogy a szénhez kötött hidrogénből  $\text{H}_2\text{S}$ -t termelő folyamatok általában endotermásak /1.2.sz.táblázat/. Bizonyára közönséges hőmérsékleten is reagál a kén a hidrogéntartalmu szénvegyületekkel és a szénésülés nagy időtartama alatt ezek a lassú folyamatok végbe is mehetnek, ezért nincsen nagy valószínűsége annak, hogy az ásványszénekben számottevőbb elemi kénmennyiség megmaradjon és csupán a katalizisban forgó kén egy részét kereshetjük színállapotban. A szén pirit-, szulfát és szerves kötésben lévő kén tartalmának elválasztásával részletesen foglalkoztak Powell 39./ és Parr 40./ 3 %-os sósav  $60^\circ\text{C}$ -on 40 óra alatt a porított szénből kivonja a szulfátokat, 1,12 fajsúlyu salétromsav több óráig tartó rázás során a piritet oldja ki, végül a pirit-és szulfátkén összegének és az ásványszén összes kén tartalmának a különbsége adja meg a szervesen kötött kén. A szénbeli összes kén meghatározására talán a



legmegbízhatóbb, de hosszadalmas és különleges eszközöket igénylő Carius féle /általános organoanalitikai/ eljárás mellett legalkalmasabb a kalorimetráló bombában való elégetés és a Brunck-féle módszer 41./ Brunck szerint a porított minta 1 g.-ját 2 g. vegytiszta kobaltoxiddal és 1 g.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -al keverjük és platina-hajóban  $\text{O}_3$  áramban elégetjük. A kimenő gázból hipobromitos lúggal elnyeletjük az  $\text{SO}_2$ -t, végül a hajó tartalmát hig szódaoldattal kifőzzük, majd az oldat szüredékét a mosóvízzel és a hipobromitos lúggal egyesítve sósavval megsavanyítjuk és  $\text{BaCl}_2$ -vel a szokott módon a mérés céljából leosapoljuk a  $\text{BaSO}_4$ -et. A kalorimetrálás kapcsán úgy határozhatjuk meg az összes ként, hogy a bombába hidrogénhiperoxidos lugot adunk és a szénhamuval ugyanugy járunk el, mint Brunck módszerének keretében. A hamukivonat és a bombalug egyesítése és savanyítása után ismét  $\text{BaSO}_4$  alakban csphatjuk le az összes ként. A még mindig sokat használt Eschka féle összkén-meghatározás annál bizonytalanabb, mennél nagyobb a szervesen kötött kén és az illó szerves szénbomlástermékek mennyisége. Az elemzési eredmények szerint az ásványszének összes kéntartalmának zöme rendszeren szerves kötésben van és száraz lepárlás alkalmával már  $200^\circ\text{C}$ -on aluli hőmérséklettől kezdve  $\text{H}_2\text{S}$  alakban, majd emelkedő hőmérséklet mellett egyéb vegyületekben is illanik, de a lepárlás szilárd termékében a kokszokban is mindig marad, mégpedig gyakran a kokszok %-os kéntartalma nem nagyon különbözik az eredeti szénétől.

Az ásványszének nitrogéntartalma épúgy külön meghatározás tárgya, mint a nedvessége, hamué és a kéné. Leginkább a Kjeldahl módszerét alkalmazzák a szénbeli nitrogén meghatározására, de a legmegbízhatóbb /általános organoanalitikai/ Dumas-féle módszerrel végzett párhuzamos ellenőrző elemzésekkel kiderült, hogy akárcsak az Eschka féle összes kénmennyiség meghatározása esetén, a Kjeldahl féle nitrogénmeghatározáskor is annál nagyobb a hiba, mennél kevésbé szénestült szenet vizsgálunk, illetve mennél nagyobb a nitrogén és a lepárláskor illó szerves szénösszetevők mennyisége. A nitrogén a "tisza szén" tehát az ásványszén szerves anyagának összetevője és valószínűleg három féle kötésben lehet: igen kis töredékben savamidokban, jóval több aminosavakban és ciklusos vegyületekben. A savamidkötésbeli nitrogén szolgáltatja lúggal főzéskor tőzegből az ammónia egy részét /az ammónia másik része bizonyára ammónium-



sókból ered / és szenekből az ammóniumnyomokat. 42./ Az aminosavak tözegekben fordulnak elő 43./, a gyűrűkben kötött nitrogén részint pirrol származékokban, de leginkább melanoidinekből lehet. A pirrol származékok előfordulására mutat, hogy a szibériai szapropelit /Boghead-szén/ kátrányában pirrol származékot mutattak ki. 44./ A pirrolszármazékok valószínűleg chlorophyllmaradványok mert szapropelittözegekben /coorongitban/ klorofillt is találtak. A melanoidinek viszont Maillard szerint 45./ aldozok és aminosavak kondenzációja révén keletkeznek, huminsavakhoz hasonlítanak és valószínűleg folytatólagos szenesülésük termékei szolgáltatják azokat a szénösszetevőket, amelyek 500 °C-ig hevítve  $N_2$  lehasadása közben nitrogéntartalmu kokszt hagynak.

Valószínűleg az ásványszének nitrogénjének a zömét tartalmazó melanoidinek, valamint a ligninek kinonszerű származékai okozzák a szének sötét színét. A bizonyos fényhullámhosszokban erős elnyelőképeséget mutató /tehát selective absorbeáló/ szénvegyületek általában gyűrűs szerkezetűek, vagy legalább gyűrűs gyököket alkalmaznak és az alifás saccharoidok és aminosavak csak akkor tesznek szert szerves festőanyagok elnyelőképességére, amikor kondenzációs folyamatok révén bonyolódott hetero -, policiklusos származékokká egyesülnek. Ennek a szerkezetnek a keletkezése a szenesülésnek is jellemzője, végállapota pedig a grafit: a szén fémes állapota.

Figyelmet érdemel, hogy a szének súlyszázalékos N-tartalma sokszor jóval több, mint a szenesülésnek induló szerves halmazé volt. Tehát a szenesülés folyamán a halmaz N tartalma dusult, akárcsak a C tartalma. Ez amellest szól, hogy az N szintén kevésbé távozott a szenesülő-halmazból, mint az oxigén, /illetőleg a huminoid szének esetében az oxigén és hidrogén/ A rothadás folyamán keletkező ammóniasókat alkothat huminsavakkal és zsírsavakkal, de már az aminosavak is okot adhatnak Schiff féle bázisok és aminosavak keletkezésére. /l. 20./tehát a halmaz N tartalmának rögzítődésére. De az sincsen kizárva, hogy a szenesülés előtt végbemenő erjedések és rothadások folyamán bizonyos baktériumok a levegő nitrogénjéből is megkötnek bizonyos levegő-nitrogént.

Az ásványszén-hamu közönséges, de látszólag nem állandó alkatrésze a foszfatanion, illetve a  $P_2O_5$  és a kivételesnél sokkal gyakoribb hiánya érdekes, mert a biogén limonitokban



/gyepvasércekben/ mindig megtaláljuk. Azonban csak a hamuelemezések révén tudunk az ásványszének foszfortartalmáról, párhuzamos Carius-meghatározásokról az irodalom nem számol be és lehet, hogy sok elemzésben lappang a  $P_2O_5$ , mert az állandóan előforduló sesquioxidoktól, illetve  $Al_2O_3$ -tól nem választották el.

Valószínű, hogy az ásványszének ugyanolyan jellemző és állandó elemi alkotórésze a foszfor, mint a kén, azzal a különbséggel, hogy a kén halmozódik a szének települő nyersanyagában, de általában több, mint a szénképző maradványokban eredetileg volt és lehet, hogy a foszfor éppen ellenkezőleg a szénképző anyag gyűlése folyamán szétszóródik és csak különleges esetben marad helybe, illetve szaporodik másodlagosan.

Az ásványszének szerves összetevőit a "tisztaszén" fogalmában foglaljuk össze és különböző keverékarányban megtaláljuk a szén petrográfiai összetevőiben mégpedig elsősorban a vitritben és duritban és rezinitekben, de a fuzitban is, melyet ezért első közelítésben absorbeált hamuképzőkkel és szerves anyagokkal szennyezett nedves faszénnek minősíthetünk. A szerves keverékek elválasztására használatos oldószerek /organo-solvensek/, valamint lugos, vizes oldatok mind a négy petrográfiai szénalkatrészből változó anyagrészleteket oldanak, de távolról sem alkalmasak egyértelmű és éles elkülönítésre, mert a szenesülés folyamán kondenzáció és polimerizáció révén nagy molekulákba tömörült anyag oldhatóságából sokat veszített, akár csak illékonyságából, és olvashatóságából. Leigh Fermor már említett elgondolása szerint 46./ a szén szilárd kolloid-suszpenzoid rendszer, a vitrit benne az üvegszerű alapállomány /dispergáló fázis/, a durit tehát olyan vitrit, amelyben sok a változó szemcsenagyságu-rögös anyag, a fuzit pedig olyan aprószemcséjű faszén, amely bizonyos vitritmennyiséget kötött meg. Azonban a vitritből is csak részleteket oldanak a szerves oldószerek és mindig marad benne ilyenekben és lugokban oldhatatlan rész, az ugynevezett "maradékszén". Az oldható mennyiség, illetőleg az oldhatatlan maradékszéné nem csupán az együtt, vagy egymásután alkalmazott oldószerek minőségének és sorrendjének függvénye, hanem változik az oldásnál használt hőmérséklet, illetve nyomás, valamint a szén szemcsenagysága és a kölcsönhatás időtartama szerint.



A De Marsilly 1862-ben közölt 47./ első szénextrakciós kísérlete óta szakfolyóiratokban megjelent idevágó dolgozatok száma és a belőlük levont tapasztalatok szerteágazása 48./ világosan kifejezik, a feladat bonyolódott voltát. Egyes szerzők ezért a szabványosított extrakció felé hajlanak és így legalább összehasonlítható eredményeket remélnek. A leginkább elfogadott szabványos módszer a porított /és esetleg szárított/ szénmintát 1./ Soxhlet extrahátorban /a hűtőből-lecsepegtető/, közönséges hőmérsékletű benzol-alkohol keverékkel kezeli, azután a szénmaradékot 2./ folytatólagos autoklávban, benzol-alkohollal 50 atm.-ig emelkedő nyomás mellett, az oldószerkelet forráspontját meghaladó hőmérsékleten újra extrahálja, végül 3./ a szénmaradékot az oldószer eltávolítása után hig savban /pl. 10 %-os sósavban/ főzi, vízzel kimossa, megszáritja és ismét közönséges hőmérsékletű benzol-alkohol eleggyel /Soxhlet extrahátorban/ kezeli. A művelet 1./ mozzanatában kivont anyag a "Bitumen A", a második mozzanattal nyert kivonat a "Bitumen B", a 3./ mozzanat kivonat -terméke a "Bitumen C"-amely eredetileg nyilván szappanok savmaradéka volt és az erős-szervetlen sav hatására karbonsav alakjában szabadult fel. Ezután a benzol-alkoholtól mentesített szénmaradékot szódaoldattal forralva a "huminsavak", majd a szénmaradékot alkálifémhidroxiddal /leginkább káliluggal/ forralva a "huminok" kivonása következik. A lugos vizes oldatok megsavanyításakor a huminsavak, illetve a huminok barna-szinű gélesapadék alakjában az oldatból kiválnak.

Előre láthatjuk, hogy a megelőzőleg elmondottak szerint a "Bitumen A" és "Bitumen C" mennyisége ezeken felül még az autoklav kezelésnél alkalmazott nyomásnak, illetve hőmérsékletnek is függvénye, sőt hogy bármelyik kihozathoz /pl. a szemnagyság változtatásával/-bekövetkező módosulása a következő kihozatrészleteket is módosíthatja. Tehát összehasonlítható eredményeket nem várhatunk a szabványosított extrakciótól, mégkevésbé a szerves szénösszetevőket elválasztó módszert. Annál kevésbé, mert a szén szemcsenagyságát nem szabványosíthatjuk elvi hiba elkövetése nélkül. Az a látszólag jól kitaposott ösvény, hogy az aprított szénből egy durvább szita után alkalmazott finomabb szitával bizonyos mérethatárok közé eső mintát



választhatunk, itt járhatatlan, mert tudjuk, hogy a shén petrográfiai alkatrészei aprításhor nagyon eltérő módon törnek, tehát a szitán fajtázódnak is: a finom szitán inkább fuzitdus részlet esik át, a durvább szitán duritdusabb részlet marad, tehát a finomabb szitán maradt frakció vitritdusabb lesz az átlagnál.

Előreláthatatlan volt azonban hogy a kőshén fokozatos aprítása mellett eljuthatunk egy olyan "kritikus"-szemcsémerehez, amelyen alul az oldósherrel kihozható "bitumen"-részlet ugrásszerűen megnő. Ezt a tapasztalatot Franz Fischer, Peters és Cremer kísérletei szolgáltatották, amidőn a bitumenkivonás teljességének ellenőrzésére fokozatosan aprították a shenet és végül a szemcsék 0,001 mm.-es átlagmérethez értek. 49./ Ennyire finom port csak vacuum-golyósmalomban lehet előállítani. A gyakorlatilag légüres térben történő őrlés előnyének a szerzők szerint az a magyarázata, hogy a vacuumban hiányzik a szemcséket burkoló /absorpció kötötte/ léghéjj, tehát a golyóúteseket nem mérsékeli rugalmas gázpárna. Amíg a közönséges légnyomás mellett folytatott fokozatos aprítás folyamán a shénörleményből nyert kivonat alig szaporodott, a vacuum-malom termékéből meglepetésszerűen sokkal több kivonatot kaptak, és a kivonat minősége is teljesen megváltozott, mert oxidáció után ammóniában oldható részleteket szolgáltatott, míg a durvább örlemények kivonata ezt a tulajdonságot nem mutatta. Ebből a megnevezett szerzők arra következtettek, hogy a bitumenek talán mégsem különböznek a huminoidoktól annyira, mint azt az előbb hitték, tehát nem tétélezték fel, hogy a benzol huminoidokat vonna ki. Kreulen ellenben arra következtetett, hogy az örlemény 0,001 mm.-es átlagmérete mellett kolloid méretű részletet is tartalmaz, amelyet a benzol dispergált, tehát huminoidokat is felvett. Tekintettel Nellensteyn-Loman-nak aszfaltbitumenek kolloidkemiájáról közölt tanulmányára 50./ Kreulen nagy hasonlóságot lát a shén és aszfaltbitumenek között és a kőshénkivonatokról felteszi 51./, hogy:

- 1./ a sherves oldósherekkel nyert kőshénkivonatok organozolok.
- 2./ Ezek az organozolok olajos dispergáló fázisból /a bitumen oldata a kivonósherben/ és dispergált micellafázisból állanak.



- 3./ a micellák liofil részéből /védő-testből/ és liofób részéből /micellamagból/ állnak.
- 4./ az olajos dispergáló fázis és a micellák liofil védőteste egyaránt bituminoid, a micella-mag huminoid.
- 5./ a védőtest és a micella-mag között erős a kapcsolat, valószínűleg teljesen el sem választhatók és a védőtest erősen palástolja a micellamag tulajdonságait.
- 6./ a kőszénbeli huminok és a micellamagok szenesülési foka és ezzel kapcsolatban mérete változatos és bizonyára ugyancsak változatos a micellák védettsége is. Ezeket a feltevéseket Kreulen-nemcsak Fischer-Peters-

Cremer imént említett tapasztalatával, hanem szerves oldószerekkel végzett extrakció minden addig közölt tapasztalatával összhangban látja, elsősorban azért, mert a szerves oldószerekkel készült kőszénkivonatokban ultramikroszkóppal a micellák kétségtelenül kimutathatók és az ilyen alkatu organoszolók állékonysága a két fázis között fennálló határfelületi feszültségnek a függvénye, az utóbbi pedig a két fázis levegővel szemben fennálló felületi feszültségének a különbségével egyenlő: 52./

$\sigma_{f_1 f_2} = \sigma_{f_1 g} - \sigma_{f_2 g}$ , ahol a  $\sigma_{f, g}$  a micella,  $\sigma_{f_2 g}$  a dispergáló közeg /levegővel szemben mutatkozó/ felületi feszültséget jelenti. Bizonyítékképpen rámutat arra, hogy 1./ a kivonatok a  $\sigma_{f_2 g}$  értéket csökkentő szerves oldószerekkel hígítva a határfelületi feszültség csökkenése miatt a micellafázis ki csapható, hogy 2./ nagyobb feszültségű dispergáló szer alkalmazásával a kivont mennyiség fokozódik. Egyben hangsúlyozza, hogy az extrakciós kihozat az extrakciós hőmérséklet /illetve nyomás/ és az extrakciós idő növelésével nagyobbodik és, hogy a micella fázisnak a határfelületi feszültség csökkenésével el ért lecsapása nem vegyi elválasztás. Másrészt lehetségesnek tartja a kivont anyagok vegyi elválasztását, mert xyloillal nyomás alatt különféle szenekekből kapott kivonatok micellafázisát petroléterrel kicsapva, a csapadéknak éterrel való kimosása és étermentesítése után mindig azonos, ibolyaszínű, morzsálékos és egyáltalában nem ragacsos anyag maradt, míg a xiloban maradt



részlet, a xylol elpárologtatása után folyékony, illetve képlékeny anyagnak bizonyult, az extrahált szénmaradvány pedig darabos kokszt szolgáltatott. Kreulen az imént említett ibolyaszínű morzsalékos, nem ragacsos kivonat-összetevők, talán huminoidnak, a xylol elpárologtása után maradt olajos, vagy képlékeny összetevőt pedig bitumennek tartja, de erről nem nyilatkozik viszont hangsúlyozza, hogy a duzzadt, darabos kokszeletkezését magában sem a humin, sem a bitumen nem biztosítja, hanem inkább ezek kölcsönhatása. Utal Illingworth, Foywell és Mott közleményeire 53./ amelyek szerint az ilyen kokszeletképződésének szükséges feltétele az olvadás, amely valószínűleg a szénmicelláknak az olvadt bitumenben való teljes diszpergálódásán alapszik. Igen érdekes ebből a szempontból Broche és Schmitz tanulmánya 54./ egy szén duritjának és vitritjének benzollal nyomás alatt külön eszközölt extrahációjával kapcsolatban. A vitrit eredetileg erősen duzzadt, a durit olvadt kokszt szolgáltatott míg az extrakciós maradványuk koksza alig olvadt. A kivonat és a hozzátartozó maradvány újraegyesítése után az eredeti kokszeletképző tulajdonság helyreállt. Ha tehát csak a kivonaton múlna a kokszeletképző sajátság, akkor a vitritkivonattal az extrahált duritmaradványnak jól duzzadt kokszt kellene szolgáltatnia, míg a duritkivonat a vitritmaradvánnyal csak olvadt kokszt eredményezhetne. Míg azonban a durit kivonat teljesen helyreállította vitritmaradvány kokszeletképző sajátságát, addig a vitrit kivonat a duritmaradványon nem javított, tehát a kivonat magában nem döntötte el a kokszeletképző sajátságát, hanem csakis a kivonat és a meredvány megfelelő kölcsönhatása.

Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy az extrakció aligha eredményezheti az ásványszénnek tiszta szerves "összetevőinek" éles elkülönítését. A lugos, vizes kivonatok is tartalmazhatnak kolloid-diszperz fázist és ennek keretében vegyes /xyloid-lipoid/ eredetű micellákat. Az ilyen vegyes eredetű micellák és különösen a magjuk és a védőtestük közt fennálló erős kapcsolat igen valószínűsíti Fischer, Peters és Cremer gondolatát, hogy a lipoid eredetű bitumenek és huminoidok között fennálló nagy különbség a szenesülés folyamán fokozatosan elmosódhatik.



A maradék szénben ez a különbség sok tekintetben meg is szűnt, mert minden oldószerben oldhatatlan. Az említett erős kapcsolat oka valószínűleg vegyi kötés és ennek magyarázatára feltehető, hogy szomszédos molekulák szénhez kötött hidrogénjei kénnel, vagy oxigénnel egyesülve  $H_2S$ , vagy  $H_2O$  alakban eltávoztak és a felszabadult szén-vegyértékek működésbe léptek. Ezt úgy is mondhatjuk, hogy a maradék szénben nincsenek már "szerves összetevők" egymás mellett, hanem óriás molekulákból áll, amelyek oldószerekkel szemben egységes tulajdonságokat mutatnak. Könnyen lehetséges, hogy a egyes xyloid-lipoid ásványszénnek lipoid összetevői éppen a xyloidok oxigénátvivő tulajdonsága miatt gyorsabban szenesülnek, ebben a társulásban, mint a tiszta lipoid anyagok magukban, tehát a társulásban igenis elérkezhetnek akár az antracit állapotba is. A szerves oldószerekkel és lugokkal kivonható, tehát kevésbé szenesült anyagokon még felismerhető a szenesülésre került eredeti anyagok természete.

A szapropelit-bitumen zsírsavak származéka; "A" részlete szapropelit tözegekben jelentékeny lehet, például Balchasit esetében 25 %-nyi és Soxhlet-készülékben végrehajtott egymást követő bensin-benzol-alkohol-extrakcióval három frakcióra bontható, amelyek telített zsírsavak és anhidridjeik keverékének bizonyultak. 55./ A barnaszén állapotu szapropelitek /pl. Boghead szenek/ bitumenje már sokkal kevesebb, "A" részlete nagy molekulásulyu, polimerizálatlan zsírsavakból áll, míg a "C" részlete polimerizált telítetlen zsírsavak és anhidridjeik keveréke, rendszeren a bitumen kivonás után maradt szapropelit részlet vizes, hig lugokban oldhatatlan, tehát "maradék szén" és a szapropelitek "C" bitumen részletéhez hasonlóan telítetlen zsírsavak polimerizátumainak keveréke. Szapropelit barnaszének /Boghead szén/ "maradékszenében" a polimerizált savaknak sói és anhidridjei is előfordulnak.

A xyloid /humínoid/ szenek bitumenje leginkább gyantás viaszok és szénhidrogének keverékéből származik; a xyloid tözegekből eléggé változatlan állapotban kivonható és mohatózgekben helyenként 25 %-ig Llaraeta tözegben még többre emelkedhetik.

A viaszok és gyanták elválasztása elég nehéz, mert a benzín szénhidrogéneket, zsírsavakat, rezineket és a viaszésztetek egy részletét, a benzol a viaszokat és a gyanták egy részét,



a benzolalkohol a viaszok egy részét és valamennyi gyantát oldja. A xyloid barnaszén bitumenje sem kevesebb, mint a német barnaszénké Grafe szerint 56./ etiléterrel gyantára és viaszra bontható, de az elválasztás aligha tökéletes. A bitumen kivonat jelentékeny kén-tartalma valószínűleg kötött.

A xyloid tözegek és barnaszén bitumenjének kivonása után maradt részletéből vizes lugok huminoidokat oldanak fel. De a lugok koncentrációja, hőmérséklete és hatásideje szerint változatos mennyiségek oldódnak, tehát a kilugozás eredménye nagy mértékben függ a használt eljárástól. A kinyert anyagok vegyi alkata talán még határozatlanabb, mint a bituminoidoké. Egyes szerzők a bitumen kivonás után a szénmaradékot először többszörösen kifőzik vízzel 57./ a vízben oldható "fulvosavak" eltávolítása végett és azután 1-2 %-os alkálifémhidroxid-luggal 1-2 óráig vízfürdőn melegítik. A lugos kivonatból savanyításra leválnak a huminsavak. A csapadékból leszűrés után Soxhlet készülékben etilalkohollal kioldják a "hymatomelansavak"-at, míg a "humuszsavak" és egyuttal nedvességüket alkohollal cserélik fel, vagyis a hidrokeleket alkokelekké alakítják. Az alkokelekből vízzelismét kimoshatjuk az alkoholt, tehát újra hidrogelt állíthatunk elő, de a visszalakítás lassu és a "huminsavak" egy részének peptizálódásával jár. Régebben a bitumenek kioldása után nátriumkarbonát oldattal forralás révén kioldották a "huminsavak"-at és az oldat leszűrése után alkálifémhidroxidluggal, ismét forralással kioldották a "humin"-okat. Ujabban más szerzők /pl. Kreulen l.c. 31./ 23./ oldószerként vizet, alkoholt, fenolt és végül nátronlángot alkalmazva a következő oldékonysági tábla értelmében választják el az oldható huminoidokat:

Huminoid	Oldékonyság				Szín
	Lugban	Fenolban	Alkoholban	Vízben	
Fulvosav	+	+	+	+	világos sárga
Hymatome- lansav	+	+	+	-	Világos barna
Pyrohymato- melansavak	+	+	-	-	Barna
Maradék huminsav	+	-	-	-	Sötétbarna
Humin	-	-	-	-	Barnás fekete, v. fekete.



Már ezek a példák világosan mutatják, hogy az elválasztás "mesterséges" és a huminoidok irodalma bizonyítja, hogy ezeknek az anyagoknak az alkata tisztázatlan. 58./ A zavart még fokozza, hogy régebbi szerzők laboratóriumban cukorból, cellulózból és egyéb alifás vegyületekből továbbá fenolokból, valamint szerves anyagok keverékéből gyakran képződő sötétszínű /melanoid/ ismeretlen szerkezetű anyagokat általában a /humin/ fogalom körébe vonták. Tagadhatatlan, hogy a szenek és főképp a "maradék szén" részletek a melanoid külsőn túl vegyes alifás-ciklikus eredetük miatt is hasonlóak lehetnek a "laboratóriumi huminok" hoz, vagy pontosabban azok bizonyos féleségeihez. Viszont a szenek huminsavai között ennél tágabb értelemben vett hasonlóságnál sokkal szűkebb szerkezeti hasonlóságot is feltételezhetünk. Walter Fuchs összefoglalása szerint 58./ a szenek huminsavainak a molekulaszáma közepesen 1400 és átlag molekulánként négy  $\text{COOH}$ , négy  $\text{OH}$ , egy  $\text{CH}_2\text{CO}$ , két  $-\text{O}-\text{O}-$ , egy  $-\text{C}=\text{C}-$ , egy helyettesíthető /szénhez kötött/  $\text{H}$  és 4-8 könnyen lehasítható  $\text{H}$ -gyököt sikerült bennük kimutatni. Lebontási kísérletek bizonyítják, hogy benzol és fenol magokat tartalmaznak és az oxidációs lebontás rendszeren a hidroxil csoportban támad. A kimutatott gyökök oxigéntartalma rendszeren kisebb, mint a molekuláé, ezért gyűrűbeli oxigént is feltételeznek. Tőzegek huminsavaiban metoxil  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  gyökök vannak és ezek mennyisége 2,5 %-ig emelkedhetik. A xylold szenek huminsavainak lignin származék volta rá mutat, hogy a ligninben mindig van metoxil és hidroxilcsoport és, hogy szerkezete szintén gyűrűs. A huminsavak  $200^\circ\text{C}$ -ig autoklavban hevítve [karboxil gyökök lebomlása miatt]  $\text{CO}_2$  gázt [és hidroxil, illetve hidrogén lahasadása miatt] konstitúció vizet szolgáltatnak 59./ a hymatomelansavak szeszes oldatuk hosszabb forralásakor pyrohymatomelan savakká és ezek az utóbbiak, fenolos oldatban, ugyancsak hosszabb forraláskor maradék huminsavakká alakulnak. A két utóbbi átalakulás molekulaszáma növekedéssel jár és bizonyos értelemben meg is fordítható. A maradék huminsavak további molekulánövekedés /kondenzációs és polimerizációs folyamatok/ révén huminokká széneseülhetnek, viszont erőlyes oxidáció kapcsán a teljes neutrális huminok karboxil gyökök keletkezése közben ismét kisebb molekulaszámu huminoid jellegű savakká bomolhatnak le. A széneseülésnek ez a sajátos "megfordíthatósága" bizonyos zavarra, illetve ellent-



mondásokra vezetett az irodalomban, talán azért, mert figyelmen kívül maradt a hőmérséklet szerepe. Közöséges hőmérsékleten esetleg a molekulánövekedés irányában, nagyobb hőmérsékleten az ellenkező irányban van "szabad energiája" ennek a megfordítható folyamatnak. Fokozza az áttekinthetetlenséget, hogy hőmérsékleti adatainkat általában a telepbeli anyag nagyobb tömegére, vagy kísérletek alkalmával a munkába vett tömegre vonatkoztatjuk, holott a szóbanforgó tömegeken belül, egyes gócokban igen eltérő hőmérséklet állhat fenn, éppen a végbemenő folyamatok reakcióhője és a rendszer rossz hővezetőképessége miatt. Gyulékony anyagok meggyulladásáa különlegesen szenek /öngyulladásáa, avagy szervetlen anyagok tömeges oxidációja, pl. ércek pörkölése/ alkalmával a gócokban való megindulás félreismerhetetlen. Valószínűleg a "lassu" oxidációk is gócokban folynak, de könnyen meglehet, hogy a gócok terjedelme itt még sokkal kisebb.

A huminoid anyagok különösen a több karboxil és hidroxil gyököt tartalmazók hidrofilek és vízfelvétel mellett, duzzadás közben hidrogelekké alakulnak, de az erős kiszáradás vízfelvevő képességüket lerontja. A huminsavak elég erősek, nátriumkarbonáttal  $\text{CO}_2$  felszabadutása és nátriumhumínat képződése mellett reagálnak, sőt Heiman szerint 60./ a huminsav vizes oldatban a káliumklorádból cserebomlás révén felszabadult sósavval egyensúlyt tart.

$\text{Humínat} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{K humínat} + \text{HCl}$  és a humínatok általában igen hajlamosak kationcserére. Ezek a cserebomlások különösen akkor feltűnők, ha a humínat vízben oldhatatlan, /illetve alig oldódik/ és só oldattal rázzuk, mert ilyenkor a kationcsere heterogen egyensúly keretében következik be és megmagyarázza a termőtalaj kationcseréit, amelyeket régebben kizárólag zeolitoknak tulajdonítottak. Figyelemre méltó azonban, hogy ilyen hatásokat abszorpció egyensúlyoktól nehezen különböztethetünk meg. Sok esetben bebizonyult, hogy huminsavak, nitrogént is tartalmaznak és ezek a huminsavak, aminosavak, és szaccharoidok kondenzációja révén, tehát a lignintől független keletkezésüknek a lehetőségére mutat.

A xyloid-szenek bitumenjeinek és huminoidjainak kioldásával elkülönített maradékszén mennyisége és minősége változatos, mert xyloid tözegekből rendszeren csak cellulóz és lignin marad, tehát maradékszén mentesek, míg idősebb barnaszenek majd-



nem egész tömege maradékszen, de eltérő mennyiségű lehet a szene-sült gyanta viasz-hányad mennyisége szerint. A xyloid-anyagokból származó maradékszen huminsavak dekarboxizálódása révén keletkezik, és bizonyára aromás eredetű. Viszont gyanta és viaszmaradékok jelenlétében -különösen xyloid kőszenekben - a maradékszen szerkezete részben hidrociklusos is lehet és tartalmazhatja a viaszok és gyanták savjainak szerves oldószerekben és lugokban oldhatatlan sóit. Az utóbbiak különösen akkor várhatók, ha a bitumen "C" kivonásától eltekintettünk.

A vegyes xyloid-lipoid szenek bitumenjei, huminoidjai és maradékszene mindig a xyloid és lipoid hányad mennyiségarányának megfelelő jelleget mutatják, és az ásványszenek zöme éppen ebbe a csoportba tartozik. Ezért talán összefoglaló áttekintésképp legalkalmasabb, ha az idetartozó szenek szerves összetevőivel részletesebben foglalkozunk.

Stadnikoff a moszkvai paleozoos /alsó karbon korbéli/ barnaszénét különösen tanulságos példának tekinti, mert zömében vegyes /huminoid és lipoid/ anyagból származik, vitrit, durit és fuzitból áll, a feké felé pedig szapropelites jelleget ölt és fokozatosan szenes agyagpalába megy át. Ennek a szénnek Bobrikow-vidéki mintájában benzol-alkohols extrakcióval Soxhlet-készülékben 3,3 % "A" bitument talált és a kinyert bitument ezután ugyancsak Soxhlet kész lékben egymás után alkalmazott benzinnel, benzol és alkohol kivonással 3 részletre bontotta. A benzines kivonatból szilikagél gyantákat absorbeált, a gyantamentesített benzines oldatban talált részlet elemi összetétele, olvadáspontja és jellegszámai /savszám, szappanszám, jódszám/ alapján karboxilvesztett viasz-származéknak látszik, míg a hideg benzinnel oldhatatlan részlet ugyanilyen jelek alapján részben hidrolizált viasz lehet, mert savszám-feltűnően nagy. A szilikagélhez abszorbeált gyanta, továbbá a hideg benzinnel nyert oldatból benzinnel lecsapott, valamint a hideg benzolban oldhatatlan részlet hasonlítanak: elég nagy olvadáspontjuk és egyéb ismérveik tanulsága szerint polimerizált gyanták és zsírsavak polimerek keverékei lehetnek, míg a benzol oldatból benzinnel le nem csapható részlet valószínűleg polimerizálatlan gyanta. Az alkoholban oldott bitumenrészlet ismérvei szerint oxidált, telítetlen zsírsavak polimerizátuma és külsőleg némiképp huminoidokra emlékeztet. Ezek az eredmények ar-



ra mutatnak, hogy a szóban forgó szén bitumenje részben növényi viaszokból és gyantákból, részben szapropel zsiradékfélékből ered és egyuttal szemléltetik, hogy a szénésülés útján a zsirsavak és gyantasavak akárcsak a huminsavak,  $\text{CO}_2$  lehasadás révén karboxiljukat fokozatosan elvesztik. Amíg azonban a huminsavak karboxilvesztésük mellett fenol természetüket /és oxigénjük egy részét/ megtartják, addig a telített zsirsavak karboxilvesztése szénhidrogéneket, a telítetlenek polimerizációja és oxidációja, majd kondenzációja sajátos ciklusos, tehát "alifás"- anyagból gyűrűs termékeket szolgáltat.  $200 - 300^\circ\text{C}$  hőmérsékleten a gyanta és zsirsavak karboxilja gyorsan lebomlik, tehát szaporodik a bitumenösszetevők szénhidrogéntartalma, sőt a sókban kötött nagy molekulásulýu savmaradékokból is benzolból oldható termékek hasadnak le. Ezért lehet Fischer és Glund szerint A-bitumen mentesített szénből autoklavban benzollal,  $270^\circ\text{C}$ -ig való hevítés révén B-bitument kivonni 62./ és ugyanezért szolgáltat sok nyersszén  $250^\circ\text{C}$ -ig való felhevítés után több A-bitument, mint ilyen hevítés nélkül. A hevítéskor keletkezett benzolban oldható bomlástermékek főleg szénhidrogének és kisebb hőmérsékleten olvadnak, mint azok a szénösszetevők, amelyekből származnak.

Amíg a kevert jellegű /lipohumoid/ szenek bitumenjei részint növények, /gyanta-viasz és zsiradék/ részint állatok /főleg zsiradék/ maradványaiból származnak, addig a huminoidjaik növényi eredetűek, viszont a nitrogént tartalmazó huminoidoknak is legalább annyiban növényi az eredete, hogy keletkezésük alkalmával aminosavakkal egyesült aldehid, vagy hidroxilgyököt tartalmazó vegyületek kétségtelenül növényi szaccharoidok hidrolízis termékei és e mellett a szóban forgó aminosavak esetleg szintén növényi fehérjék hidrolízise révén keletkeztek. A bitumenek kivonása után a kevert jellegű szénmaradványokból vizes lugoldatokkal a huminsavak és huminok éppúgy kivonhatók, mint a tisztán huminoid /xyloid/ szenekből.

Visszont a kevert jellegű szenek bitumenjeinek és huminoidjainak kivonása kapcsán oldhatatlannak bizonyult "maradék szén" megint részben növények és részben állatok maradványa és a bitumenek származékai mellett huminoid származékok is szerepelnek felépítésében. Ez a maradék szén autoklavban híg luggal 25 atmoszféráig /vagyis kb.  $225^\circ\text{C}$ -ig/ hevítve organikus oldószerekben oldható /bitumen jellegű/ anyagok mellett zsirsav polimerek alkálifémsóit és alkálifémaluminátokat szolgáltat. A zsirsav polimerek alkálifémsóinak



valószínűleg csak egy része oldódik az aluminátokkal együtt és a leszűrt oldat megsavanyításakor barna kolloid csapadékot szolgáltat, amely utóbbi huminsav külseje mellett elemi összetétele és egyéb ismérvei alapján zsirszármazéknak bizonyul. A zsirsav polimerek alkálifémsóinak másik része valószínűleg vízben oldhatatlan, mert az autoklavból kikerült rendszerbőlszűrt szilárd maradék megszárítása és organikus oldószerekkel történt kivonása, majd 10 %-os sósavval való kezelése után organikus oldószerekkel ismét bitumenjelleges kivonatot szolgáltat, amely ismérvei alapján szintén zsireredetűnek bizonyul.

Azonban kérdés, hogy a 225 °C-ig lugos közegben való hevítés a maradékszenből "keverék alkatrészeket" avagy "lebontási termékeket" szolgáltat-e, mert könnyen meglehet, hogy az óriás molekula maradékszen igen bonyolódott szerkezetű "egységes anyag."

A lipohumoid maradék szénnek egymástól igen különbözhetnek a lipoid és humoid hányad tömegaránya, ezek szenesülési fokai és a hamut szolgáltató alkatrészek mennyisége szerint. Tulnyomó humoid hányad esetében alig olvadnak, ellenkező esetben a szenesülés bizonyos fokáig, már jóval a hőkoztta bomlás megindulása előtt meglágyulnak, illetve elfolyósodnak. De a szenesülés haladtával a lipoid hányad is elvesztheti olvadékonyságát. Viszont olvadékony, vagy folyékony bitumennel összekeverve az ilyen erősen szenesült lipoid maradékszen is folyósodhatik a hőkoztta bomlás megindulása előtt. Ennek a tulajdonságnak hasznát vehetjük darabos kokszt előállításában, mert a magában, vagy bitumenolvadékkal megolvadó maradékszen, illetve az ilyenben dus nyers szén bizonyos mennyiség rosszul, avagy egyáltalában nem olvadó szénnel összeőrölve jó, darabos kokszt szolgáltatathat. Ilyen kölcsönhatásokról egyébként már előbb volt szó, /1.1.c.54./



## Kapcsolatok a nyers szének sajátságai és összetevőinek minősége között.

A telepbeli nyomás és elszigeteltség helyett közönséges légnyomás és a szabad levegő hatása alá került szének igen eltérő állékonyságot mutatnak. Hazai lipofohumoid barnaszeneink például ilyen körülmények között rövidesen apróbb darabokra omolnak szét és pécsi kőszénünk hasonlóan viselkedik. Ez a jelenség részben a szén és a szabad levegő kölcsönhatásának, valamint a telepben bekövetkezett igény bevétel után maradt feszültségek és repedések, elsősorban azonban a szénösszetevők minőségének következménye. Mindezekben a hazai szénekben aránylag nagy a humoidhányad és jelentékeny a bányanedvesség, a száradás kapcsán humoidhányad erős gelsugorodása a darabokon kéregfeszültséget okoz, a kéreg bereped és lecserepesedik, az új felszínen a folyamat folytatódik. A darabok átlagos méretével párhuzamosan nedvességtartalmuk is csökkenik, a szétomlás fokozatosan lassul és jellemző szemcseméret megoszlás beálltával megszűnik. A gelyiz távozásával járó zsugorodás azonban nem csupán szétbomlást okoz, hanem az egyes szemcséket centripetális irányban fel is tartja a levegő, illetve az oxigén számára, így az oxidációt és ennek nyomában főleg vízképződést indít meg. A vízképződés általában a felszabadult szénvegyértékek összekapcsolódásával tehát kondenzációval /molekulanövekedéssel/, illetve polimerizációval jár, fokozza a zsugorodást és hőt termel. A szén szerves összetevőinek ez a hőtermelése egyrészt az oxidációval meginduló vegyi folyamatok reakcióhőjéből, másrészt a kapcsolatos térfogatváltozással járó felületi munkából ered. A melegfejlődés okozta hőmérséklet-növekedést a felszabadult hőmennyiség a melegedő rendszer hőkapacitása, hővezető - és sugárzó képessége, valamint a hőszabadulás sebessége határozza meg. A szóbanforgó reakciósebességet viszont a megindító oxigén parciális nyomása /gázfázisban/, katalizáló anyagok, szilárd fázis gázáteresztőképessége /feltártsága/ és a reakció színhelyén, /oxidálódó szilárd gázokban/ beálló hőmérséklet szabja meg. A felsorolt számos tényező összhatása igen sokféleképp alakulhat, de bizonyos szénekben olyan, hogy az erős helyi felmelegedés valószínűsége nagy. Az ilyen szén az öngyulladásra hajlamosak, jövesztésük és tárolásuk tüzesetek, por és gázrobbanások veszélyével jár. Mindezek a veszedelemek különösen a bekövetkezésük kiszámíthatatlan, szinte szeszélyes volta miatt



régóta foglalkoztatják a széntermészetrájk kutatóit. Sokáig inkább a szénben előforduló pirit és markazit, limonitizáló, avagy szulfatizáló mállásában keresték az öngyulladás indítékát. Szádeczky Kardoss Elemér szénpetrográfiai megfigyelések alapján a szerves szénösszetevők oxidációjának nagyobb szerepére következtetett 63./ és rámutat arra, hogy öngyulladásra hajlamos szénekben gyakran igen kevés a pirit, illetve markazit. De még olyan esetben is, amikor a pirit és markazit mennyisége számottevő, valószínűleg inkább a mállással járó duzzadás, tehát a szénrögök széttesztése, belszi-  
nük feltárása révén kedvez az öngyulásnak mint a mállás hőtermelésével.

Az  $\text{FeS}_2 + 4 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{aq.} \rightarrow [\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4]$  vízben oldva + + 350.330 cal egyenlet értelmében a pirit szulfatizáló mállásának maximális hőtermelése ugyan igen nagy, de a szomszédos szénnek a gyulás hőmérsékletéig való felhevítése révén okozhat öngyulást és ez nem valószínű mert a mállás lefolyása aránylag lassu és a málló pirit markazit szemcsék környezetének hőkapacitása nagy.

A beálló hőmérsékletet csak bizonyos feltevések alapján számíthatjuk ki, de mégis tanulságos a melegedés legkedvezőbb feltételei mellett elképzelhető hőmérséklet számbavétele. Ezért tételezzük fel, hogy a pirit-markazit szulfatizáló mállása pillanatszerűleg szolgáltatná a maximális hőmennyiséget és, hogy ez a meleg teljes egészében, vagyis sugárzási veszteség nélkül csakis a málladékot és a mállott szulfidokat eredetileg burkoló szénhéjat hevitené.

Ennek a melegebb gócnak a hőkapacitását a következő elgondolás alapján becsülhetjük meg. Tekintsük a mállásnak induló szulfidrögöt egyetlen  $\text{FeS}_2$  molekulának és gömbalakúnak. A rögöt burkoló szénhéj makromolekulákból áll, amelyek egyenként okvetlenül nagyobb méretűek, mint a mállásnak induló szulfidmolekula és egyenként több atomból is állnak, mint a képződött málladék; /mert az  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  összegének megfelelő málladék mindössze 34 atomból áll../ Neumann Kopp törvénye alapján az  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  rendszer "molmelege" 88 + 26 = 114 cal. Például a 47,85 % C, 3,40 % H, 14,41 % O, 0 98 % N, 16,47 % nedvesség, 16,89 % agyaghamu, 0,51 % éghető S-ből álló bremsbergi szén kerekített legkisebb "képlete"

$[0,8 \text{H}_7\text{O}_2 + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,14 \text{H}_4 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9]$ ; - tehát a tisztaszén "molmelege" Neumann Kopp törvénye alapján 38,5 cal, fajmelege 0,286 cal, illetve a hamuval és vízzel együtt a szén molmelege 82,6 fajmelege 0,4, e szerint a 35 atomos molekulára átszámítva a molmeleg 113,8, te-



hát kereken a málladékéval egyenlő. Az elgondoltak szerint a melegedő góc átmérője a mállásnak induló szulfidhidrogén háromszorosa, a góc köbtartalma pedig a szulfidhidrogének huszonhétszerese. Ennél fogva a melegedő góc hőkapacitása kereken legalább  $30.100 = 3000$  cal maximális hőmérséklete tehát hozzávetőleg  $350.330 : 300 = 120^\circ\text{C}$  lehetne és az okvetlen kevesebb a gyulladás hőmérsékleténél.

Lássuk ezután a szenesült anyag oxidációjával elképzelhető melegedést. Szádeczky Kardoss Elemér a huminoid szénösszetevők oxidációjára mutatott rá. Ezek fenoltermészete alapján például a hidrochinon oxidációját vehetjük alapul. A  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  szilárd +  $\frac{1}{2} \text{O}_2$  gáz --  $\text{H}_2\text{O}$  gáz +  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  szilárd + 20620 cal termokémiai egyenlet szerint a keletkezett Chinon maximalis melegedését kiszámíthatjuk, ha ismét pillanatszerű oxidációt tételezünk fel, sugárzási hővesztesség nélkül.

Neumann Kopp törvénye szerint a chinon molmelege 28 cal maximális hőmérséklete tehát  $20620 \text{ cal} / 28 = 736^\circ\text{C}$  lehetne és ez sokkal nagyobb a gyulladás hőmérsékleténél. A gyulladás hőmérsékletének elérése tehát ebben az esetben elképzelhető, különösen azért, mert a melegedő "góc" egyetlen huminoid molekula lehet és nincsen szükség arra, hogy a meleg felszabadulása helyéről átmenjen a környező anyagokba, mint az előbbi esetben a málló szulfidről annak szénhőjába.

Az első molekula öngyulása azért gyújtja meg könnyen a szomszéd molekulát, mert égése az öngyulást előidéző oxidációs folyamat hőtermelésének sokszorosát szolgáltatja. Az oxidálódó hidrochinon öngyulását előidéző chinonképződés fentidézett egyenlete szerint pl. molonként 20620 calt szolgáltat, viszont a chinon eléégése a  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 654800 \text{ cal} / p = \text{const} /$  egyenlet szerint az előbbi hőtermelés 30-szorosánál is többet.

A hidrochinon példája viszont jól megfelel az öngyulásra hajló brennbergi szén tekintetében is, mert az utóbbi "tiszt" szén" anyagának elemi összetétele a  $\text{C}_{3,99} \text{H}_{34} \text{O}_{103}$  arányt mutatja erre a három elemre, vagyis 6 szénatomra átszámítva kereken  $\text{C}_6\text{H}_{60}\text{O}_{1,4}$ , tehát vízképződéssel kapcsolatos oxidáció révén a  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  - / a chinon összetétele - / könnyen beállhat.

A hidrochinon számított fajmelege 0,296, mert fajmelege 0,358 cal, míg a brennbergi "tiszt" szén" számított fajmelege 0,286 tehát a számított értékek jól egyeznek.



A hidrochinont ugyan nem említjük az öngyúlásra hajlamos anyagok sorában, de rendszeren nem is tartják tömegben és még kevésbé lugos vízzel nyirkosítva. Ám a brennbergi szén feküje gneisz és ennek mállása a földpátokból alkálifémkarbonátot szolgáltat, tehát a széntelepbe lugos víz juthat, ez a fenoltermészetű szénösszetevőket oxidációra serkenti.

Az elmondottak valószínűsítik, hogy a szenek öngyúlása a szerves összetevők, leginkább huminoidok, vegyes gócokban gyorsuló oxidációjával kezdődik, és hogy az olajos szövet vatta, illetve szálas szerves halmazok öngyúlása szintén egyes gócokban, különösen a telítetlen zsírsavláncok oxidációja miatt következik be. A szenek feltárt és lugos vízzel nyirkosodott huminoidjainak, valamint a szerves szálas anyagán eloszlott telítetlen zsírsavészterek oxidációja a hőmérséklet emelkedést és ezzel az oxidáció és melegedés gyorsulását eredményezi, míg hamarosan gázfejlődésre és gyúlásra kerül a sor. Annál kevesebb oxigén kell a folyamat megindulásához, minél kisebb az indító góc és lefolyását az biztosítja, hogy a kezdeti melegedést okozó oxidálódó molekula égésre képes anyag, tehát csak önmagát kell a gyulás hőmérsékletéig fel-fűtenie, vagyis a meleg terjedelmével nem telik idő. Valószínűleg azért minden öngyulás egyetlen felszínen fekvő / levegőérte/ molekula láthatatlan pillanatszerű öngyulásával kezdődik és szomszédságának begyújtásával az indító pontból a gömbsugarak irányában folytatódva növekszik. Ideális esetben az így meggyult széndarab felületi pontból kiindulva legalább kezdetben és kis méretekig félgömbhorpadás alaku tüzfészek mélyülne. A gyuló felület pontjából finom sugarakban kilövelő gáz eredő pórusai közül hidrodinamikai szívó hatás biztosítja a levegő utánpótlását és a kifejlődő láng erős távolódó gáz áramában az égéstermékek elsodródhatnak. Így megtörténhetik, hogy különösen tárolt apró szén halmazának belsejében gyullad meg széndarabka felülete és a tüzfészek növekedéséhez szükséges levegő a gyulás helyét takaró szénrétegek keresztül szívódik be és a füstgázok ugyancsak a takarórétegen át fuvódnak ki. Kis mélységig a halmaz egyes rétegei között nyilván van csekély ellenállású /bizonyára kanyargós/ utvonal, mind a beszívás, mind a kifuvás számára. A növekedő többé-kevésbé gömbölyded tüzfészek végül belülről érinti halmaz felszínét és azontul nyílt tüzgödörként mélyül és bővül a halmazban, de kifejlődését a hamuképződés, esetleges salakosodás zavarhatja.



Szerencsére az öngyúlásra hajlamos shén inkább kivételes mint gyakori, de a shenek tárolása az öngyúlás néha szeszélyes veszélyétől eltekintve is sok bajjal jár és shéngazdálkodásunkat kezdettől fogva számottevően károsítja, a shenek romlása miatt is.

A tárolt shenek romlása többrendbeli. 64./

1./ fokozódik az apróshénhányad, 2./ csökkenik a lepárláskor kinyerhető kátránymennyiség és gáz fűtőértékszám, vagyis a gáztérfogat és az egységnyi gáztérfogat fűtőértékének szorzata, 3./ csökkenik az esetleges sülőképesség, vagyis a darabos koksz előállításának lehetősége. 4./ Csakis nagy bányanedvesség mellett növekedhetik száradás miatt a fűtőérték, de általában a tárolt shén fűtőértéke is csökkenik. Az apróshén hányad megsza-  
porodását a darabok egyetlen térfogatváltozásból származó repedések okozzák. A térfogatváltozások oka részben a kitermelt shén mentesülése a telepbeli irányított nyomás alól, részben hidrogél természetű shénösszetevők /elsősorban huminoidok/ száradásával járó zsugorodás és a huminoid, valamint lipoid shénösszetevők oxidációjával kapcsolatos /főleg kondenzációs reakciók okozta /molekulanövekedés, illetve a miatta bekövetkező zsugorodás. Némely shén esetében szulfidok /főleg markazit és pirit / mállása helyi duzzadást és szintén repedezést indít. A 2./ - 4./ alatt említett shénrombolást elsősorban oxidációs reakciók okozzák. Általában a gyakori hőmérsékletváltozás, csapadék okozta említett átnedvesedés, majd szikkadás, vagy fagyhatás és a tűző napfény erősen rombolják a sheneket. Ilyen "atmoszferilia" behatások alatt a shenek elég gyorsan és szí-  
nük halványodása közben apróshem morzsalékká mállanak el és "lassu égés" miatt észrevehető melegedés nélkül elhamvadnak. Az 1./-4./ alatt említett romlás, valamint a mállás annál rohamosabb, mennél kevésbbé shenesült shenet tárolunk. Ezért kőshenek tárolása általában könnyebb és kevesebb veszteséggel jár, mint a barnasheneké, vagy különösen a ligniteké. De még a pécsvidéki kőshenünk sem állékony.

Ányilvánvaló tehát, hogy a tárolt shén romlását a levegő szárító és oxidáló hatásának, továbbá a hőmérsékletváltozások és napbűtés kizárásával mérsékelhetjük, tehát tárolási célra legjobban légmentesen elzárt földalatti nyitkos íreg felel-ne meg. Ilyen tárolási lehetőség azonban csak kivételesen kínál-



kozik, mesterséges létesítése tulságosan költséges és gyakran elkerülhetetlen a felszíni tárolás. Az öngyulás veszélyének kizárására és romboló külhatások mérsékelésére egyaránt alkalmasnak látnak a víz alatti tárolás. Azonban a víz csak részlegesen véd az oxidációval szemben, fagy idején a széntár kiürítését megakadályozhatja, a szenet teljesen átnedvesíti, a porhanyadnak a kirakodással kapcsolatos kiszitálását megnehezíti és vízhatlánfalú és fenekű tároló térfogat mesterséges létesítésének szükségében még akkor is tulságosan költséges, ha víz bőven rendelkezésre áll. Tehát a víz alatt való tárolás is csak véletlenül kedvező körülmények között célszerű. Talán legáltalánosabban felfelé szélesedő szelvényű száraz árkokban  $\frac{1}{2}$  - 1 m vasta / és szárazság idején gyakran öntözött / porszéntakaró alatt volna a leggazdaságosabb a széntártárolás. Az így tárolt aknaszén porhanyada a portakaróval együtt kirakáskor egy szitálással el volna különíthető. A takarópor állandó szaporulata miatt mindig rendelkezésre állna, a tárolt szenet idegen anyaggal nem rondítaná és annál jobban védene, mennél finomabb szemű. Ilyen zömében többször használt finom takarópor a szabad levegőn /néhány hónap múlva/ már alig romlik tovább és rendszeren annyira oxidálódott, hogy az öngyulás veszélyét sem fokozhatja. Párhuzamos vízszintes tároló árkok a köztes vízszintes sík partsávok mentén mindkét oldalról végig megközelíthetők, tehát a be és kirakás könnyű és mindkét munkamozzanat tetszőleges mérvű gépesítése akadálytalan. 4 méter árokmélység és 6 méter ároktalp szélesség mellett a befogadóképesség már elég tetemes a tárolási magasság viszont még nem annyi, hogy az alulkerült darabok a pontnyomásos igénybevétel miatt törnének. Vizzel töltött árkokban a tárolási magasság az Archimedes törvénye szerint enyhült pontnyomás mellett akár háromszorosra volna ugyan növelhető, de nem valószínű, hogy ez egyébként előnyt jelentene. Minden széntártárolás közös fogyatkozása, hogy a telepbeli irányított nyomás helyett pontnyomásra veszi igénybe a telep erőmerezéből kiragadott és eredeti helyzetükhöz képest teljesen rendetlen halmazba került darabokat. Ez a rendetlenség és a darabok kölcsönös érintkezési pontján támadó nyomóerők kizárják a telep nyomás pótlását, mert a szén irányított nyomás alatt kialakult üledékszerkezetével ellenkeznek. További kárt okoz a jövesztés, a betárolás, kirakás és szállítás során elkerülhetetlen



sok ütközés és rázkódás. Valamennyi káros fizikai és kémiai igénybevétel eredménye, hogy a kitermelt shén átlagos darabmérete /szemcsenagysága/ hatásuk alatt egyre csökkenik. Kis szilárdságu szenek, például a középnmétországi barnaszének, ezért csak morzsalékhalmaz alakjában jöveszthetők. Sok tüzelőberendezésben, a shénmorzsalék alig égethető el, mert vastagabb rétegekben elrekeszti a kéményhuzatot és a rácsrészen át nagyrészt a hamuba hullik. Ezért elsősorban a háztartások számára sok apró szenet darabosítanak /briketteznek/, habár sokféle ipari tüzelésre és a lepárlásra az apróshén alkalmas, sőt portüzelésre csak gondos további érleléssel termelt finom pora felel meg.

Az apróshén darabosítása nem tartozik az ásványi kémia tárgykörébe, ezért itt csak a kapcsolatok megvilágítására szorítkozhatunk. Kötőanyag nélküli sajtolással annál nehezebben darabosítható shén, mennél inkább huminoid jelleges és mennél inkább szenesült. Elég nagy /ipari méretekben nem alkalmazható/ nyomás hatására a nyer, légszáraz, fásodott gyomnövényi aprólék is szilárd briketté heged, ellenben erősen szenesült huminoid apróshének ilyen módon csak akkor darabosíthatók, ha számottevő lipoid hányadot tartalmaznak. Ipari méretekben alkalmazható nyomással huminoid jelleges apróshénból rendszeren csak szurokszerű, vagy egyéb kötőanyag-pótlékkal készülhet megfelelően szilárd brikett. Bőséges lipoid tartalma elősegíti a kötőanyag nélküli ipari brikettezés sikerét is. Már előbb volt szó arról, hogy a lepárlás, illetve koksizálás szintén csak akkor szolgáltat darabos szilárd terméket az apróshénból, ha megfelelő mennyiségű lipoidhányadot tartalmaz, avagy ha hőhatásra olvadó és utóbb szenesedő kötőanyaggal keverve pároljuk le és a kokszkötést a lepárlás tárgyalásakor még részletesebben is értelmezni fogjuk.



A S Z É N S Z Á R I T Á S.

Humínoid-jellegű tözegek és kis mértékben szenesült szenek nyers, illetve bányanedves állapotban annyi vizet tartalmazhatnak, hogy szállításuk sem gazdaságos és eltűzelésre egyáltalában nem alkalmasak. A tözegszáritás sok kísérlet ellenére eddig csak a szabad levegőn, közönséges hőmérsékleten lehet gazdaságos. Bármely módon igyekeztek is bolterjesebb tözegszáritásra, /a víz egy részének kisajtolása, kataforéi, vagy meleg gáz, illetve levegőáram révén való elkülönítésével/ az eredmény a műveletek költségét sohasem térítette meg. Ellenben a lignitek 55 %-nál ritkán nagyobb nedvessége már gazdaságosan apasztható és itt inkább a darabosság megőrzése okozott nehézséget, mert az erős gélzsugorodás miatt a száradó darabok teljesen elaprózódtak. Fleissner találmánya szerint 65% az autoklavban legalább 15 atmoszférás telített vízgőz jelenlétében az ilyen lignitek színezése közben kb. 15 %-os nedvességtartalomig vikteleníthetők a darabok aprózódás nélkül, mert a zsugorodás kéreg és bélállományukban egyidejűleg bekövetkezik, tehát befeszültségek nem támadnak. 15 atmoszférás telített vízgőz kb. 200 °C hőmérséklet mellett /Pontosan 197 °C/ tart egyensúlyt a cseppfolyós vízzel és ilyen állapothatározó mellett már kondenzációs folyamatok is indulnak a szén szerves anyagában, tehát molekulánövekedés közben fokozódik a zsugorodás és a gélvíz kiszorulása meggyorsul. Várpalotai lignitünk "ahidrálás"-ára ez a módszer jelentékeny ipari méretben kitűnően beválik. Ha pl. a bányanedves lignit 55 % vizet tartalmazott és az ahydrált maradék nedvességtartalma 15 %, akkor az eredeti nedvesség 85,5 % a szorul ki a darabosság megtartása mellett, tehát az eredmény igen számottevő. De még fokozza az eredmény értékét, hogy az ahydrált maradék ezentúl levegőn már nem omlik szét, hanem továbbra is darabos marad.

Ha valamely okból, például lejárás céljára kívánatos az eredetileg pl. 15 % bányanedvességet tartalmazó barnaszén száritása és az aprózódás megakadályozása nem szükséges, akkor meleg gázárammal könnyen célt érhetünk. Legcélszerűbb a meleg füstgáz áram használata, de ez csak egyenáramban történhetik, mert a hőgazdaság szempontjából kedvezőbb ellenáram esetében



a legmelegebb füstgáz a már erősen kiszáradt szenet könnyen begyújtja. Egyenáram mellett a legmelegebb füstgáz a nedves szenet éri és a párolgási hő leadása közben hűl anélkül, hogy a szenet gyulladásig hevitené. Sajnos így a füstgáz érezhető melege csak annyira vehető igénybe, hogy a kimenő vízpáras füstgáz hőmérséklete a harmatpontnál nagyobb, különben a szén nedvességtartalma állandóan a szárítás útjának vége és eleje között forogna. Folytonos üzem érdekében a szárítást lejtősen elhelyezett tengely körül forgó egyenes csőben végezzük, amelynek magasabb végébe adagoljuk, mind a szárítandó szenet, mind a meleg füstgázt. Az aránylag lassan forgó csőben a szén és füstgáz azonos irányban/ tehát "egyenáramban" a mélyebben fekvő csővég felé halad és ezen át távozik.

Ellenáramban szárad a generátorban táplált nyers szén, mert a **felszálló** meleg generátorgázzal szemben lefelé mozog, de itt a meleg gáz redukáló természetével nem fenyeget a korai begyulladás, és ha a generátor akna gázító szintje közelében utóbb meggyullad, akkor ez az üzem céljának is megfelel. Mégsem használhatjuk a generátort szárításra, mert száradt szenet mindig belepi a kátrány.

Hőgazdasági szempontból az egyenáramos füstgáz használatánál nem volna kedvezőbb a kb. 300 °C-ra hűtött, vagyis kátránymentesített generátorgáz ellenáramos alkalmazása a fent jellemzett forgó csőben, mert a szárítógáz áram érezhető melege mindkét esetben csak kb. 100 °C alsó hőmérséklet határáig vehető igénybe, viszont egyenáramban 300 °C hőmérséklettel a füstgázt is bevezethetjük.

Közvetett fűtéssel például a forgócső falán át talán kívülről közölt meleggel sem kedvezőbb a szárítás hőmérlege, mert az öblítő gáz - vagy gázáram okvetlenül szükséges, és ha kisebb mennyisége mellett kevesebb is a hasznávetelen érezhető meleg, az itt elért megtakarítást a külső fűtés kéményvesztése általában túlhaladja. A kimutatott kapcsolatok számszerű igazolása tisztán a hőtechnika tárgykörébe tartozik, tehát keretünkön kívül esik.



## A szénextrakció ipari alkalmazása.

Amíg a szén nedvességét szárításkor a víz párolgása elég élesen elkülöníti a többi szénösszetevőtől, addig az extrakció során oldási folyamatok meglehetősen tökéletlenül különítik el a szén egyes szerves összetevőit egymástól. - Már egy megelőző fejezetből ismeretes az extrakciós elválasztások fogyatékos-sága és a kapott termékek keverék volta. Tekintettel a szerves oldószerek tetemes egységárára és az extrakciós művelet elkerülhetetlen oldószerveszteségeire könnyen belátható, hogy az ilyen művelet csak értékes termék kellő mennyiségének kinyerése esetében lehet gazdaságos. Például hosszú üzemi tapasztalás tanulsága szerint a szén legalább 20 %-nyi kivonható víztartalma mellett a "montanviasz" extrakció versenyképes. De aránylag kevés ilyen szén akad. Kivételes szénfajtákból tulfeszített anyag-gazdálkodás idején szolgáltatott ugyan hosszuláncoz zsírsavakban dúsz "A" és "C" bitument is, amely szappanpótlékok gyártására bevált, -például egyes közép-német barnaszénfélésegek a közelmúlt háborúk zsírinségében, de ezek az iparok a szélsőséges anyaghiány szüntével versenyképtelenek. - Mégkevésbé segíthet koksizálásra alkalmas kivenatok termelése a koksizoló iparon, míg sülő szén rendelkezésre állnak. Ennél fogva az extrakciónál egyelőre csak kivételesen bitumenduszénekkel folyik ipari méretekben, montanviz és gyanta termelése céljából. Általános ipari szerephez inkább a laboratóriumi extrakció kísérletek kaposán, sűrűbb kátrányfrakciókban észlelt széndiszperzió jutott: elsősorban a szeneket hidrogénező ipar, mert megkönnyíti a Bergiuselv-folytonos üzemű és kénálló katalizátorok bevetésével javított módját. De még ezek a később tárgyalandó vívmányok is főleg ásványolajhiánnyal terhelt háborús gazdaság idején váltak be és a természetes ásványolajok békés forgalmakor sokat veszítettek gyakorlati jelentőségükből.



## V. Az ásványszénnek lebomlása növelt hőmérsékleten.

### Alapfogalmak és ipartörténeti vázlat.

A történet előtti idők embere sok fát elszenesített a kezdetleges vaskohászat céljaira, és a falepárlás a mai napig fontos ipar maradt, noha már csak egészen különleges körülmények között állhat a vaskohászat szolgálatára. De a fa elszenesítésének ősi módja: a száraz lepárlás a szénkokszolásnak is alapja lett, sőt az első kokszolók a falepárlás évezredes bogsa-üzemét aprólékosan utánózták. A XVIII. században kezdték meg nagyobb mértékben a középeurópai ásványszénkincs hasznosítását és igen jellemző, hogy a selmeci bányászati főiskola első kémia-tanára Jacquin-Miklós báró, már 1763-ban kísérletezett egy véleményezés végett eléje terjesztett szénlepárló eljárással. 1792-ben Angliában Murdoch ötlete nyomán új irányban indult fejlődésnek a szénlepárlás, mert ez a feltaláló a lepárlási gázt világítási célra alkalmazta. Már 1803-ban gázvilágító berendezést szerelt fel James Watt gépgyárában és ezért egy darabig a szén-gázgyár a kokszra, a kokszoló viszont a gázra ügyet sem vetett. Siettette a fejlődést az akkor egész középeurópában beállt fa és világításra alkalmas zsiradékok hiánya. Az új nagyhatalmak lázas iparosodása növelte a településeket, a háztartási meg az üzemi tüzelő és világító olaj-fogyasztást és ijesztően ritkította az erdőket, valamint a világításra alkalmas zsiradékot szolgáltató bálnák-állományát. A nyomasztó fa és zsiradékhiány hamarosan a két szénlepárlási eljárásra is ráterelte a közfigyelmet és a kisvárosi gázgyárak kokszra a háztartások keresett tüzelője, a kokszoló pedig a környező terület gázellátója lett. Riebecknek a szegény sorban tengődő bányamunkásnak sokszoros milliómosig elvezető-tüneményes pályafutását biztosította a közép-német piropisszitek-párlása, amely Németországnak világításra alkalmas "Solar" olajat és gyertya-paraffint oly mennyiségben szolgáltatott, hogy különösen az utóbbi bőséges kivitelt is engedett. Az ásványolaj piacon hamarosan megjelent és uralomra jutott ugyan a pennsylvaniai petróleum, de ezek a történeti tények világosan mutatják, hogy az 1920-as években mennyire régi vívmány



volt már a szénnek akkor merében ujnak látszó "cseppfolyósítása", helyesebben az olajok előállítására ásványszénből. Elsősorban ezek a loo-esztendővel ezelőtt elért ipari sikerek büszkítettek világszerte az ásványszén-kémiajának tervszerű kutatására. A gyakorlat tapasztalása hamarosan néhány határhőmérsékletet rögzített és az ásványszén lepárlást mintegy szakaszokra tagolta. Közöséges hőmérséklettől:

105 °C - ig	emelkedő hőmérsékletig	száritásnak
350 °C - ig	"	" bertinálásnak
550 °C - ig	"	" párlásnak /Schwelung/
1000 °C - ig és ezen túl		kokszolásnak mondjuk

a szén száraz lepárlását. Amíg a száritás csak folyékony terméket /vizet/ szolgáltat, a szilárd szénmaradvány mellett, addig a bertinálás révén még gázt, a lepárlással és kokszolással pedig ezeken felül második folyékony terméként kátrányt is kapunk. 105 °C-ig gyakorlati mértékben csakis víz távozik a szénből, 175 °C-tól kezdve vízzel együtt növekedő hőmérséklet mellett egyre több  $H_2S$  és  $CO_2$  szabadul és kb. 350 °C-ig hevült szénmaradvány annál nagyobb változást mutat, mennél kevésbé szenesült a nyers szén. Az így kapott szilárd terméket "bertinált" szénnek, a 350 °C-ig való lepárlást "bertinálásnak" mondjuk és egy ideig sokat vártak tőle a szénminőség javítása szempontjából. De számottevő szerephez a bertinálás mégsem jutott, mert minél előbbre vitte a barna szenet a szenesülés útján, annál kevesebb és annál apróbb szemű szilárd terméket szolgáltatott belőle, egyéb hasznos melléktermék nem maradt, tehát a művelet költsége nem térült meg. Riebeck imént említett lepárló üzeme már régebben megmutatta az 550 °C-ig folytatott hevítés hasznosabb voltát, mert 350 °C-tól 550 °C-ig terjedő hevítési szakaszban további  $H_2S$ ,  $CO_2$  és víz és nagy fűtőértékű szénhidrogéngázok mellett ammónia, piridin és maximális kátránymennyiség szabadul fel.

Különösen a nagy kátrányhozam, illetve belőle szakaszos destillációval kapott ásványolajok és szilárd paraffin kezdetben egészen elterelték a figyelmet a szilárd szénmaradványról, a



"félkokszt"-ról meg a többi termékéről. Utóbb is főleg a félkoksztal foglalkoztak, amióta Riebeck lepárló üzeme a legjobban jövedelmező középnevet piropissziteket elfogyasztotta és más középnevet barnaszénféleségek a lepárlásra kevésbé váltak be. Hasonlóan és egyidejűleg fejlődött a valamivel korábban indult skóciai olajpala és szapropelit /Boghead és Shale-szenek/ párllása, azzal a különbséggel, hogy itt a szilárd párllási maradvány nagy hamutartalma miatt igen csekély értékű, míg a középnevet barnaszének párllási koksztának /"Grude"-jének/ fűtőértéke gyakran 6000-7000 kal/kg. között jár és a nyers shén fűtőértékének zömét képviseli. Különleges házi tüzelőberendezéseket, /konyhatűzhelyeket, és kályhákat/ szerkesztettek a középnevet barnaszén-párllási koksztának elégetésére. Rács helyett nyílás nélküli vas lapon tüzelik el az aprószemű félkoksztot, az égéshez szükséges levegőt a lapot körülzáró alacsony vas tüzhely oldalajtóin át bocsájtjuk be.

A párllás gyakorlati célkitűzése többször változott, mert kezdetben a kátrány, illetve a belőle nyert olajok és a paraffin biztosították a művelet gazdaságosságát, de az ásványolajbányázat termékei hamarosan uralomra jutottak a piacon. Riebeck üzemét ekkor hatalmas áramfejlesztő teleppel bővítette és a párllás hosszú ideig csak tengődött. 1914-18 között a háborus ásványolaj hiány újra fellendítette a shénpárllást, de ugyanakkor Bergius módszerével a párllásnál nagyobb olajkihozatokat értek el és a háboru után ismét hanyatlott mindkét művelet jelentősége. Az 1918-1939-ig terjedő háborus készülődés az ásványolaj kínoset nélküldző államokat egyaránt olajkutatásra és mesterséges ásványolaj termelésre ösztönözte. Fischer és Tropeschnek sikerült a Sabatier-Senderens féle metántermelés példája alajján mindenféle alifás shénhidrogént shénmonoxid és hidrogén kölcsönhatása révén előállitania és a Bergius elve a kénálló katalizátorok bevezetése révén sokkal nagyobb hatásokra és változatos alkalmazhatóságra tett szert, tehát a párllás jelentősége egyre hanyatlott. Különösen az erősen huminoid kátrányok bőséges fenoltartalma 1930-ig alig volt értékesíthető. Váratlanul azonban a fenolplaszt műanyagok fellendülő



ipara erős fenolszükségletet támasztott, másrészt egyre jobban terjedt az aromás-szénhidrogének termelése kátrányfenolokból - Fischer redukciós eljárása szerint. Ma tehát a fenoldus kátrányt-szolgáltató szenek párlása ismét időszerű. Amíg a párlási kátránytermékeinek a viszonylagos értéke a vázolt módon ingadozott, addig gázalaku, vizes és szilárd termékei /félkokszja/ mindig csekély értéket képviselt.

Sokkal egyöntetűbb a kokszolóipar fejlődése, mert kezdettől fogva állandóan növekszik a terjedelme és jelentősége, valamint minden termékének az értéke. A kőszének hevítéskor általában kevesebb illó terméket szolgáltatnak, mint a barnaszének, ezért  $550^{\circ}\text{C}$ -ig való párlásukkal csak az 1914-18. évi háborús anyaginség beálltával foglalkoztak behatóbban, de mindeddig a kőszénpárlás gazdasági jelentősége sokkal kisebb, mint a barnaszén párlásé, sőt valószínűleg ezentúl is kisebb marad annál.

#### A párlás elméleti tanulságai.

Szinte minden iparfejlődés beható elméleti kutatás indítéka és a szénpárlás nyomán is igen részletes laboratoriumi kutatómunka kezdődött. A fél századot felölelő idevágó vizsgálatok folyamán a  $350^{\circ}\text{C}$  -  $550^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő  $200^{\circ}$ -os hőmérséklet közben a melegítés következményeit szinte fokanként megfigyelték, nemcsak mindenféle ásványszénen, hanem azok különválasztott huminoid és lipoid összetevőin és egyéb petrográfiai alkatrészein, -közönséges, fokozott és csökkentett nyomás, öblítőz gáz alkalmazása mellett és a nélkül egyaránt. Szinte beláthatatlan adattömeg gyűlt össze és már nem várhatunk idevágó újszerű eredményeket. A részlettapasztalatok összegezése igen értékes és általánosan érvényes megállapításokat eredményezett és talán célszerű, ha elsősorban főleg ezekkel foglalkozunk.

Mindazok a szénvegyületek, amelyek az ásványszének szerves anyagát alkotják, a kezdődő vörös izzás hőmérsékletéig hevítve bomlanak, sőt nagy részüknek bomlása már  $350^{\circ}\text{C}$ -on túl megindul. Ugyanígy viselkednek általában az összes bonyolultabb "szerves" vegyületek. A bomlás oka a molekulák mozgási energiájának a hőmérséklet növekedésének megfelelő gyarapodása és a molekulák egyre hevesebb ütközése, illetve megrázkódása. Ilyen



bomlások a hőhatás okozta disszociáció fogalmkörébe tartoznak, de a világirodalom a szerves vegyületekét külön néven "Krakk"-folyamatoknak is mondja / az angol cracke = széthasítani ige jelentése alapján./ Természetesen a szerves vegyület fogalmának elmosódott volta miatt ez a fogalom sem szabatos. Ha a szerves vegyületek alatt általában a szénvegyületeket értjük, akkor pl. a növekedő hőmérséklettel egyre haladó  $\text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + \text{O}_2$  folyamat is "krakkolódás" noha az egészen szokatlan megjelölés. Inkább csak a bonyolódottabb /hidrogént, oxigént, vagy még egyéb elemeket is tartalmazó/-szerves vegyületek hőhatásra bekövetkező bomlását szoktuk "krakkolódás"-nak mondani.

Másrészt a krakk folyamatoknak igen jellemző vonása, hogy a bomló vegyületből hőfogyasztás közben egyidejűleg az eredeténél kisebb és nagyobb molekulasúlyú bomlásterméket szolgáltat: a kisebb molekulasúlyúak a bontást okozó hőmérsékleten a gázfázisba kerülnek, a nagyobb molekulasúlyúak a szilárd széndús fázisban a "koks"-ban maradnak. Nyilvánvalóan a széndús szilárd fázis keletkezése a carbónium ama alapvető tulajdonságának következménye, hogy szomszédos szénatomok felszabaduló vegyértékei összekapcsolódnak. Az  $550^\circ\text{C}$ -ig gázfázisba jutó bomlástermékek: elemi hidrogén, szénhidrogének, fenolok  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , piridinek,  $\text{H}_2\text{S}$ , tiofenek. A krakkszénhidrogének általában telítetlenebbek, vagy legfeljebb annyira telítettek, mint a krakkolódott szerves anyavegyületek. A kokszot felépítő makromolekulás vegyületek máig ismeretlenek. Általában a szilárd és a gázfázist felépítő vegyületekben valamennyi elem előfordul, amely ásványszének szerves anyagának felépítésében résztvett, de mennyiség arányuk a krakkhőmérséklet függvényében úgy változik, hogy a szilárd fázisban a  $\frac{1}{4}$ -os karbóniumtartalom, a gázfázisban viszont az elemi hidrogéngáz parciális nyomása növekedő krakkhőmérséklettel egyre növekszik. Ez a függvénykapcsolat nemcsak  $550^\circ\text{C}$ -ig, hanem tovább növekedő lepárlási hőmérséklet mellett is fennáll. További kapcsolat van a nyomás és a krakktermékek között, amennyiben a gázfázis nyomásának, /illetve összetevői parciális nyomásának/ növelése a szilárd, /illetve folyékony/ fázis tömegét a gázfázis rovására növeli, nyomáscsökkentés megfordítva a gázfázis tömegét a szilárd fázis rovására növeli. A reakcióban részt nem vevő öblítőgáz használata nyomáscsökkentésnek felel meg. Ha az öblítő-



gáz a reakciókban részt vesz, akkor alkalmazásának hatása bonyolultabb, de végeredményben szintén a gázfázis tömegét növeli.

Igen szoros a kapcsolat az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig illó krakktermékek minősége és a szén jellege között. A kapott párlási gáz  $\text{H}_2\text{S}$  tartalma és a szén szervesen kötött kén tartalmával párhuzamosan fokozódik,  $\text{CO}_2$  tartalma viszont annál több, mennél kisebb a szén szenesülési foka. Tüzegek és fiatal barnaszének  $550^{\circ}\text{C}$ -ig nyert lepárlási gázában a  $\text{CO}_2$  térfogat  $\frac{1}{4}$ -ig emelkedhetik. Már tudjuk, hogy a szén kén tartalma a telep feüközetének minőségével kapcsolatos, gyakran számottevő részében szervesetlen eredetű és sajátos kerülő úton szinkén állapotban keresztül jut el a szén szerves anyagába. Krakkfolyamatok során a szénhez kötött kén egy része ugyancsak szénhez kötött hidrogénnel egyesülve  $\text{H}_2\text{S}$  alakban, másik része kátrányösszetevők alkatrészeként illanik, de mindig számottevő része a koksban is marad.

A lepárlási gáz  $\text{CO}_2$  tartalmának zöme karboxil gyökökből származik és mennyisége ezért kapcsolatos a szenesülés fokával, mert mind a ligninből származó huminsavak, mind a zsir-, viasz- és gyantasavak a szenesülés folyamán fokozatosan elvesztik karboxil gyöküket. Nyilvánvaló tehát, hogy előrehaladt szenesülés esetében a szén szerves anyagából csak a megmaradt karboxilnak megfelelő  $\text{CO}_2$  hasadhat le.  $550^{\circ}\text{C}$ -ig a szénből lehasadó  $\text{CO}$  legalább részlegesen keton, illetve chinon szerkezetű vegyületek krakkterméke, de nagyobb hőmérsékleten a vízgőz elemi szénből és szénhidrogénekből egyre több  $\text{CO}$ -t szolgáltat:

$$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \text{ vagy pl. } \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2.$$

Már ezek a példák is mutatják, hogy a krakktermékek összetételét "másodlagos" folyamatok könnyen módosíthatják. Ez figyelmet érdemel a szénpárlás gáztermékében talált  $\text{CO}_2$  - mennyiség megítélésénél is, mert a  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  folyamat már  $450^{\circ}\text{C}$ -on és felületi katalizátor (pl. félkoks) jelenlétében elég gyors. Mde  $350^{\circ}\text{C}$ -ig a szén szerves anyagának karboxiljai lebomlanak, viszont akkor a  $\text{CO}$  és vízgáz kölcsönhatása még igen lassú. Tehát különösen a  $350^{\circ}\text{C}$ -ig lehasadó gáz jelentékeny  $\text{CO}_2$  tartalma fejezi ki a szén számottevő karboxil tartalmát és egyúttal gyengén szenesült voltát. Hidrogéngáz legkönnyebben hidrociklusos szénhidrogének, de általában hidrogént tartalmazó szénvegyületek krakkolódása révén keletkezhettek számottevő mennyiségben, azonban csak



350 °C-nál nagyobb hőmérsékleten, viszont ilyen körülmények között másodlagos folyamatok, főleg a vizgőz imént említett reakciói is szolgáltathatnak hidrogént. Szénhidrogének, továbbá azok oxi és tioszarmazékai különösen 350 és 550 °C között bőven illannak a krakkfolyamatok nyomában és bebizonyult, hogy az 550 °C-ig lepárolt kátrány mennyileges összetétele világosan kifejezi a lepárolt szén huminoid és lipoid eredetű összetevőinek viszonylagos mennyiségét.

Tudjuk, hogy a "lipoid" szénösszetevők alifás, hosszuláncos zsírsavak, avagy hidrociklusos szerkezetű gyanták származékai amelyek krakkolása 350 ° és 550 °C közötti hőmérsékleten első bomlástermékként szükségkép szénhidrogéneket szolgáltat: a zsirkósavaké alifás, a gyantáké hidrociklusos szénhidrogéntermékeket. Másrészt tudjuk, hogy a huminoid szénösszetevők elsősorban ligninből származnak, és a lignin aromás szerkezetét mindig megtartják. Nem meglepő tehát, hogy krakktermékei 350 és 550 °C közötti hőmérsékleten az eléggé hőálló aromás szerkezetét és fenol jellegeit továbbra is mutatják. Ennél fogva az 550 °C-ig kinyert párlási kátrány főleg telítetlen és kevesebb telített alifás szénhidrogénjei / és azok hidroxil, karboxil, keton és savanhidrid származékai / az ásványszén zsír és viaszeredetű összetevőiből hasadnak le, míg az aromás szénhidrogének és azok hidroxil származékai az ásványszén huminoid összetevőinek krakktermékei. Már az 550 °C-ig kinyert kátrány sűrűsége mutatja a lipoid és huminoid krakktermékek mennyiségarányát, mert a tiszta lipoid kátrányé  $[0,8 \pm 0,05] \text{ g/cm}^3$ , a tiszta huminoid kátrányé viszont  $[1 \pm 0,05] \text{ g/cm}^3$ . Ha azonban az ásványszén lepárláskor illó termékei 550 °C-on túl például a kokszolás határhőmérsékletéig hevülnek, akkor a gázfázisban megindulnak, majd a növekedő hőmérséklet és hevülési időtartam mérvében egyre jobban érvényesülnek a már említett másodlagos reakciók és a kinyert kátrány mennyiségét a gázkihozat javára apasztva a kátrány minőleges összetételét megváltoztatják. Tehát csakis az 550 °C-ig kinyert párlási kátrány összetétele adhat felvilágosítást az ásványszénbeli lipoid és huminoid összetevők mennyiségarányáról. Tulhevités következtében minden párlási kátrány aromás alapjellegét ölt, vagyis az aromatizálódás miatt eredeti jellege teljesen elveszik. Ezért mondjuk a párlási kátrányt

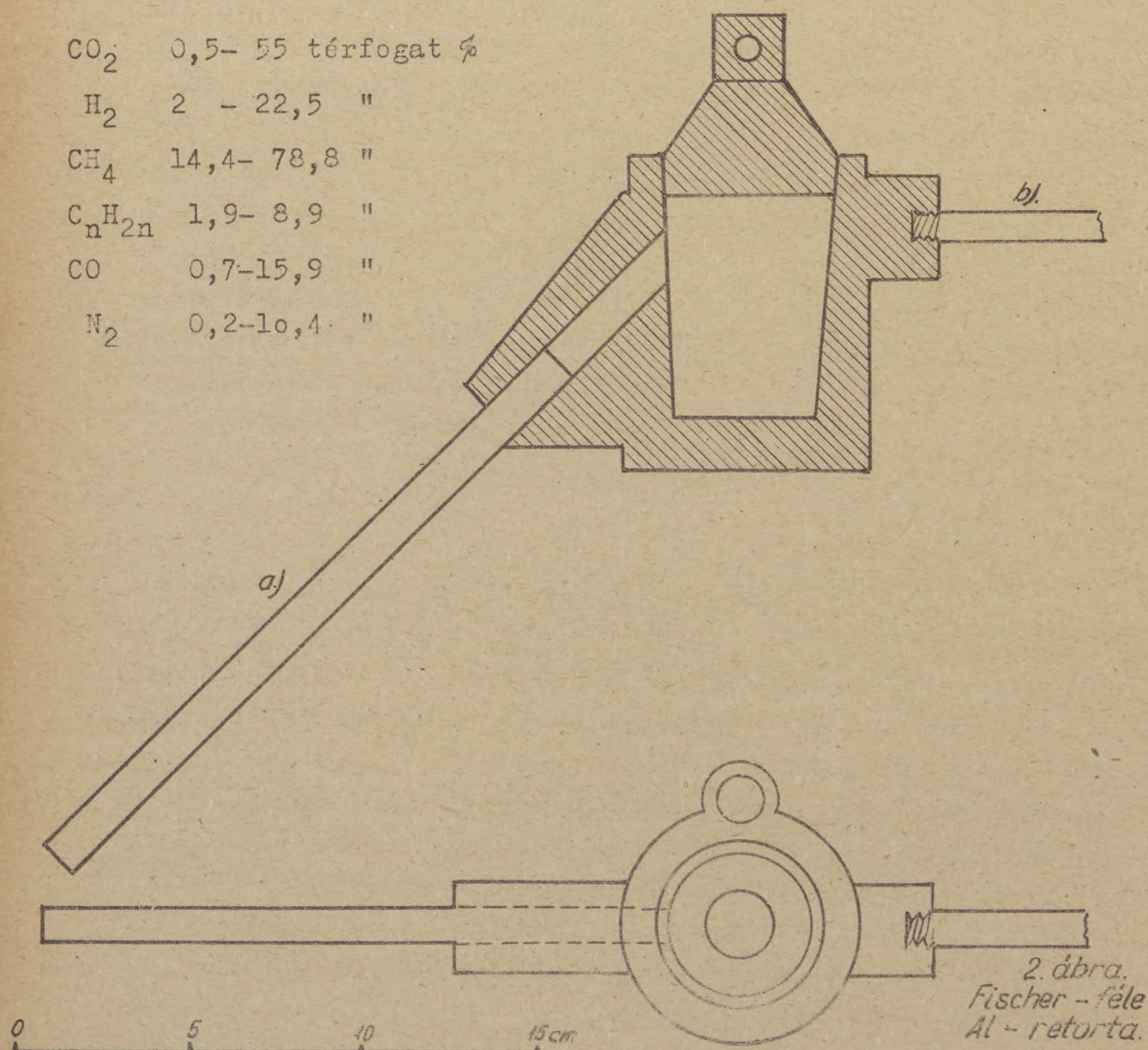


"elsődleges"nek /helytelenül "ős" kátránynak/, a kokszolási kátrányt viszont "másodlagos"-nak. Ipari lepárlás esetében ugyanaz a szén  $550^{\circ}\text{C}$ -ig legalább kétszer annyi párlási kátrányt szolgáltat, mint  $1000^{\circ}\text{C}$ -ig való kokszoláskor és a kokszolási kátrány sűrűsége  $[1,15 \pm 0,05] \text{ g/cm}^3$ .

#### Egyértelmű lepárlási eredmények megállapítása.

Már láttuk, hogy a szenesülés fokát az ásványszénből  $350^{\circ}\text{C}$ -ig lehasadó gáz  $\text{CO}_2$  mennyisége mutatja meg legvilágosabban, de eléggé mutatja az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig illó termékekből hűtésekor "párlási gáz"  $\text{CO}_2$  tartalma is. Az utóbbi évszázad adatai szerint/66./ az ásványszénből  $550^{\circ}\text{C}$ -ig lepárolt gáz összetétele a következő határértékek közt változik.

$\text{CO}_2$	0,5- 55	térfogat %
$\text{H}_2$	2 - 22,5	"
$\text{CH}_4$	14,4- 78,8	"
$\text{C}_n\text{H}_{2n}$	1,9- 8,9	"
$\text{CO}$	0,7-15,9	"
$\text{N}_2$	0,2-10,4	"





Másrészt láttuk, hogy valamely szén huminoid és lipoid összetevőinek mennyiségarányát az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig illanó termékeiből lecsapott "párlási kátrány" árulja el. Tehát egyértelmű kísérleti eredmények érdekében a lepárlást úgy kell elvégeznünk, hogy egyrészt minden ásványszemcse egész tömegében elérje a kívánt hőmérséklet határt és másrészt a lebomlás termékei túl sem hevülhessenek. Retortában ezek a feltételek csakis igen lassu fűtés és kicsi méretek mellett valósulhatnak meg, mert a retorta szemesítés tartalma rossz hővezető  $550^{\circ}\text{C}$ -ig bevált a Fischer és Schrader féle/67./ alumíniumtömb-retorta, mert vastag hegyes fém fala kitűnően vezeti a hőt, és a fal függőleges furatába mélyen besüllyesztett hőmérő annál hitelesebben mutatja a hevített szemesítés anyagnak és bomlástermékeinek hőmérsékletét, mennél lassabb a hőközlés. Mód van arra is, hogy a fal másik furatán keresztül bevezetett gázt, vagy vizgőzt ott a kísérleti hőmérsékletre hevítve öblítőgázként alkalmazzuk. Nagy előnye az alumínium használatának, hogy kénnel  $550^{\circ}\text{C}$ -ig nem vegyül, viszont az alumínium olvadáspontja  $658^{\circ}\text{C}$ , tehát kokszoló retorta készítésére alkalmatlan. Ezért Dolch M. ötvöztött acélból készült laboratóriumi retortát használt/68./ az  $1000^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő kokszolás céljára. Ilyen eszközben lassu fűtés mellett egy kísérletben  $550^{\circ}\text{C}$ -ig a párlást, majd folytatólag a kokszolást is elvégezhetjük, ha az  $550^{\circ}\text{C}$  elérével szedőt váltunk és az  $1000^{\circ}\text{C}$ -ig fejlődő gázt is külön fogjuk fel, mert az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig illanó termékek a velük mindenkor közel azonos hőmérsékletű retorta falán sem hevülhetnek túl. Kátrány  $550^{\circ}\text{C}$ -on túl nem gyűlik már a második szedőben, ha a félkoksz rögök belsejükben is elérték ezt a hőmérsékletet, viz is csak kevés, az  $550$  és  $1000^{\circ}\text{C}$  között szabaduló gáz legnagyobb része  $\text{H}_2$ , mellette  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NH}_3$  és  $\text{N}_2$  fordulnak elő benne. Tehát ilyen kísérlet alapján az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig külön gyűjtött kátrány "elsődleges kátrány" és megmutatja a huminoid és lipoid szénösszetevők mennyiségarányát, az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig külön gyűjtött gáz viszont "elsődleges gáz", amely  $\text{CO}_2$  tartalmával a szenesülés fokát fejezi ki.



Teljesen más eredményt kapnánk, ha az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig illanó termékeket, valamint az  $1000^{\circ}\text{C}$ -ig illanókat is koksztmaradékkal kölcsönhatásban egy atmoszféra-össznyomás-mellett az egyensúly beálltáig  $1000^{\circ}\text{C}$ -on együtt tartanók. Ilyen kísérletet sohasem végeztek, de a nyers szén összetétele alapján hozzávetőleg kiszámíthatjuk a heterogén egyensúlyban várható két fázis tömegét és összetételét. Mincs célja itt a számítás elvégzésének, nem tartozik szorosan tárgyunkhoz, de leszögezhetjük, hogy általában a szilárd kokszfázis mellett főleg  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  volna a gázfázisban, kátrány és víz nem maradna, mert másodlagos folyamatokban a víz és kátrányösszetevők lebomlanának.

Az ipari kokszolás eredménye Doloh retortában végzett lassu kokszolás és az imént körvonalazott heterogén egyensúly két véglete közé esik és egyikkel sem lehet azonos, mert nagyobb méretek mellett a retorta, vagy kokszoló kamra fala már  $1000^{\circ}\text{C}$ -nál melegebb, amikor a benne hevülő széntömeg jelentékeny hányadának hőmérséklete még a  $350^{\circ}\text{C}$ -t sem érte el. Szükségképpen tulhevílnék a párlási hőmérséklet határok között illanó termékek, de általában nincsen idő a falhőmérsékletnek megfelelő egyensúly beállítására, mert az utóbb szabadduló termékek az előbb felszabadultakat hamarosan kiszorítják a lepárlótérből.

Hozzávetőleg becsülhetjük a tulhevülés időtartamát, mert a kokszolótér  $1\text{ m}^3$ -ében kb. 1 t. az ásványszén és ebből 24 órás kokszolási idő alatt kb.  $350$  normál  $\text{m}^3$  a kokszt szén gázterméke. A víz és kátránygőz normál térfogata ilyen szén esetében kb  $7-10\text{ m}^3$  volna, tehát a kokszoló kamra minden  $\text{m}^3$ -ében napenként  $1000^{\circ}\text{C}$ -on  $360 \cdot \frac{1273}{273} = 1600\text{ m}^3$ , azaz másodpercenként  $\frac{1}{54}\text{ m}^3$  gáz áramlik ki, vagyis a "gázfónt" kitolódásának sebessége  $\frac{1}{54} = 0,018\text{ m/sec}$ . Viszont a kamrában a térfogat az össztérfogatnak csak egy része, tehát ott az áramlási sebesség jóval nagyobb, talán a kiszámított érték 2-3-szorosa, vagyis  $4-6\text{ cm/sec}$ .  $12\text{ m}$ . hosszú kamrában a közepes út  $6\text{ m}$ , így átlag kb. csak 1 perc a tulhevülés tartama. Ezért a kokszolásnak mindig van kátrány és vizes terméke és a kokszolási gáz összetétele sokkal bonyolultabb, mint az előbb említett egyensúlyi gázé. A fő összetevők meglehetősen közben ingadozó mennyiségének kének középértékei:  $50\%$  térfogat  $\text{H}_2$ ,  $30\%$   $\text{CH}_4$ ,  $10\%$   $\text{CO}$  és összesen kb.  $10\%$  erejéig még nagyobb molekulasúlyu szénhidrogének /pl.  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ / továbbá  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,



$\text{CS}_2$ , tiofen,  $\text{NH}_2$  és  $\text{N}_2$  mindig előfordulnak. A kokszolási kátrány mennyisége a nyers szénre vonatkoztatva legfeljebb 5%, -minőleges összetétele pedig meglehetősen független a nyerszén jellegétől, mert az túlhevülés és annak imént becsült tartama következtében csak az illó termékek hőállóbb része maradhat meg.

### Fontosabb krakk és másodrendű reakciók.

Már utalás történt arra, hogy a zsírsavláncokból krakk következtében alifás telített és telítetlen szénhidrogének keletkeznek. Háber /69/ kimutatta, hogy a lánc végén álló metilgyök  $\text{CH}_4$ -ben lehasad és a megrövidült lánc végén kettős szénkötés áll elő, tehát a  $\text{CH}_4$  mellett etilénsorbéli szénhidrogén keletkezik:  $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_n \text{H}_{2n}$ .

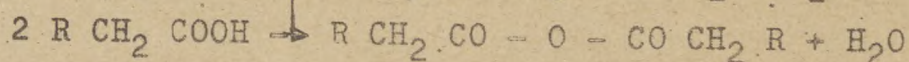
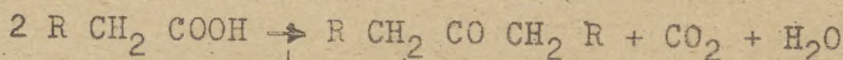
Főleg ezek a krakk folyamatok szolgáltatják a kőszénnek  $550^\circ\text{C}$ -ig párlódó elsődleges gázának nagy-metánhányadát, valamint a mellette mindig előforduló egyéb /főleg-etilén sorbéli/ szénhidrogénjeit és elemi hidrogént a szénhidrogének mellett csak igen kis mennyiségben termelnek. Azonban a metán sem hőálló, még sokkal kevésbé a mellette keletkezett szénhidrogének. További lebomlásuk végül elemi szenet és hidrogént szolgáltat, részleteiben igen bonyolódott, de sohasem jár gyűrűlancos szénhidrogének keletkezésével. Ez a tapasztalat Berthelot M. és Richard Meier idevágó egykori tanulmányai miatt érdemel különös hangsúlyt, mert pl.:  $3 \text{C}_6\text{H}_{10}$  ciklohexan  $\rightarrow$   $\text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{C}_6\text{H}_{12}$  metánból acetilénen keresztül a benzolképződést lehetségesnek tartották. Szó sem lehet arról, hogy

$550^\circ\text{C}$ -ig a  $\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$  folyamat ilyen körülmények között számottevő metánmennyiség keletkezését okozhatná. Ez a hidrogénezés csak nikkelkatalizátor jelenlétében és az elemi hidrogén nagyobb parciais nyomása, valamint a kokszolásnál jóval alacsonyabb hőmérséklet mellett következik be. Mégkevésbé valószínű, hogy a kokszolás hőmérsékletén a folytatólagos

$2 \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2$  és  $3 \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$  reakciók is bekövetkezhessenek.



A montánviaszok 550 °C-ig bekövetkező krakkja a szobahőmérsékleten a szilárd paraffinokat szolgáltatja. Hosszuláncos alifás metánsavaikból paraffin mellett ketonok és savanhidridek keletkeznek.



A gyanták krakkjából 550 °C-ig szabaduló hidrociklusos szénhidrogének sokkal kevésbé hőállóak a metánnál és nagyobb hőmérsékleten hidrogénlehasadás közben aromás szénhidrogéneket szolgáltatnak /70:/

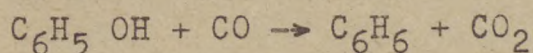
Azonban 550 °C-ig a terpenmagvas gyantasavakból közvetlenül keletkezhetnek naftenek /vagyis telített ciklusos szénhidrogének/ mellett aromás vegyületek. Zelinsky N.D. bebizonyította, hogy /71./ palladium katalizátor közreműködése révén /telítetlen ciklusos szénhidrogénekből pl. ciklohexenekből/ krakkolódás kapcsán aromás szénhidrogénekkel együtt naftének is származnak, -mert a benzolszerkezet beállása miatt szabaduló hidrogén a telítetlen gyűrűk egy részét telíti. Például:

$3 \text{ C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{ C}_6\text{H}_{12}$ . Ez a tapasztalat azért meglepő, mert krakkfolyamatok révén egyébként sohasem keletkezik a széthasadó szénvegyületeknél telítettebb termék.

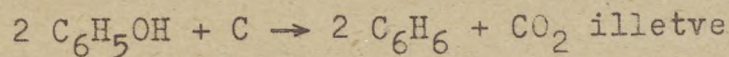
Ellenben elég hőállóak a huminoid szénösszetevőkből 550 °C-ig lehasadó fenolok, valamint a nitrogéntartalmu huminoidokból, illetve alkaloidokon gyűrűkből lehasadó piridin, chniolin és ammónia.

1000 °C-ig emelkedő hőmérsékleten azonban ezek a hőállóbb vegyületek is lebomlanak és nehéz határt vonni krakkolódások és egyéb reakciók között, mert a krakktermékek sorában előforduló hidrogénnel, valamint a velük együtt előforduló szénmonoxiddal könnyen kölcsönhatás indul meg. Fischer F. Schrader R. és Erhardt vizsgálatai szerint /72./ az oldalláncok 750 °C-on nemcsak a benzolhomológokról, hanem a fenolokról is lehasadnak, de emellett hidrogén és szénmonoxid a fenolhidroxilokat redukálják és a hidrogén ezen felül a felszabaduló szénvegyértékeket is telíti. Például:





Szénsavas annyiban zavarja a lefolyást, hogy az aromás gyűrűk szénleválással kapcsolatos krakkolódását katalizálja. Ezért a tulhevitést belül ónozott izzó vascsőben végezték. Ilyen csőben Schradernek sikerült egyenlő térfogatu hexan és toluol gőzből egyszeri átvezetés mellett 775 °C-on az elegy 48 %-ára rugó tiszta benzolt előállítania, mert a hexán hidrogénre és közönséges hőmérsékleten gázalaku szénhidrogénekre hasadt szét/73./ tehát így a szénhidrogén elegyekből könnyen eltávolíthatjuk az alifás összetevőket és egyuttal fenolokból, valamint benzolhomológokból benzolt termelhetünk. Vastartalmu szenek kekszolásakor gyakran keletkezik finoman elosztott szénvas, ennek katalizise miatt a kokszfelületre a szénhidrogénekből kolloiddiszperz krakk-szén rakódik és ez a korombevonat Stadnikoff G. Gaweiloff N. és Winogradoff A. kísérletei szerint már 430 - 450 °C hőmérséklet mellett közvetlenül fenolredukcióra is képes/74./



Ezek szerint az 550 °C-ig illanó "elsődleges" kátrány és gáz tulhevitésekor az alifás összetevők elemi szenet és kisebb molekulasúlyu szénhidrogéneket, a hidroaromás-összetevők aromás-szénhidrogéneket és hidrogént, illetve a fenolok redukciója és oldalláncvesztése benzolt és vizgőzt, meg CO-t, vagy CO<sub>2</sub>-gázt-szolgáltató. Azonban 770 °C-ig emelkedő hőmérsékleten az egyszerű benzolgyűrűs aromás vegyületekből policiklusos vegyületek is keletkezhetnek. Schulz G. izzó csövön átvezetett benzolból az elméleti kihozat 30 %-ára rugó difenilmennyiséget kapott.  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5/2 + \text{H}_2/75./$  Grába ugyanígy difenilmetánból fluoront/76./  $\text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_5/2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_4/2$  toluolt és benzolt,  $\text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_5/2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$  a toluolból viszont fenantrent kapott.  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}/2/\text{C}_6\text{H}_4/2$  77./ De Grabe fenantrent azonos eljárással stilbenből és dibenzilből is kapott./78./ Valószínű tehát, hogy a fenantren két dehidrogénező lépésben képződik a toluolból: először stilben keletkezik majd a stilben fenantrent szolgáltat.



Ugyanosak Grabe tapasztalta, /78/ hogy a dephenilaminból izzó csőben  $H_2$  lehasadása miatt karbázol keletkezik.

$NH /C_6H_5/2 - H_2 \rightarrow NH /C_6H_4/2$ . Nyilvánvaló, hogy a hidrogénlehasadást a gázfázisbeli  $H_2$  tetemes parciális nyomása hátráltatja, sőt a dehidrogenizált termékeket hidrogénezheti is. Vagyis a szóban forgó policiklusos termékek keletkezése egyszerű, gyűrűs aromás vegyületekből megfordítható. Másrészt ugyanezek a folyamatok mutatják, hogy mikép alakul át tulhevüléskor krakkfolyamatok közben az elsődleges kátrány kokszkátránnyá. A policiklusos vegyületek keletkezése elszenesedési folyamat és annál tovább halad, mennél nagyobb a krakkhőmérséklet és annak behatási ideje. A stilben és fenantren keletkezése bevezető lépések, a továbbiak terméke egyre több gyűrűs, majd fekete, oldhatatlan "karbenek" és végül mindinkább grafityszerkeztű makromolekulás anyagok keletkeznek a kátránytömeg-fogyása és a gáztömeg növekedése közben.  $1000^\circ C$ -ig való koksizálás közben mindezek a folyamatok részlegesen be is következnek, de az aromás shénhidrogének és származékaik egy része a további krakkot és átalakulást nagy hőmérséklet rövid behatási ideje miatt elkerüli. Így származik a párlási, illetve a koksizálási kátrány bonyolódott, de jellemző minőleges összetétele.

#### Kátrányvizsgálat az ásványshénkémia szempontjából.

Minden ásványshénkátrány bonyolódott keverék és szakaszos lepárlással sokféleképen szétbontható. Egységes lepárlási hőmérsékletlépcsőt nem állapíthatunk meg, hoha a koksizolóipar és a gázgyárak kátrányát egységesen  $170^\circ C$ -ig illanó "könnyű",  $230^\circ C$ -ig illó "közép" /vagy karbol/,  $270^\circ C$ -ig illó "nehéz" és  $270^\circ C$ -on-tul kb.  $340^\circ C$ -al illó "antracén" olajokra bontják. A krakkolódás hátráltatására  $150^\circ C$ -tól vizgöz átbuborékoltatás mellett folyik a frakcionálás. Ez a hőmérsékletlépcső azért felel meg általában a koksizolók és gázgyárak



kátrányának feldolgozására, mert a sülő gázszenek és szénele-  
gyek sokféle tekintetben rokon jellegűek és mert a kokszolás  
nagy hőmérséklete a kátrányok minőleges összetételét, már ki-  
fejezett okok miatt egységesíti. Csak a legnagyobb frakció-  
válási határhőmérséklet érvényes általánosan, mert azon túl  
már a vizgőzbefúvás, illetve vakuum alkalmazása sem akadályoz-  
za meg a mélyreható krakkolódást, és a  $340^{\circ}\text{C}$ -ig el nem il-  
lant kátrányösszetevők növekedő hőmérséklet mellett kokszolód-  
va lebomlanak. Ugyanez a felső határhőmérséklete az  $550^{\circ}\text{C}$ -  
ig lepárolt elsődleges ásványszénkátrányok frakcionálásának  
is, ámde az itt akár laboratóriumi, akár ipari célokra alkal-  
mazott kisebb határhőmérsékletek lépcsője a kátrányféleségek-  
hez alkalmazkodik. A  $340^{\circ}\text{C}$ -on az üstben maradt részlet álta-  
lános gyűjtőneve szurok.

A krakkfolyamatok következtében a  $350^{\circ}\text{C}$  és  $550^{\circ}\text{C}$  kö-  
zött illant kátrányösszetevők sorában sok a telítetlen vegyü-  
let és ezek folyadékká sűrűsödve különböző sebességgel polime-  
rizálódnak, illetve kondenzálódnak, vagyis újra nagyobb mole-  
kulás, vagyis nagyobb forrponthu-összetevőket szolgáltatnak.  
Frakcionáláskor a telítetlen molekulák társulásai ismét bomol-  
hatnak, majd megsűrités után újra visszaállnak. Nyilvánvaló  
tehát, hogy efféle megfordítható folyamatok a frakcionálás  
hőmérséklet-határát folytonosan elmozdítják. További változásokat  
okozhat a kátrány és frakcióinak oxidálódása a levegőn, mert  
dehidrogénezéssel kapcsolatos, a szeneaüléshez hasonló folya-  
matokat indít, tehát szintén molekulasúly és forrponthu-növeke-  
déssel jár. Érthető tehát, hogy valamely  $t^{\circ}\text{C}$ -ig gyűjtött frak-  
ció közül egy sem illanik el teljesen  $t^{\circ}\text{C}$ -on, ha újra ennyi-  
re felhevítjük. Még kevésbé illanik teljesen az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig le-  
párolt kátrány, ha újra  $550^{\circ}\text{C}$ -ig hevítjük, hanem  $350^{\circ}\text{C}$ -on  
túl kokszt hátrahagyásával bomlik, Ezért marad belőle "szurok".

Laboratóriumi vizsgálat céljára főképp az  $550^{\circ}\text{C}$ -ig  
párolt elsődleges kátrányokat, nem mindig hevítik ennyire,  
hanem gyakran csak  $240^{\circ}\text{C}$ , vagy  $300^{\circ}\text{C}$ -ig, amikor már erősebb  
gázfejlődés jelzi a roncsolódást és az ekkor a retortában hát-  
ralevő részletet gudronnak, vagy "nehéz" olajnak mondják, szem-  
ben a vizgőzzel illant, szedőbe sűrűsödött "könnyű" olajjal.  
Ezek az elnevezések félreértést okozhatnak, mert a francia



"goudron" szó általában kátrányt jelent, a petróleum-iparban pedig sűrű, üstmaradványt, -a-gázgyári-és-kokszoló-kátrányok-néház-olaja viszont még elég higan folyó frakció.-Növeli a zavart, hogy a petróleumipar helyén használt nemzeti nyelvből származó műszavak is elterjedtek az irodalomban: pl. a petróleum-goudron orosz neve mazut, román neve rakura stb./

Általános módszer az egyes frakciók mosása /összerázása vagy keverése / 10 suly-%-os higitott kénsavval a nitrogéntartalmu heterociklusos /piridin és chinolin/-vegyületek kivonására, majd az ezt követő mosás 5 %-os alkálifémlug oldattal a savtermészetű vegyületek /főleg fenolok/ kivonására. A kénsavas kivonat lugositására, illetve a lugos kivonat savanyítására a kivont párlatakatrészek kiválnak és mennyileges meghatározás végett etiléterrel könnyen oldhatók és elkülöníthetők a vizes oldattól.

Sulymérés végett akár szobahőmérsékleten, vagy gyorsabban 50 °C-on illósíthatjuk az étert, mire a megmaradt kivonatakatrész mérlegre kerülhet. Savas és lugos mosást az ásványolajipar reffinálási célra és analitikai célra egyaránt régen használ. Ujabban általában terjedt analitikai módszerként is az ásványolajipar nehéz frakcióinak raffinálására régóta elhasznált szürkés szilikagélen gyantaszerű összetevők elkülönítése végett, mert ezek az adszorbeáló szűrőanyagban maradnak. Éppen a szűrőre való tekintettel mondják "szilikagélgyanták"-nak a szóbanforgó anyagokat, noha egyébként nem gyantaszerkezetűek, /terpengyűrűsek/, hanem bizonyára változatos szövetű makromolekulás kondenzációs termékek.

Igen érdekes elkülönülések következnek be, ha a kátrányokat legalább ötszörös benzoltérfogattal, a goudronokat pedig legalább tízszeres könnyű-benzinnel higitjuk.-Mindkét esetben valószínűleg olyasféle jelenségekkel állunk szemben, amelyekkel Kreulen a szerves oldószerek szolgáltatta szénkivonatok megszól voltát igyekezett bizonyítani /79./ és van okunk arra, hogy a kátrányokat és a goudront is organszolnak tekintsük. A benzollal erősen higitott kátrányból fekete, szénporszerű csapadék alakjában leválnak a "karbenek", amelyeket Stadnikoff G. aromás szénhidrogének és fenolok krakkolódása folyamán  $H_2$  leválás mel



lett képződött kondenzációs termékeinek tekint. A leváló karbonok a kátrányban lebegő port is magukkal ragadják, de attól hideg amilalkohollal, majd forró amilalkohollal, végül piridinnel végzett extrakció útján Soxhlet készülékben elkülöníthetők/80./ Viszont a könnyű benzinnel erősen hígított gudronokból leváló csapadék kétféle lehet. Ha benzollal hígított kátrányból a karbonok leszűrése után besűrített gudront hígítunk benzinnel, akkor karbonszegény "aszfaltének" válnak le, ha elenben a benzolos hígítás és szűrés mellőzésével közömbösen kátrányból sűrített gudront hígítjuk benzinnel, akkor az aszfaltenekkel a karbonok zöme és a lebegő por is leválik. De mindkét aszfaltenes csapadékban szilárd paraffin is szokott lenni, amelyet Soxhlet extrahátorban könnyű benzinnel kimoshatunk, az így elválasztott paraffin súlyát az aszfaltenes csapadékról leszűrt oldatból utóbb leválasztott paraffinéhez adjuk. Stadnikoff G. szerint az aszfaltenek fekete színű amorf benzolban oldható, benzinben oldhatatlan, igen fényérzékeny anyagok, amelyek benzolos oldatukból napfény hatására kiválnak/81./ és valószínűleg humoid szénösszetevők krakkolódásakor keletkeznek./82./

Ha az aszfalten lecsapás után leszűrt folyadékból a könnyű benzint vízfürdőben kiűzzük és a maradékot ötszörös acetontérfogattal meghígítva  $0^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten fél napig pihentetjük, akkor szilárd paraffin kristályosodik és leszűrés után szárítva mérhető. Súlyához az aszfalten csapadékból kivont paraffinét is hozzá kell adni.

Az elmondottakból az ásványászati anyagokból  $550^{\circ}\text{C}$ -ig lepárolt "elsődleges" kátrány következő vizsgálat menete adódik:/83./

1./ A kátrány bemért részletéből vizsgáz befúvás közben  $160^{\circ}\text{C}$ -ig lepároljuk és szedőbe-gyűjtjük a "könnyű" frakciót.

2./ A vizsgálandó kátrány másik bemért részletét ötszörös benzoltérfogattal hígítjuk a "karbonok" leválasztása és leszűrése végett. A hígítást sötétben pihentetjük, míg a karboncsapadék leszállt és sötétben szűrjük.

3./ a 2./-szerint leszűrt folyadékból ismét vizsgáz befúvása mellett  $160^{\circ}\text{C}$ -ig lepároljuk a benzolos könnyű részletet és így a retortában maradt /már benzol és nagyjában karbonmentes/ "gudront" is megkapjuk.



# Ásványszén kémia.

4./ Immár az 1./ szerint kapott "könnyű frakcióból" 10%-os hig kénsavval kirázzuk a szerves bázisokat, a bázismentes olajból azután 5%-os alkálifémluggal kirázzuk a "fenolokat"; a bázis és savmentes olajmaradék a könnyű frakció "közömbös" alkatrészeinek keveréke. A savas kivonatból luggal, a lugosból pedig savval lecaphatjuk a kivont alkatrészeket és azokat éterrel kirázva a vizes oldattól elválaszthatjuk. Az éteres oldatokból az eter illósítása után visszamarad és mérhető egyrészt a bázisok, másrészt a fenolok részlete.

A "közömbös" olajrészlet további vizsgálata igen változatos. Gyakran "forrpontgörbé"-jét állapítják meg elsősorban, vagyis megméri, hogy  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$  °C-ig a frakcionálásra be mért mennyiségből sorban hány % párolódik le belőle. A vizsgálat eredményét derékszöges koordináta rendszerben szokás ábrázolni. Ha az abszcisszán a hőmérsékletváltozásokat az ordinátán a hozzájuk tartozó párlat százalékokat mérjük fel, mindig hullóvonal völgytalptól oromig terjedő "negyed szakaszát" kapjuk, amelyet éppen alakja miatt "S" görbének is mondunk. Az "S-görbe" nev a nemzetközi irodalomban hamarosan elterjedt, mert a német "Siedekurve" megjelölés szintén "S" betűvel kezdődik. Annál meredekebb az S görbe, mennél egységesebb az olaj. Tiszta, illó vegyület, /például vegytiszta benzol / forrpont görbéje a forrpontból induló és az ordinátával párhuzamos egyenes. Viszont sokféle különböző forrpontu összetevőből álló olajkeverék S görbéje annál elnyultabb mennél több az összetevője.

Igen jellemző a közömbös olajrészletre és egyes frakcióira a jódszám, illetve brómszám, mert kifejezi a telítetlenséget, valamint a telítetlenséggel többé kevésbé arányos oxigénaddíció képességet, meg a "gyantásodás"-ra való hajlamot. A jódszám meghatározásáról már szoltunk / lásd 20. oldal /. Az elmondottak alapján érthetjük, hogy valamely olaj S görbéje és jódszáma állás közben, különösen a levegő hozzájárulása esetében változik, tehát bizonyos fokig a frakcionálás óta eltelt időnek is függvénye.

Esetleg jelenlévő karbonsavak mennyiségét a szerveszám meghatározásával állapíthatjuk meg. / a módszert lásd az 21. oldalon /

Általában tanulságos a közömbös olaj-összerázása.

a./ tömény kénsavval, ezután

b./ 100 %-os kénsavval és végül



### Ásványsszén kémia.

c./ füstölő kénssavval, mert a tömény kénssav az egy vagy több kettős szénkötést tartalmazó telitetlen szénhidrogéneket, 100 %-os kénssav a  $C_n H_{2n-6}$  összetételű "aromás" szénhidrogéneket, a füstölő kénssav pedig a  $C_n H_{2n}$  összetételű hidrociklusos szénhidrogéneket szulfonálja és oldja, míg a  $C_n H_{2n+2}$  összetételű paraffin szénhidrogének visszamaradnak. Azonban itt is több zavaró körülménnyel kell számolnunk, mert például telitetlen oldalláncos aromák a tömény kénssavba a  $C_n H_{2n}$ -nél kevesebb hidrogént tartalmazó hidrogént tartalmazó hidrogén szénhidrogének 100 %-os kénssavba kerülhetnek. A szóbanforgó kénssavas módszert igen célszerűen üvegesövekben hajthatjuk végre. /83 a/. Erre a célra kb. 4 mm belső átmérőjű vastagabb falu üvegcső 200 mm hosszú darabjának egyik végét beforrasztjuk. Vékony pipettával a függőlegesen helyezett cső nyitott végén át bemérünk  $1\text{ cm}^3$  füstölő kénssavat, majd ugyanilyen pipettával  $1\text{ cm}^3$  olajat és ezután a cső nyitott végét is beforrasztjuk, majd függőleges állásban lemérjük a sav és a fölötte elhelyezkedett olajoszlop nagyságát és jól összerázzuk a csőben lévő folyadékokat. Erős melegedés közben oldódnak a naftenek, aromák és a telitetlen alifások. A függőlegesen elhelyezett csőben lehűlés közben a sötét savgyanta fölött gyűlnek meg a telített alifás olajösszetevők, tehát oszlopmagasságukat megmérhetjük és térfogat - % - os mennyiségüket kiszámíthatjuk. Ugyanilyen eljárással 100 %-os kénssavval meghatározhatjuk a naftenek + telítettek és végül tömény kénssavval a telitetlen térfogat a % - át. A leírt módszer csekély olajfogyasztás mellett elég fontos, mert  $1\text{ cm}^3$ -nyi bemérés oszlopmagassága 80 mm körüli, tehát miliméteres vonalzóbepsztással egyes részletei is fél mm-nél kisebb hibával mérhetők. Éppen a kis bemérés engedi meg akár egyes frakciók ilyen vizsgálatát is.

5./ A 3./ szerint kapott gudront tízszeres térfogat /80  $^{\circ}\text{C}$ -ig/ desztillált könnyű benzinnel hígítjuk az aszfaltenek lecsapása végett és 24 óráig sötétben ülepitjük, majd lehetőleg sötétben szűrjük. Rendesen paraffinos a csapadék, ezért a fény lehető kizárása mellett könnyű benzinnel mossuk és Soxhlet készülékben ugyancsak könnyű benzinnel extraháljuk. A mosóbenzineket a lecsúrt benzines elegyhez öntjük. Vízfürdőn a benzin könnyen elillan, mire ötszörös térfogat acetont adunk hozzá és éjjelen át jéggel hűtjük a paraffin kikristályosítása végett.



Ásványszén kémia.

A Soxhlet extrakcióval tisztított aszfalten csapadékból a fény állandó kizárása mellett benzollal komoshatjuk a tiszta aszfaltent és azt a benzol illósítása után mérhetjük. A benzolban oldhatatlan csapadék részlet karbenekből áll és különféle szerves oldószerrel többféleképp részletekre bontható.

Az acetonos higitásokból kifagyasztott leszűrt és mért nyers paraffin tisztítására igen alkalmas a szilikagel. Ezért vízfürdőn ötszörös súly szilikagellel megömlesztjük és gondosan összekeverjük. Ekkor a szilikagel adszorbeálja a "gyantás" szennyezéseket. A lehűlt elegyből Soxhlet készülékben könnyű benzinnel kivonhatjuk, majd a benzinnel illósítása után mérhetjük a tiszta paraffint, míg a nyers paraffin súlyából a tisztáért levonva, a gyanták súlyát is megkapjuk.

6./ A nyers paraffinról leszűrt acetonos higitásból vízfürdőn /végül vakuumban/ illósítjuk az acetont és a maradékban a 4./ alatt megadott módon meghatározzuk a bázikus, savas és közömbös összetevők mennyiségét, végül a közömbös részletes, is a könnyű közömbös részletre megadott módon vizsgáljuk tovább.

Valamennyi az 1./- 6./ alatt leírt módokon elkülöníthető anyagrészlet általában keverék, szinte mindig számos összetevőből áll és ezek elválasztása különleges organokémiai feladat, tehát a szoros értelemben vett ásványszénkémia keretén kívül esik. Mennél több a karbonhoz kötött kén az ásványszénben, annál több a kén valamennyi lepárlási termékben, tehát a kátrányban és annak frakcióiban is. Gyakran a kátrány és frakcióinak kéntartalma nagyobb mint az ásványszéné, de általában legalább ugyanakkora. Az egyes kátrányfrakciók kéntartalma ugyan nem szigorúan egyenlő, de rendszeren csak kis különbségek mutatkoznak. Tömény kénsav a vele összerázott kb. egyenlő térfogatú frakcióból szinte mindig majdnem egészen eltávolítja a kénvegyületeket, mert könnyen rosszul oldódnak. Technikai célra ez a kéntelenítés nem alkalmas, mert az olaj jelentékeny részét a savgyantába viszi és nagy kénsav fogyasztással jár. Higitott savak, lugok és sóoldatok még visszafolyó hűtő alatt végzett hosszas forraláskor sem kéntelenítenek és eddig csak egy bevált mód van a kátrány és frakcióinak, valamint általában ásványolajok kéntelenítésére: az



Ásványszén kémia.

autoklavban kénálló katalizátor és nagy nyomású fölös hidrogén-gáz jelenlétében 400-500 °C között végzett hidrogénező krakkolás. /84/. Ilyenkor a karboniumhoz kötött kén is hidrogéneződik és  $H_2S$ -be jut.

Az ásványolajok és általában szerves anyagok kén tartalmának megállapítására legalkalmasabb az elégetés. Az égésmeleg megállapítása kaposán könnyen és biztosan sikerül a kénmeghatározás, ha a bombába mért fölös lug oldatot pipettázunk. Ennek hőkapacitását a vizértékhez számítjuk, tehát a kalímetrállást nem zavarja, viszont az elégésakor keletkezett  $SO_2$ -t hamarosan teljében elnyeli. Fölös hidrogénperoxid, vagy hipoklorit lug hozzáadására a bombából kimosott oldat minden szulfitja szulfáttá oxidálódik, és savanyítás után a szokásos módon, mint  $BaSO_4$  gravimétrálható. Hidrogénperoxid alkalmazása esetében metiloranzs indikáció mellett a fölös lugot vissza is titrálhatjuk. Ásványolajok kén tartalmának mérésére igen alkalmas a "lámpamódszer", vagyis a lámpabélen való egyszerű elégetés. Ennek a módszernek egy változatát a szerző is sokat használta /85/ és ajánlhatja. Ugyanabban a közleményben írta le a szerző az általa kidolgozott kénsavas elválasztásukat kisöblű, beforrasztott üvegesövekben, amelyekről fent volt szó.

A szénlepárlás termékeinek vizsgálatáról általában.

Az ipari kátrányvizsgálat sok részlete az ásványszénkémia szempontjából kevésbé lényeges, vagy épen fölösleges, tehát a továbbiakban mellőzhető. A gáz és kokszelemzést, valamint az ásványszén elemi összetételének meghatározását viszont nem különleges, hanem általában használatos eljárásokkal végezzük, tehát itt tárgyalásra nem szorulnak és a tárgyalás egységét tulságosan megbontanák. A szénlepárlás vizes termékének / párlási-, vagy kokszoási víznek / vizsgálata azért érdemel különös figyelmet, mert szerves és szervetlen összetevői épen kölcsönhatásuk miatt levegő hozzájárulása mellett oly gyorsan változnak, hogy frissen lepárolt /eredeti/ állapotát csak igen gondos óvintézkedések, /főleg levegő teljes kizárása / mellett ismerhetjük meg.



Ásványshén kémia.

Az ásványshén lepárlás vizes termékei.

/Párlási víz és gázviz. 86./

Lepárláskor az ásványshénből illó termékek köd alakban távoznak, mert a molekuladiszperz fázisban mindig kis cseppek és szilárd részecskék / például karbenek, szálló por / lebegnek. Fokozatos lehülés közben először a legnagyobb forrpon-  
tu kátrányösszetevők, majd kisebb forrpon-  
tuak és víz sűrűsödnek meg a molekuladiszperz fázisból és a lecsapódást a levegő csep-  
pek meg szilárd részecskék állandóan elősegítik. Kezdetben a  
kátrányos és vizes kondenzátum egymásban kölcsönös diszpergálód-  
va, emulzió szerűen jelentkezik, de azonnal megindul, a vizes és  
kátrányos fázis elkülönülése. Mindamellet sokáig marad diszper-  
gált víz a kátrányban és viszont, másrészt igen nagy felületen  
érintkeznek a folyékony fázisok egymással és a meg nem sűrűsödő  
gőzfázissal egyaránt, tehát a három elkülönült fázis kezdettől  
fogva kölcsönösen oldási egyensúlyt tart, egymást telíti. Első-  
sorban két egyensúly kapcsolat érdemel figyelmet: a gőzfázisbeli  
shénhidrogéneké a kátránnyal és a gőzfázisbeli ammóniáé a vizes  
fázissal, mert az utóbbi következtében a vizes fázis az ásvány-  
shén lepárlás esetében mindig lugos és éppen ezért a kátrányból  
több fenolfélét old, mint például a falepárlás kivétel nélkül  
ecetsavas vizes fázisa. Ennek az ammónia és fenol tartalomnak kö-  
vetkezményeké a shénlepárlás vizes terméke mindig mohón nyeli  
és fenoloxidációra igénybe veszi a levegő oxigénjét. Másrészt  
szintén az ammónia okozta lugos kénhatás miatt jobban nyeli a  
shénlepárlás vizes terméke a gőzfázisbeli  $\text{CO}_2$ -t és  $\text{H}_2\text{S}$ -t, mint  
a közömbös, vagy savas víz. Így pl. a dorogi shén  $550^\circ \text{C}$ -ig le-  
párolt vizes termékének egy próbájában literenként 19.87 g  $\text{NH}_4$ ,  
30.56 g  $\text{CO}_2$  és 8.16 g  $\text{H}_2\text{S}$  oldódott 8.85 g "fenolok" és 0.55 g  
piridin mellett, mert elemzési adatainak az összesítése szerint  
literenként 12.25 g  $\text{H}_4\text{NHS}$ , 59.000 g  $[\text{H}_4\text{N}/4 \cdot \text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_3/3]$  / vagyis  
" ammoniumszesquicarbonat " /, 8.85 g "fenolok" és 0.55 g piridin  
volt benne. Nem lehet véletlen, hogy az ammónia,  $\text{H}_2\text{S}$  és  $\text{CO}_2$  ép-  
pen a megnevezett két só felépítéséhez elegendő, hanem valószínű-  
leg a gőzfázis és a vizes fázis között fenálló megoszlási egyen-  
sullyal állunk szemben és tanuls: s volna ezt az egyensúly be-



# Ásványászén kémia.

hatóbban tanulmányozni, bár nincs szoros összefüggésben az ásványászénvegytan problémáival. Nyilván az "ammoniumszesquicarbonat"-nak jut itt döntő szerepe, mert a  $H_2S$  és  $H_2CO_3$  első disszociációs konstansai szerint, a két sav erősségének aránya 18 °C hőmérsékleten  $K_{H_2S} : K_{H_2CO_3} = 7 \cdot 10^{-3} : 3 \cdot 10^{-7}$ . Mihelyt levegő, illetve elemi oxigén férkőzik a karbonátos, szulfidos és feolos ammóniaoldathoz, bonyolodott folyamatot indít meg a fenolok katalizátor szerepe mellett és tioszulfátot termel a kezdetben sárga folyadék barnulása közben. Míg az ásványászénokról 550 °C-on lepárolt vizes termék friss /sárgaszínű/ állapotban mindig karbonátos és szulfidos, már rövid levegő behatás után karbonát- és szulfidmentes. A dorogi párlási víz például levegőbehatásra igen rövid idő múlva karbonát és szulfidmentes, noha friss állapotában erősen karbonátos és szulfidos. Ez a változás annál meglepőbb, mert a friss víz szulfidtartalma stöchiometriailag nem elég a lefolyáshoz. Minden karbonátanion helyét egy tioszulfátanion foglalja el és az utóbbiban két kénatom van, holott a dorogi friss párlási vízben egy mol karbonátionra kb. egyharmad gramm atom szulfidkén esik. Azonban a tioszulfátra fogyó szulfidként mindaddig pótolhatja az oldott kátrányalkatrészekben lazán kötött kén, amíg ammóniumkarbonátos és gyengén lúgos a víz. Végül karbonátmentes és gyakorlatilag közömbös kémhatású gáz oxidálódott, sötétbarna párlási víz, egyuttal kocsonyás fekete csapadék is váltott ki belőle, amely részben leülepedett, részben  $CO_2$  buborékokkal a felszínre emelkedett. Ez a csapadék huminsav jelleges és a hymatomelan-savaknak minősíthető, mert alkoholban a lugokban jól oldódik. A csapadékról leszűrt sötétbarna oldat a levegő kizárása mellett  $H_2S$ -l telítve hamarosan világos sárga színt ölt és e közben újból némi sötét csapadék válik ki belőle, amely sok ként tartalmaz. Ha ezután ismét levegőt bocsájtunk hozzá rövid idő múlva megint sötétbarna színt ölt és újra kénes sötét csapadék válik ki belőle. A csapadékképződéssel kapcsolatos halványodás  $H_2S$ , majd a visszabarnulás levegőhatására többszöri ismétléskor sem maradt el, tehát csak apránként válnak ki a csapadékokban a kén és oxigénátvitelében katalizátorként működő fenolok. Katalizátor működésük talán tiokinnon képződésen alapszik, mert a  $C_6H_4O_2 + 2H_2S \rightarrow C_6H_4S_2 + 2H_2O$  modellreakció feltétlenül exoterm és a  $C_6H_4S_2 + O_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + 2S$  szintén. Viszont az így leváló



Ásványászén kémia.

"nasceus" kén esetleg érélyesebben dehidrogénezi az oldatbeli szerves vegyületeket molekulánövelő "szenesülési" folyamatok közben, mint a levegő molekuláris oxigénje. Így a hymatomelansav jelleges csapadék keletkezése és a kénleválás egyaránt érthető, nem különben a tioszulfát képződés meggyorsulása. Minden esetben sokszorosan igazolódott tapasztalatunk, hogy nem csak az ammóniumsulfid, hanem a nátriumsulfid is sokkal gyorsabban tioszulfátosodik fenolátok jelenlétében mint azok hiányában. Sajátosan emlékeztet mind ez a képnek és oxigénnek a szenesülés tárgyalásakor körülírt szerepére. Mintha a lepárlás krakkfolyamatai a lebomló ásványászén anyagát két ellentétes átalakulásba vinné, mert a szilárd retorta maradvány sokkal elszenesültebb a lepárolt szénnél, az illó részlet kondenzátumai viszont a lepárolt szénnél sokkal kevésbé szenesültek és igen hajlamosak a szenesülésre. A vizes kondenzátum szinte "higitva" és egyuttal "gyorsítva" szemlélteti a szenesülés folyamatait különösen a kén és oxigén idevágó szerepét és valószínűsíti, hogy éppen a fenoljelleges ligninszármazékok vesznek részt benne, mégpedig közönséges hőmérsékleten, vizes közegben és legrohamosabban lugos kémhatás mellett. Még a gyors megsötétedés is nyomon követi a szenesülésnek ezt a "higitott" rendszerben haladó folyamatát és barnult a párlási víz abszorpciós spektruma bizonyára közel rokon a vékony szénesiszolatokéval. Különös itt az ammónia szerepe: részt vesz a párlási vízből leváló sötét csapadékok felépítésében, mert ezek alkálifémekben nemcsak könnyen oldódnak, hanem az oldat forralásakor ammóniát szolgáltatnak. Lehetséges, hogy ez az ammónia a lug hatására sókötésből szabadul, de elképzelhető más kötésben is és nem volna meglepő, ha az egy felől hymatomelansavnak mutató barnaszínű csapadék utóbb a melaninekkal is rokonságot mutatna.

Ammónia mellett sokkal kisebb mennyiségben piridin is mindig van az ásványászénből 550 °C-ig lepárolt vízben, a koksizálás vizes termékében e mellett még chinolin. Egyébként mindkét vizes termékben nyomokban sokféle szénhidrogén oxi- és tioszármazékok kiutattak, de ezek összes mennyisége igen csekély.

A felsorolt alkatrészek minősége alapján kíváncsúnak látszik az ásványászén lepárlás vizes termékének a feldolgozása, annál inkább, mert a környék vizeinek óvása érdekében, különösen a barna-



Ásványszén kémia.

szenekből 550 °C-ig nyert sok "párlási víz". /Schwellvasser/ szennyivizként el sem távolítható az üzemből.

Mindeddig azonban csak a gázgyárak és kokszolók gáz-víz termékeket dolgozzák fel. Ammónia tartalmát termelik ki mésztejjel való lepárlás útján. Barnaszénnek ammóniaszegényebb párlási vize ennek a műveletnek a költségét csak a latba eső fenoltartalom kinyerése mellett téríthetné meg, főképp ha a szenet-párlás előtt meg is szárítják. Fenolok tinta és bőrfesték gyártására talán még alkalmasabbak, mint a műanyaggyártásra, esetleg bőrcserzésre is beválnának és ezek az alkalmazások számottevő költség-többletet sem okoznának.

Egyenlőre nincsen tapasztalatunk arról, hogy a lepárlás vizes terméke a szén jellegéről felvilágosítást nyújthatna. Sőt nem is valószínű, hogy ilyen tapasztalatok még adódjanak, mert a tárgyalt kapcsolatok szerint az ammóniumszesquicarbonat keletkezése sajátos megoszlási egyensúlyt eredményez, a szénből illó termékek megsűrűsödésekor elkülönülő három fázis között, és a vizes fázis oldóképességét bizonyos korlátok közé szorítja.

Az ásványszén lepárlás szilárd maradványa.

Régóta nagy súlyt helyez a gyakorlat a gyorsszénelemzés kokszpróbájára és annak alapján homokosnak, tapadónak, kokszolódónak, vagy olvadónak minősíti a vizsgált szenet. Már reá mutattunk arra, hogy a hevített szén különböző fokú olvadása és összeforradása lipoid / gyantaviasz zsirból származó / alkatrészek jelenlétére vall /89/, de másrészt az olvadás, illetve viszkozitáscsökkenés teljes elmaradása nem bizonyítja ilyen összetevők hiányát, mert a szenesülés bizonyos fokán túl ezek olvadáspontja a krakktöréskénél nagyobb. Figyelmet érdemel ebből a szempontból még az a vitás lehetőség is, hogy a nitrogéntartalmu huminoidok egyes féleségei talán olvadékonyak, noha a huminoid szénösszetevők zöme biztosan nem olvad meg a kokszolás folyamán. Függetlenül a szóban forgó vitás kérdéstől bizonyos, hogy poralaku, illetve polidiszperz szénminta kokszolásakor csak akkor keletkezhetik összesült koksz, ha legalább a minta megfelelő hányada valóban olvad, illetve lágyul a kokszolás folyamán. Ennek megértésére át kell gondolnunk



a szemcsehalmoz darabbásülésének útját. Kétféle módon következhetik be a szemcsék összekapcsolódása: 1./ vagy annyira meglágyulnak, illetve megolvadnak a szemcsék, hogy az érintkező szomszédok a fenálló halmaznyomás következtében a kohézió és a felületi feszültség érvényesüléséig megközelítik egymást, vagyis összeheggednek, illetve egybeolvadnak, avagy 2./ a nem lágyuló szomszédokat megnedvesíti a köztes házagokat betöltő olvadék, majd krakkolódva a nedvesítéskor létrejött benső érintkezés fentartása mellett megszilárdul és így a szomszéd szemcséket összeragasztja illetve összeforrasztja. Mindkét esetben a benső érintkezés a maradandó kapcsolódás feltétele és ezt az első esetben a szemcsék egyöntetű diszperzitáscsökkenése a másodikban a kötőanyagként szereplő fázis folyósodása biztosítja. Látszólag tehát az 1./ esetben egynemű a 2./ esetben különemű alkatrészekből áll az összesült rendszer. De elég gyakran csak annyi a különbség hogy a 1./ esetben a különemű /tehát az olvadékony és a nem olvadó/ alkatrészek, finom eloszlásban minden szemcsén belül elegyültek, míg a 2./ esetben olvadó és nem olvadó szemcsékből áll a rendszer. Gyakran az olvadó összetevő bizonyára oldja, vagy diszpergálja a nem olvadót és talán épen a legjobban összesülő szénféleésekben ez a szabály. Ha azonban ez a legkedvezőbb kölcsönhatás nem következik be, illetőleg egyneműek összeheggedésére, vagy összeolvadására sem kerül sor, akkor csakis az olvadó összetevő létesítheti megnedvesítés révén a szükséges és elegendő érintkezést a nem olvadó összetevő szemcséivel, ez az eset például csak akkor áll fenn, ha kokszzdarát, vagy kokszzörleményt folyékony vagy olvadó kötőanyaggal /kátránnyal, szurokkal, sülő szénnel, vagy ezek elegyével/ darabosítunk. Ilyen elegyekből többféle eljárás szerint készült és készül ma is darabos kokszz./90./ és bőséges tapasztalásunk alapján tudjuk, hogy a legszilárdabb darabos terméket az elegyhez szabott egészen határozott szemcseméret - összetétel mellett kapjuk. Első tekintetre nem ezt várnánk, mert a cement gyártás tapasztalása szerint aminél finomabb, egyöntetű összeörlés fokozza a cementhidrát szilárdságát. Ámde a cementkeményedés a vízben hidratizált cementliszt kristályosodásán a koagulációján alapszik és a hidratizálást és oldódást a cementliszt minél nagyobb támadási felszíne segíti elő. Ezzel szemben a szóbanforgó kokszzkötést pusztán a szemcséközegben elhelyezkedő kötőanyag minél tökéle-



tesebben felületi illeszkedésén fordul. Nem kívánatosak a szöveten belül a nagy hézag keresztmetszetek és ennek megfelelő kötőanyag-töltés, mert kötőanyag minél kisebb mennyiségével kell éltérnünk, tehát a merev vázrögök lehetőleg tömött halmozódását szorgalmazzuk. A kokszorlemények átlagos szemesealakja a szénféleségek szerint változik, ezért a halmaz hézagterfogatának minimumát különböző kokszfélék más szemcseméret összetétele biztosítja. A legkedvezőbb szemcseméret összetétel esetében a merev szemcsevázrögei kötés előtt és utána is egymásra támaszkodnak és a darabos termékre ható nyomást nem is a kötőanyag, hanem elsősorban a darabok szemcseváza viseli. A vázolt gondolatmenet a szén - vagy kokszorlemény kötőanyagossal brikettezésére és például a meszes homokhabarcsra egyaránt áll. Ha azonban szurkos, vagy sülő szén + szurkos kokszbrikettét újra kokszolva brikettkoksszá alakítjuk, mérőben különleges hatást érünk el, mert az ujjrakokszolás folyamán megszűnik az alkatil különbség a kötött koksZRögök és kötőanyaguk között: a kötőanyagból is koksZ lesz és a most már egynemű anyag annál inkább grafitosodik, mennél hosszabb ideig és mennél nagyobb hőmérsékleten koksZoljuk.

Nyilván ugyanez az elkoksZonosodás következik be akkor is, ha valamely koksZolódó szén darabossá sül, csak annyiban van különbség, hogy az olvadó és nem olvadó összetevők benső illeszkedését akkor egy koksZolási munkamenetben nyomon követi az alkataZonosodás is. Ha kokszbrikettét ujjrakokszolással brikettkoksszá alakítunk a szóban forgó két különböző folyamat két külön munkaszakaszban következik be: az illeszkedés esetleg már brikettezéskor, az alkataZonosodás az ujjrakokszolásakor. Tehát az illeszkedést és alkataZonosodást minden körülmények között egymástól röggetlenül kell elbírálunk. Az illeszkedés az adszorbcio fogalomkörébe esik és mai anyagelméletünk szerint a felületi molekulák, illetve atomok csekély távolságra kiható belerőinek következménye. Tehát csak akkor érvényesülhet, ha az illeszkedő anyagok eléggé megközelítik egymást. Ha például az olvasztott szurokba márott koksZdarabot a szurok megnevesíti akkor ezzel az illeszkedés be is következik. Ha most a szurokkal bevont koksZdarabot a levegő kizárásával újra izzítjuk akkor a szurok krakkot szenved és maga is koksZot hagy hátra, de ez a maradék koksZ a koksZdarabra rásül, mert a krakk alkalmával felszaba-



duló szénvegyértékek a kokszdarab felületi szénatomkéivel is kapcsolódnak. Így azonossá vált a szurok kokszkéreg és a kokszdarab alkata, tehát már összetartozunk, mint az egynemű test és anyagrészei, csak a hamualkatrészekben és a látható szövetben /például likacsosságban/ maradvány különbség. Hasonlóan következik be bármely fadarab kokszolódása, mert a lignines cellulózsejt és edényfalakat a köztes pektinlemezek illesztették össze a fa életében és ezt az adszorptív kapcsolatot váltja fel a kokszolás folyamán a szomszédos szénatomok krakk következtében felszabadult vegyértékeinek kölcsönös kötése. A fakoksz "amorf" szénét a Röntgen-vizsgálatban grafitrácsban állónak mutatja, akár csak a koromfélét. Amorf jellege csak látszólagos a kristallitek igen kicsi mérete miatt. Elég nagy hőmérséklet hosszú behatása alatt azonban a nagyobb kristallitok állandóan a kisebbek rovására növekszenek és lassanként a grafitjelleg szemmel látható. Szénkokszok grafitkristallitjainak növekedését valószínűleg a hamuképző alkatrészek katalizálják, de hosszabb hőhatás itt is növeli a kristallitok átlagos méretét. Ezért a vulkános kontakt hatására képződött természetes kokszok, például a komlóí, a hosszantartó nagy hőmérséklet miatt sokkal durvább szemű grafitból állnak, mint a kokszolók terméke, ennek megfelelően a természetes kokszok nehezebben égethetők el, /kisebb reakcióképességük/, mint a mesterségesek. Viszont a kokszolók is céltudatosan gyártanak különböző reakcióképességű kokszot a maximális hőmérsékletet és tartalmának megfelelő megválasztásával. De a grafitkristályok méretén kívül bizonyos katalizátorok, első sorban a hamuképző vasoxid jelenléte /91./ is módosítja a koksz reakcióképességét. Sajnos az idevágó kísérleti eredmények alig hasonlíthatók össze, mert a koksz reakcióképességének sem szabatos meghatározása, sem vitathatatlan mérési módszere nincsen.

Bizonyos kapcsolat van a koksz szilárdsága és kristallitjainak átlagmérete között. Az a rüggvénykapcsolat statisztikai megfontolások alapján értelmezhető és szükségképp a grafitkristály kohézió anizotropiájából indul ki. Minden egyes grafitkristály párhuzamos lemezalakú óriásmolekulákból épült fel és a lemez-molekulák hatszög háló csomópontjaiban álló szénatomokból. Minden szénatom 3 vegyértéke a háló síkjában kapcsolódik szomszéd atomokéval,



negyedik vegyértéke viszont a lemezmolekula síkjára merőlegesen hat és a szomszéd lemezmolekula szén atomjainak ugyanígy működő vegyértékeivel tart fenn kapcsolatot. A háló síkjában a szomszédos csomópontok távolsága  $1,4 \text{ \AA}$ , a szomszédos hálósíkoké viszont  $3,4 \text{ \AA}$ . Tehát minden síkbeli kötés egyenként is sokkal szilárdabb, mint a síkra merőleges kötés. Ezen felül a síkbeli szénatomok egymás között három ilyen erős kötést tartanak fenn és csak egy sokkal gyengébbet a szomszédos sík felé. Nyilvánvaló tehát a grafitkristály kohézió anizotrópiája: a párhuzamos molekulásíkok könnyen elcsuszognak egymáson, míg a síkhálók szilárdsága tetemes. Immár reá térhetünk a kokszzdarab szilárdságának kérdésére.

Áttekintés kedvéért kövessünk egy döfő egyenest a kokszzdarabon át. Ez a vonal a grafitkrisztallitok rendetlen halmazában mindenfelé helyzetben fekvő grafitnegyeden vonul keresztül, döfi a szomszédos grafitnegyedek érintkezési határát, de átvonul likacsokon is. Nyilván az irányába eső szilárdság a likacsokon belüli vonalszeletek mentén  $0$ , többé kevésbé állandó érték a szomszédos grafitnegyedek határán, és azokon belül a kohézió minimum és maximum értéke között változik.

végcs de a krisztallitok átlagos méretéhez képest igen hosszú vonal szakasz mentén a grafitnegyedeken belüli szilárdságértékek átlaga a két szélső kohézió érték összegének a fele és magában független a krisztallitok átlagos méretétől. Ellenben annál többször ismétlődik az egész vonalszakaszban a szomszéd grafitnegyedek illeszkedési szilárdsága, mennél kisebb az egyedek átlagos mérete. Továbbá annál kisebb lesz a részletszilárdságok összege az egész vonalszakaszra nézve, mennél több és mennél nagyobb likacsokon halad át. világos, hogy a likacsok gyakorisága és átlagos mérete nincsen függvénykapcsolatban a grafitnegyedek átlagméretével. Ha vonalszakaszunk mentén a grafiton belüli szeletek hosszösszege  $\sum D_g$ , grafit átlagos szilárdsága

$$\frac{S_{2 \text{ max}} + S_{2 \text{ min}}}{2} = S_{zg},$$

a likacsokon belüli szeletek hosszösszege  $\sum d_1$  és  $n$  a grafit illeszkedés döféspontjainak száma, akkor az egész vonalszakasz hossza  $\sum d_g + \sum d_1$  a részletszilárdságok összege pedig  $s_{zg} \cdot \sum d_g + n$ , mert  $0 \sum d_1 = 0$  viszont  $n$ , vagyis a kristályilleszkedésre eső dö-



féspontszáma a fent mondottak szerint a grafitegyedek átlagméretének függvénye

$$n = \frac{\sum d_g}{\Delta g}$$

ahol  $\Delta g$  a grafitkristályok átlagos átmérője. Vagyis a kokszzsilárdság a grafitkristályok átmérőjének függvényében, /sok dőfővonal mentén a kosiwal réle összegezés értelmében/ szilárdság

$$sz_{koks} = sz_g \sum d_g + /sz_i - sz_g/ \frac{\sum d_g}{\Delta g}$$

ahol  $sz_i$  a szomszédos krisztallitok illeszkedési szilárdsága és általában  $sz_i$   $sz_g$  Ez a legegyszerűbb függvényalak az egész területében átolvadt egynemű koksra vonatkozik. Ha ellenben homokos koksot kötőanyagként működő olvadó szénnel, avagy szurokkal darabosítva újra koksizolunk, akkor az előbbi gondolatmenet alkalmazásával esetleg többtagu kifejezéshez jutunk, de ismét kifejezhetünk a kokszzsilárdságot a grafitkrisztallitok átlagos mérete függvényében.

Természetesen senki sem fogja a koks szilárdságot ilyen függvényekkel becsülni, mert egyszerűbb és biztosabb a közvetlen mérése. De ezeknek a függvényeknek a bemutatott levezetési példája igen alkalmas a kokszzsilárdság értelmének megvilágítására. Együttal az alkalmazott meggondolás egyszerű és összetett kristályközvetek szilárdságát is értelmezi. A közölt szilárdságszámítás részletezett indoklása megjelenik Bányászati és Kohászati Osztály XVII. kötetében.

Első sorban a reakcióképeség és szilárdság döntik el a koks műszaki hasznavehetőségét, a koks porozitása nyilván visszahat az előbb említett két döntő tulajdonságra, és a koks "látszólagos" /vagyis darabjainak/ sűrűségére. Fontos ezen kívül a koks kéntartalma is, de nem minden műszaki alkalmazás szempontjából.

Sok erőfeszítés történt már a szén és kokszermékek sajátosságai között fennálló kapcsolatok kiderítésére. Gyakorlati értelemben arról van itt szó, hogy valamely szén szabványos vizsgálatának: vagyis a "gyorselemzés" az elementáris elemzés, a párló kísérlet eredményei lapjára mennyire jósolhatók meg koksának sajátosságai. Kétségtelenül elvi hasonlóság van a most felvetett kérdés és az imént tárgyalt szilárdság és grafitkrisztallitjai átlagmérete kapcsolatainak kérdése között. Minkét kérdés látszólag gyakorlati célzatú, de



valójában az ásványszén kémia elmélet problémája. Amiként a legbiztosabb és legegyszerűbb a kokszszilárdságot megmérni, azonképen a koksz átlagos sajátságait is a legbiztosabban a kérdéses szén üzemi méretű kokszolása termékéről ismerhetjük meg. Mégis számos kokszüzemi szakember fáradozott már a szóbanforgó "prognózis" szabályainak megállapításán. Ennek megfelelően, több idevágó szabályt közölt a két utolsó emberöltő irodalma, de heves vita követte az összes ilyen közleményeket és a szakközönség közvéleménye lett, hogy a mondott szabályok elhamarkodott indukciók, értéktelenek. Példakép két ilyen szabályt vizsgálunk, '92. Az egyik régi és így szól:

Darabos koksz a "tisztá szén" -ben legalább 4 súly % "diszponibilis" hidrogént tartalmazó ásványszénből várható. Vagyis ha tisztá szénre nézve  $\%_H = 0,125 \geq 4$ .

A másikat hazai irodalmunkban Szász Oszkár közölte és így szól:

Darabos koksz várható az ásványszénből, ha súly % -os O tartalma legfőljebb kétakkora, mint súly % -os H tartalma. Vagyis ha  $\%O:\%H \leq 2$ .

Mindkét szabály ellen felhozhatjuk, hogy akadnak szenek, amelyekre nem állanak, sőt akadna szenek, amelyekre nézve a két szabály szerint ellentmondó a kokszprognózis. Viszont könnyen meggyőzhetünk, hogy mindkét szabály igen sok szénre beválik. Tekintettel arra, hogy a szóbanforgó szabályok szénelemzési adatokra vonatkoznak, kivételek láttára felmerül az elemzés megbízhatóságának kérdése is. Dolch M. idevágó kutatása beigazolta, hogy akkor sem bízhatunk feltétlenül a szénelemzési adatokban, ha egybevágó párhuzamos elemzésekől származnak, mert az elfogadott eljárásokat elvi hiba terheli.

Másrészt mai meggyőződésünk szerint az ásványszének egyrészt ligninekből, másrészt ligninekből, másrészt lipoidokból keletkeznek, mégpedig a ligninekből a súly % -os C tartalom állandó növekedése és a lipoidokból eredeti % -os összetételük közelítő állandósága mellett. Tekintettel arra, hogy a ligninek átlag összetétele eléggé megfelel a  $C_2H_2O$  atomarányának és a lipoidoké szintén adva van /általában gyantákra:  $C_{10}H_{15}O_5$ , zsírsavakra:  $C_9H_{18}O$ , viaszokra  $C_{25}H_{50}O$  mindkét anyagcsoport és keverékeinek széneseülés folyamán lehetséges összetétel változása ismeretes, továbbá kiszámítható, hogy milyen lignin-lipoid keverékarány, illetve széneseü-



lési állapot zárja ki a két szabály kokszprognózisának ellentmondását. Csak akkor foglalkozhatunk a szabályok értékével, ha ellentmondásuk ki van zárva és ebben az esetben is csak akkor, ha szénelemzésiadatainkat helyesnek tekintjük. Talán nem felesleges az utóbbi megállapítás indokolása. Természetesen az elemzési adatokra vonatkozó feltétel indokolásra nem szorul és minden "szabály kivételétől" eltekintve a körébe vágó esetek többségére áll, tehát tapasztaláson alapszik és valamely fennálló "ok" következménye. Ha tehát ugyanezen esetekre két vagy több szabály is vonatkozik, akkor csak az esetek ama szűkebb körére állhatnak együttesen, amelyekre egyformán beválnak, vagyis azonos ok következményei. Ismeretes például, hogy a  $pV = RT$  "gáztörvény" ideális gázokra áll, de reális gázoknál annál kevésbé, mennél nagyobb a nyomás és mennél kisebb a hőmérséklet, tehát az utóbbiakra vonatkozólag csak "szabály" és Van der Waals elmélete a reális gázok "kivételes viselkedésének" okát is adja.

kokszprognózis szabályaink, illetőleg a kivételek és ellentmondások oka valószínűleg az, hogy csak olyan ásványszénre állhatnak, amelyek egy bizonyos legkisebb, valószínűleg 30/ súly % "lipoidokat tartalmazó lipoid- lignin elegyekből képződtek. 93. Ilyen elgyek kezdet állapotára nézve például mindkét szabály egybevágóan "homokos" kokszot jósolhat, majd a ligninszenesülés egy bizonyos fokától kezdve mindkét szabály már darabos koksz képződésére mutat és nem fordulhat elő a szenesülés olyan szakasza, amelyen belül a két szabály prognózisa ellentmond a jellemzett elegy szenesülési számértékére nézve.

Aránytalanság volna, ha szabályaink példával szemléltetett érvényességi területét itt részletesen indokolnánk. Elegendő a gondolatmenet következő vázlata.

A ligninszenesüléssel járó elemi összetétel változás alapján eléggé helyt álló, hogy ezt a folyamatot a  $C_2H_2O - x H_2O \rightarrow C_2 / H_2O_{1-x}$  sztöchiometriai egyenlettel jellemezzük. Tehát "x" a szenesülés foka és számértéke csak 0 és 1 határok között változhatik. Tiszta humitok súly % -os H tartalma e szerint

$$\% H = \frac{12 - 2x \cdot 100}{24 + 18 - 18x} = \frac{4,762}{1 - 0,429x}$$

súly % -os oxigéntartalmuk viszont



$$\% O = \frac{16 - 16x \cdot 100}{24 + 18 - 18x} = \frac{38,1}{1 - 0,429x}$$

Ezzel szemben a bitumen szenesülés folyamán a súly % -os elemi összetétel közel állandó: % H = 11,3 és % O = 10,9. Ha tehát m súlyrész lignin és n súlyrész bitumen-képző lipoid keveréke szenesül, akkor a termékben

$$\% C = \frac{4,762m / 1-x/ + 11,315 n}{m / 1-0,429 x/ + n} \quad \text{és}$$

$$\% O = \frac{38,1 m / 1-x/ + 10,945 n}{m / 1-0,429 x/ + n} \quad \text{Ennélfogva}$$

$$\frac{\% O}{\% H} = \frac{38,1 m / 1-x/ + 10,9 n}{4,76 m / 1-x/ + 11,3 n} \quad \text{illetőleg}$$

$$\% H - 0,125 \% O = \frac{10 n}{m / 1-0,429 x/ + n}$$

Az utolsó két egyenlet három ismeretlenes, de megoldható ha a számlálókát és nevezőket m-1 -el osztva  $u = \frac{n}{m}$ -et helyettesítünk. Szász Oszkár szabályára alkalmazva

$$\frac{\% O}{\% H} = \frac{38,1 / 1-x/ + 10,9 u}{4,76 / 1-x/ + 11,3 u} = 2 \quad \text{illetőleg régi szabályunkra alkalmazva}$$

$$\% H - 0,125 \% O = \frac{10 u}{1 - 0,429 x + u} = 4$$

Ebből az immár két ismeretlenes egyenletrendszerből  $x = 0,824$  és  $u = \frac{n}{m} = 0,43$  tehát a kezdeti elegyben 1 súlyrész lipoidra 2,32 súlyrész lignin /30 súly % lipoid és 70 % lignin/.  $x = 0,824$  lignin szenesülési fokán, vagyis az ekkori szénre nézve 84,1 % C, 5,31 % H, és 10,6 % O volnának a helyes elemzési adatok, míg az eredeti lipoid- lignin- elegyre 63,37 % C, 6,71 % H, 29,1 % O.

Tehát az eredeti elegyösszetétel alapján  $\frac{\% O}{\% H} = 4,45$ , és  $\% H - 0,$



$125\% \text{ O} = 2,97$  vagyis egyik szabály szerint sem várható darabos koks, míg  $x = 0,824$  ligninszenesülési fokon  $\% \text{ O} : \% \text{ H} = 2$  és  $\% \text{ H} - 0,125 \% \text{ O} = 4$ , azaz mindkét szabály szerint darabos koks várható. Vagyis ilyen nyers elegy összetétel mellett már nincs szenesülési szakasz, amelyen belül a két szabály ellentmondhatna.

Eredményünk szerint a szabályoknak akkor vehetjük hasznát, ha valamelyszen hibátlan elemi analizise alapján azonos koks-prognózist adnak. Ismétlem, a koksizálási kísérletet ezek a szabályok nem pótolhatják, de a kísérlet előkészítésében nagy segítségünkre lehetnek és elméleti szempontból kár volna a "szabály" voltuk tagadása, mert hiányukban nem kutathatnók kiveteles be nem válásuk okát.

Tekintetbe kell vennünk azt is, hogy szén szervesen kötött O és S tartalmának a koksizáláskor hasonló szerep jut és erre a szabályok használatakor figyelemmel kell lennünk. Értékes szempont továbbá, hogy a lipoid-lignin elegyek szenesülésének fokát eddig csak egyoldalúan a ligninekén mérhetjük. De nyilvánvaló, hogy a két elegyrész mindig egymás mellett, azonos körülmények között szenesül, tehát szenesülési termékük a szó igaz értelmében a "paragenesis" természetadta példája. Olyan kísérletet pótol ez a példa, amelyet laboratóriumi munkánk idő keretében sohasem végezhetünk el.

Különleges elbirálás alá edik a koks szilárdság kérdése, ha az ásványszén hamuja sok. Hazai viszonylatban ez az elég gyakori. Általában a hamuképző alkatrészek nem épülnek be a grafitrácsba, tehát a nagy hőmérsékleten készült koksban csak "köztes állomány"-ként szerepelhetnek, mint a "salakzárványok" fémekben. Kokszbeli suly - és térfogat  $\%$ -ának merőszáma nem nagyon különbözhetik, mert a grafit sűrűség középértéke  $2,25 \text{ g/cm}^3$ , a hamuképző pedig  $2,6 \text{ g/cm}^3$ . Szemcsehalmozban a hézagtérfogat legalább  $33\%$  szokott lenni, tehát legfeljebb akkora térfogatú "folyékony fázis" fér bele. Szilárd grafitmalmozban  $33$  térfogat  $\%$  folyékony hamuképző még elférhet "köztes" állományként és ez az előbbi sűrűségadatok alapján  $44$  suly  $\%$  hamut jelent. Ennél nagyobb hamumennyiség mellett csak a koks grafitállománya lehet köztes, tehát a koks szilárdság tulajdonképp a hamuképző szilárdságát jelentené. Mindezek a kapcsolatok csakis abban az esetben állnak és tárgyalhatók általánosan, ha a koks grafit - és hamuképző állományának kölcsönös eloszlása egyenletes. feltéve, hogy ez az egyenletes eloszlás valóban fennáll, a



kokszszilárdságról előbb kifejtettek, csak addig lehetnek érvényesek, amíg a hamuképző mennyisége kicsi, de ebben a kedvező esetben is sokkal gyorsabb és főképp sokkal biztosabb a koksz szilárdság mérése, mint a kiszámítás. Ellenben hasznos a számítás elvi tárgyalása mert megmutatja a kokszövet és a koksz szilárdság között fennálló kapcsolat okait. Csakis ezért foglalkoztunk a kokszszilárdság számításával.

#### VI. Az ásványszén redukciója és hidrogénezése.

Berthelot M. 1869 -ben a hidrogénjodiddal kísérte meg az ásványszén redukcióját. A sav tömény vizes oldatával együtt üvegcsőbe helyezett szénörleményt az üvegcső beforrasztása után 270-280 °C -ig hevítette. Lehűtés után a megnyitott csőben  $C_nH_{2n+2}$  összetételű szénhidrogének mellett sok  $H_2$  gázt is talált/94./ Olyan messzemenő hidrogénezés következett be, hogy az ásványszén eredeti alkatára következtetést levonni már nem lehetett. Mérsékelt hőmérsékleten készült rászén hidrogénezéséről is beszámol Berthelot, de hangsúlyozza, hogy az erősen kiizzított rászénre a  $H_2$  már nem volt hatással, Berthelot kísérletét később több kutató ismételte. 1915 és 1916 -ban részletesen tanulmányozták a szóbanforgó folyamatot Fischer F. és Tropsch H./95./ a mülheimi szénkutató intézetben. Tapasztalataik szerint különböző ásványszénféleségek közül a legnagyobb mértékben azo hidrogéneződtek, amelyek súly %-os hidrogéntartalma már eléve is a legnagyobb volt. Más hidrogénező, illetve redukáló reagensekkel mindig ugyanez a jelenség mutatkozott. Első sorban a nátriumformiát alkalmazásával próbálkoztak./96./ Ez a reagens 350° C -on a  $2 Na H COO \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CO + 2H$  egyenlet szerint szolgáltat szénmonoxidot és naszcens  $H$  -t illetve molekuláris  $H_2$  gázt és ugyancsak erős redukciót, illetve hidrogénezést okoz, bár hatása nem olyan belterjes mint a hidrogénjodidé. Kísérleteiket autoklávban ásványszénörlemény, víz és  $Na HCOO$  jelenlétében 350 - 450° C közötti hőmérsékleten hajtották végre; reakciotermékül sok etiléterben oldható anyagot kaptak. Ilyen hőmérsékleten azonban az ásványszén szerves állaga már krakkot szenved és a formiátból szá-



baduló naszcens hidrogén nem csak az ásványszén állagával, hanem krakktermékeivel is kölcsönhatásba lép. Pl. fenolokból aromás szénhidrogéneket is termel de az éterben oldható termékek nagy része sok oxigént is tartalmaz és legnagyobb része nehezen illó.

Figyelmet érdemel, hogy a tőzegek kezelése Na formiáttal kisebb sikerrel jár, mint a barnaszéneké, viszont kőszének kezeléskor a siker a szenesülés fokozódásával csökken, mintha a "diszponibilis hidrogén" súly %-os szénbeli mennyiségével  $\%H = 0,125$   $\% O$ / volna arányos, végeredményben a hatás elég belterjes, de az ásványszén aromás összetevőinek alkata mégis nagyrészt megmarad. 97.

Még enyhébben működik a "vizgáz"-reakciónak mondott  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$  folyamat amely  $450^\circ C$ -on acélantoklávban a vassal katalizáló hatása miatt elég gyorsan az egyensúlyig lefolyik. Legjobban  $400^\circ C$  hőmérsékleten hatott a vizgázreakció ásványszénkre, a termékek hasonlóak a formiáttal kapottakhoz, de a hatás észrevehetően kisebb, mint a formiáté viszont sokkal nagyobb, mint a molekuláris hidrogén. 98./

Igen érdekes és ipari értelemben jelentőségteljes az ásványszének hidrogénezése és redukciója molekuláris  $H_2$  gázzal.

1913-ban fejezte be Bergius a  $H_2$  gáz nyomás alatt laboratóriumban végzett ásványszénkrakkolási kísérleteit. Lényegében ez a módszer az amerikai ásványolajiparban kezdeményezett hidrogénező krakk továbbfejlesztése illetve alkalmazása ásványszénkre és hatása a Le Chatelier elve alapján előre látható. Állítólag egy amerikai ásványolaj lepárló üzem vezetője figyelte meg 1861-ben, amikorra távolléte alatt tovább fűtette a lepárló üstjét, hogy kenőolajfrakciók helyett lámpaolaj desztillálódott. 99/ De már 1859-ben Atwood amerikai szabadalmat kapott az olajkrakkolásra. Viszont ipari méretekben ezt az eljárást csak 1913-ban alkalmazta Burton WM. M./100./ Sokszorosán igazolt tapasztalat, hogy krakkoláskor általában a lebontott szerves vegyületekénél nagyobb és kisebb molekulásulyu termékek keletkeznek, az utóbbiak sorában több-kevesebb  $H_2$  és egyéb gázok jelentkeznek, tehát gázfejlődés miatt erős térfo-gatnövekedés következik be. Ennél fogva Le Chatelier elve alapján tetemes kezdeti  $H_2$  nyomás a  $H_2$  és egyéb gázok lehasadását szükségképpen hátráltatja, esetleg  $H_2$  hozzáadása is bekövetkezik. Bőséges ásványolajipari tapasztalat beigazolta, hogy a  $H_2$  nyomás alatt



végzett krakk a nyíltláncos szénhidrogéneket szimmetrikusan, kb. közepükön szakítja el, amíg közönséges nyomáson a láncok két végét hasítja le. Ennélfogva  $H_2$  nyomás alatt kevesebb kis molekula-töredék keletkezik és főként kevesebb telítetlen szénhidrogén.

Előrelátható az is, hogy a  $H_2$  hozzáadását katalizátorok segítik és ilyenekként Sabatier - Senderens tapasztalása alapján a finoman elosztott Ni és általában a vas fémek kínálkoztak. De az ásványszénkéntartalma ezeket a fémkatalizátorokat azonnal kénezi, illetve megmérgezi vagyis működésüket megszünteti, mintha a rendszerben jelen sem volnának. Érthető tehát, hogy Bergius módszere mindaddig nem érvényesülhetett teljesen, amíg a "kénálló katalizátorok" ismeretlenek voltak, 1924-ben Műegyetemünkön dr. Varga József professzor/101/ és egyidejűleg, de tőle függetlenül az J.G. Farbanindustrie kutató laboratóriumában is észrevették, hogy a W és Mo oxidjai és szulfidjai erősen katalizálják a  $H_2$  nyomás alatt végzett krakk során a  $H_2$  hozzáadását, valamint a lebomló vegyületekben C-hez kötött S-nek  $H_2S$ -be való jutását. Ennek a felfedezésnek nyomában egy csapásra sokkal eredményesebbé vált mind az ásványszén hidrogénező krakkja, mind a szénlepárlás termékeinek redukciója és hidrogénezése. Kezdetben autóklavban szakaszos üzemben olyképp végezték a hidrogénező krakkot/102/, hogy a kezelendő kátrányt, vagy egyenesen az ásványszén örleményt a W - Mo oxid, illetve szulfid katalizátorral összekeverve kb. 80 atm.  $H_2$  gáz nyomás alá helyezték. Természetesen a  $H_2$  gáz nyomás mellett akkora gáztérfogatnak kell az autóklavban lennie, hogy a  $H_2$  mennyisége jóval több legyen a fogyasztásnál.

Rendesen 450 - 500° C-ig fokozzák a hőmérsékletet, miközben a nyomás rendszeren 200 atm.-ig emelkedik, majd lehűlés után lefuvatják a  $H_2S$  szénhidrogének és a  $H_2$  maradékból álló gázt és az autóklavban maradt terméket lepárolják. Ebből a munkamódszerből fejlesztették a folytonos üzemi eljárást. Csőkigyóban hajtják végre a műveletet, például ásványszénörlemény, kénálló katalizátor és valamely nehéz ásványolaj benső keverékét a szükséges  $H_2$ -vel együtt nyomják be a csőkigyóba, amely fűtőtérben halad és hevül a kívánt felső határhőmérsékletig, végül hűtőn át fuvatják le az összterméket és a maradék gázt a kellő  $H_2$  pótlékkal visszaforgatják a rendszerbe. Ezzel a világszerte elterjedt eljárással igen sok ásványolaj készül szénből, vagy kátrányokból.



VII. Az ásványszén oxidációja.

Már reámutattunk arra, hogy a telep helyén fekvő szénkincs és az atmoszféra oxigénjének hatása alá kerül. Készen a sohasem légmentesen tömítő fedürétegeken keresztül férkőzik hozzá a levegő oxigénje, részben a vízben oldott levegő oxigén jut el hozzá a földkéregben mozgó vízzel együtt. Ez a gyéren és lassan érkező oxigén jelentékeny szerepet visz az ásványszén fokozatos szenesülésben. Sokkal belterjesebb oxidáció következik be akkor, ha az ásványszén a telep kibuvása helyén a felszínre kerül, illetve ha a bányaművelés nyomás aknákon és tárnákon keresztül az atmoszféra közvetlenül éri a feltárt széntelepet, vagy ha a jövesztett szén a külszínen vesztéssel.

Ilyen körülmények között némely ásványszén a megélénkülő oxidáció miatt fel is melegszik, sőt meg is gyulladhat amiről már volt szó. Akár így, akár kívülről közölt hő révén gyullad meg a szén, elegendő levegő hozzájárulása mellett teljesen oxidálódik és a hamu hátrahagyása mellett egész szerves állaga  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  és  $\text{SO}_2$  alakban a füstgázzal távozik. De a szén elégésének, illetve elégetésének jelenségei inkább a tüzeléstan körébe vágnak, mert a szén eredeti alkatára nézve keveset mondanak, ugyanezért az ásványszénnek, vagy kokszfélek feldolgozása tüzelógázokká, illetve a különböző generátorüzem /léggáz, vízgáz, Dawson gáz - gyártás/ vegyi folyamatai sem szorosan az ásványszén kémia körébe tartoznak. Sőt éppen a vízgázgyártás kémiai alapreakciója: a Fontana folyamat  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  révén minden elszenesíthető anyag alkalmas vízgáz előállítására, azontul tehát az utóbbiból szénhidrogének szintézisére is.

Csupán időszerűségek és nagy műszaki jelentőségükre való tekintettel érintjük a felsorolt eljárásokat.

A nyersszénrel járó léggázgenerátor aknás kemence; alulról nyugvó, vagy lassan forgó /Kerpely féle/ rácson át levegőt juttatnak közvetlenül a rács fölött égő szénbe. Élénk égés miatt az itt felszabaduló hő hevíti a felfelé egymásután következő betétszinte-



ket, részint sugárzás részint az égési szintből felemelkedő füstgáz érezhető melege révén. Közvetlenül az égési szint fölött következő izzó kokszszintben az égés során képződött  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}_2$  C

$2\text{CO}$  folyamat révén szénmonoxiddá redukálódik, vagyis a "füstgáz" generátorgáz"-zá alakul. Sztöchiometriás értelemben a  $21 \text{ CO}_2 + 79 \text{ N}_2 + 21 \text{ C} \rightarrow 42 \text{ CO} + 79 \text{ N}_2$  egyenlet mutatja ezt az átalakulást. Egymásután felfelé szükségképp az égési, a generátorgáz a kokszolási, a párlási, a bertináló és száradási szint következnek az aknában, tehát elég magas anyagoszlop esetben elképzelhető volna az is, hogy a legfelsőbb szint közönséges hőmérsékletű. De az anyagoszlop általban sokkal alacsonyabb, ezért a távozó meleg gáz nemcsak a generátorgáz és a lepárlási gáz keveréke, hanem a szénből távozó víz és kátrány gőzeit is tartalmazza. Lehűlésekor tehát a lepárlási víz és a "generátorkátrány" sűrűsödik meg és válik le belőle. Ilyen körülmények között lepárlás ellenáramban közvetlen öblítő gázfűtéssel folyik és a hőmérséklet fokozatos növekedése miatt a kátrány  $350$  és  $550^\circ \text{C}$  között szabadul, túl nem hevülhet, tehát másodlagos "aromatizáló" átalakulás nélkül "párlási kátrány" minőségében sűrithető. Ez a tény figyelmet érdemel, mert a szén párlását a nyers ásványszénnekkel járó generátor a kátránytermelés szempontjából helyettesítheti és egyúttal a szén leggazdaságosabb eltüzelését is biztosítja. A kihozott fűtőérték a következő megfontolásból vezethető le.

Ha például valamely  $5000 \text{ kcal/kg}$  égésmelegű ásványszén  $10$  súly % párlási kátrány  $100 \text{ kg-onként } 20 \text{ m}^3$   $5000 \text{ kcal/m}^3$  égés melegű lepárlási gázt,  $50$  súly % kokszot és  $15$  súly % hamut ad, akkor a kokszban  $35 \text{ kg}$  az eléghető C.  $2 \text{ C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}$ , tehát  $24 \text{ kg C}$ -ből és  $22,4 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ -ből  $44,8 \text{ m}^3 \text{ CO}$ , vagyis  $44,8 \text{ CO} + \frac{79}{21} \cdot 22,4 \text{ N}_2 = 129 \text{ m}^3$  generátor gáz lesz. De  $1 \text{ norm. m}^3 \text{ CO}$  égésmelege  $3020 \text{ Kcal}$  tehát  $44,8 \cdot 3020 = 135296 \text{ Kcal}$  a  $129 \text{ m}^3$  generátorgáz összes égésmelege,  $/\text{m}^3\text{-enként} \sim 1049 \text{ Kcal/}$  immár  $35 \text{ kg C}$ -ből  $\frac{35}{24} \cdot 109 = 18,8 \text{ m}^3$  generátorgáz származik,  $\frac{35}{24} \cdot 135296 = 197306 \text{ Kcal}$  összes égésmeleggel. Ehhez járul  $20 \text{ m}^3$  lepárlási gáz  $100,000 \text{ Kcal}$  összes égésmeleggel. Vagyis ásványszénünkből mázsaként  $188 + 20 = 208 \text{ m}^3$  kevert gázt szolgáltat a generátor  $197306 + 100,000 = 297306 \text{ Kcal}$  összes égésmeleggel  $/142 \text{ q Kcal/m}^3$  ásványszénünk  $1 \text{ kg-jára } 2,08 \text{ m}^3$  kevert



gáz és 2973 Kcal égésmeleg esik: az ásványszén égésmelegének 59 % a lehűlt gázalaku tüzelőben rendelkezésre áll.

További 900 Kcal égésmeleget képvisel az 1 kg ásványszénből nyerhető 0,1 kg párlási kátrány, mert égésmelege kereken 9000 kal/kg, vagyis a nyers szén égésmelegéből 3873 Kcal -t, kereken 77 %-ot kinyertünk és legfeljebb 23 %-a veszik el, ha az illó termékek érezhető és latens melege teljes egészében hasznosítatlan marad. Ha ellenben az előbbi ásványszénét  $1000^{\circ}\text{C}$ -ig lepároljuk és kokszából vizgást termelünk, akkor a Fontana reakció endotermiája miatt nem várhatunk a  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 - 28,3 \text{ Kcal}$  egyenlet szerint 12 kg C-ből  $44,8 \text{ m}^3$  vizgást, mert a koksz hamarosan lehülne. Ezért például Dellwik-Fleischer eljárása szerint csak 1,2 m magas kokszoszlopot tartanak a generátorban és azt szakaszosan váltakozva 1-2 percreg sűrített levegővel fehérizzóvá fújtatják, majd 6-8 percreg vizgóz befúvással vizgást fejlesztenek. Elméletileg a  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 97,7 \text{ Kcal}$  és  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 - 28,3 \text{ Kcal}$  termokémiai egyenletek alapján a  $28,3 \times x = 97,7$  egyenlet szerint  $x = 3,45$ , tehát kereken a  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{C O}_2 + 97,7 \text{ Kcal}$

$$3,5 / \text{C} + \text{H}_2\text{O} / = 3,5 / \text{CO} + \text{H}_2 / - 97,7 \text{ Kcal}$$

$4,5 \text{ C} + \text{O}_2 + 3,5 \text{ H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3,5 / \text{CO} + \text{H}_2 /$  kihozatalra számíthatunk, vagyis

$4,5 \cdot 12 = 54 \text{ kg C-ből } 3,5 \cdot 44,2 = 157 \text{ m}^3 \text{ vizgázra } / 1 \text{ kg C-ből legfeljebb } 2,9 \text{ m}^3 \text{-re/}$  ásványszénünk 1 kg-jából csak  $0,35 \cdot 2,9 = 1,02 \text{ m}^3 \text{-re}$ . Am az elméleti vizgáz égésmelege  $[3200 + 3500] 1/2 = 3350 \text{ Kcal/m}^3$ , tehát ásványszénünk égésmelegének legfeljebb  $303 \cdot 500 : 5000 = 60,7 \%$  -a jut a vizgázba, gyakorlatilag azonban jóval kevesebb. Rendesen a nyers szénnel járó generátorba levegőn kívül vizgózt is fújtatnak, hogy a rács hőmérsékletét mérsékeljék, ezért végeredményben a generátorgázhoz a lepárlási gázon kívül bizonyos hányad vizgáz is keveredik.

Egykor még a Dellwik-Fleischer módszer használatbavétele előtt levegő és gőz együttes befújtatása által folytonos üzemben alkalmazták a Fontana reakciót és Dowson gázt termeltek, amelynek égésmelege a generátor - és vizgázé közé esett.

Visszont a sok hidrogént fogyasztó új szintézisek céljaira a vizgáz termelése előnyösebb, mert CO tartalmát a "vizgázreakció"



$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  egyenlete szerint, szintén  $\text{H}_2$  termelésére fordíthatjuk.

Levegővel illetve a benne foglalt elemi oxigénnel, nemcsak az ásványszenekeket, hanem párlási és koksizációs kátrányokat is oxidálhatjuk, mégpedig jóval a gyulás hőmérséklet alatt. Ilyen kezelés révén a kátrányokból fokozatosan kioxidálhatjuk azok H tartalmát és növelhetjük a kátrány szurokmaradványát, illetve fokozhatjuk a kátrányok és a szurok lágyulási hőmérsékletét, amit a brikettkötő szurok szaporítása érdekében gyakran meg is kell tennünk. Érdekes körülmény, hogy a szóbanforgó kátrányoxidálás inkább a kátrány hidrogéntartalmát apasztja, mit oxigéntartalmát növeli.

A szoros értelemben vett ásványszénkémia szempontjából igen tanulságos az oxidáló kémszerekkel eszközölt oxidáció. Például az ásványszén N-tartalmának meghatározására használt Kjeldahl féle módszer kénsavval végzi az oxidációt. Forráspontjának hőmérsékletén  $/338^\circ \text{C}/$  a tömény kénsav a  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$  egyenlet szerint szolgáltat oxigént és ez az utóbbi nascens /atomos/ állapotban és felszabadulása hőmérsékleten lassanként az ásványszén egész szerves állagát elégit  $\text{CO}_2$ -vé és  $\text{H}_2\text{O}$ -vá, viszont az N ammóniumsulfát alakban oldatba jut. Kezdetben a szénörleményből és fölös tömény kénsavból álló rendszer fekete zaggá lesz, de fokozatosan szintelen oldattá változik, ha homokfürdőn elég hosszú ideig hevítjük. végül az átlátszó és rendszeresen szintelen oldatot lehűtjük, felhígítjuk és a szulfátból luggal felszabadított ammóniát lepároljuk, fölös titeres, mért, hígsvaban fel fogjuk és a savfolósleget methylorange indikáció mellett visszatitráljuk. Minden mol  $\text{NH}_3$  egy atom N-nek felel meg, tehát ilyen úton az ásványszén % N tartalmát valóban meghatározhatjuk.

Nemcsak a szoros értelemben vett ásványszenekeket, hanem a durván kristályos grafitot is oxidálja a tömény kénsav, különösen kis mennyiségű erős oxidáló szer /például  $\text{H Mn O}_4$ ,  $\text{H}_2 \text{Cr O}_4$ / jelenlétében. Ilyenkor a grafitkristályok bibor, vagy kék színt öltenek, megduzzadnak mert rácsrétegeik közé  $\text{HSO}_4$  csoportok épülnek be, amíg a rétegben fekvő szomszédos szénatomok középpont távolsága változatlanul,  $1,42 \text{ \AA}$  marad a rétegtávolság  $3,44$ -ről  $4,55 \text{ \AA}$ -re növekszik. Hoffmann és Frennel vizsgálatai szerint /103./ legfeljebb 1  $\text{HSO}_4$  csoport épült be 32 atom C-re /grafit biszulfát - grafithid-



roszulfát/. Vizzel a kénsav kimosható ugyan de a visszanyert termékben 1-2 súly % O marad és az a mellett szól, hogy az oxidáció első lépésében keletkezett oxidszármazék a kénsavval savanyu sóvá egyesül, amelyeket a víz hidrolitosan lebont. Ennek megfelelően a grafit elveszti hidrofóbiáját, a kezelt termék könnyen nedvesedik és grafitcsók előállítására alkalmas, mert rácsában hidroxilgyökök  $\text{HSO}_4$  illetve O/ épültek be.

Egyébként régóta ismeretes, hogy a grafit erőlyes nedves oxidáció /például klorátos tömény  $\text{HNO}_3$  kezelés/ révén olyan terméké alakítható, amely lugokban peptizál, illetőleg oldódik. Egykor "grafitsav"-nak mondták az ilyen terméket, sőt Brodie a  $\text{H}_4\text{C}_{11}\text{O}_5$  képlettel illette. Melegítés hatására CO és  $\text{CO}_2$  lehasadása közben robbanásszerűen bomlik a "grafitsav" és porfinom szenes maradványát oxidáló szerek könnyen  $\text{C}_6/\text{COOH}/_6$ -á, vagyis mellitsavvá oxidálják és ez lugos közegben fel is oldódik. Különösen lugos  $\text{KMnO}_4$  oldatban a ki nem izzított faszén is mellitsavvá oxidálódik és feloldódik. Hoffmann és munkatársai a "grafitsavak"-ról is kimutatták, hogy hidrofil grafit oxidok, amelyekben az oxigén atomok a grafitkristály rács síkjai közé épültek de, miközben a rács sík távolság 3,4 Å-ról 6-11 Å-re növekszik. /104./

Kégen tapasztalták, hogy az ásványsszenek tömény salétromsavval már szobahőmérsékleten reagálnak, sőt ilyenkor a rendszer hőfejlődés miatt erősen fel is melegszik. Ásványsszen örleményével olyan hevessé válhatik a reakció, hogy a keverék kisebb edényből felforrás és habzás miatt ki is fut. Sok barna  $\text{NO}_2$  gáz távozik belőle élénk buborékolás közben és az oldatban került szerves vegyületek a folyadék felületi feszültségét annyira csökkenti, hogy bőséges hab származik. A leírt folyamat  $\text{NO}_2$  terméke bizonyítja, hogy az oxidáló folyamat első sorban a  $2\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$  egyenlet szerint megy végbe, tehát az atomos /nascens/ O adódik át az ásványsszen szerves állagának. Fölös  $\text{HNO}_3$  alkalmazása hőkapacitása miatt mérsékli a melegedést és egyuttal megmutatja, hogy ilyen körülmények között a reakció koránsem oxidálja az ásványsszen egész szerves állagát  $\text{CO}_2$ -vé és  $\text{H}_2\text{O}$ -vá. Sőt a reakció befejezése után a rendszert vízzel hígítva leszűrhetjük a szilárd maradványt, amely vízzel való alapos kimosás után, szinte ugyanolyan külsejű, mint a kezelésbe vett nyersszén. Viszont a szűrőn áthaladt oldat rendesen sötét



sárga és mosóvíz egymás után adagolt részletei is szinte egyformán sárga színnel csepegnek le. Ez a jelenség arra mutat, hogy a színező termék a vízben nehezen oldódó sárga restékanyag, /talán nitrofenol szövetű/; vizes oldatában ammónia -, vagy alkálifém-lugok nem okoznak sem csapadékot, sem színváltozást.

Erdekes, hogy az első idevágó kísérleteket Schultze végezte, mert szövettani favizsgálatok során tapasztalta, hogy fadarabkák tömény salétromsavban való áztatás után szövetelemeire foszlathatók szét, és remélte, hogy evvel a fogadással ásványszénből is kiszabadíthat fásodott növényi szövetelemeket.

Ugyancsak Schultze használta a fák és ásványszénnek fellazítására a tömény salétromsav és  $\text{KClO}_3$  keverékét /Schultze féle maceráció/. Ez a módszer jól bevált a szén petrográfiai /mikroszkópiái/ vizsgálat előkészítő eljárásaként. De nagy különbség van a tömény  $\text{HNO}_3$  és tömény  $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3$  maceráló elegy hatása között. Amíg a tömény  $\text{HNO}_3$ -ban az ásványszén külsőleg alig változik, addig a klorátos salétromsavban néhány nap múlva világos szién- barna színt ölt. kimosás után mindkét szilárd termék vizes ammóniával, vagy alkáli fémluggal sötétbarna oldatot szolgáltat. Ezekből a sötét /majdnem fekete/ oldatokból megsavanyításkor bőséges, barna huminsavcsapadék válik le, amelynek leülepedése után az oldat rendszeren szintelen. Némely szén kellő ideig folytatott klorátos - tömény salétromsav - kezelés után kimosva, lugokban teljesen feloldódik, illetve szóllá oszlik. Savanyításra az ilyen oldatból szintén barna huminsavjellegű csapadék válik ki, amely leszűrve és kimosva lugban újra oldódik.

Kreulen D.J.W. amsterdami ásványszén kémikus részletesen tanulmányozta a szén  $\text{O}_2$ -gázzal való oxidációját a céltudatosan létesített kísérleti hőmérséklet függvényében. Arra törekedett, hogy a szén általános osztályozási elvét és módszerét állapítsa meg, amely mind a tüzeléstechnika, mind az ásványszén kémia szempontjából kielégítő. /105./ Gondolatmenete szerint az ásványszén muszaki alkalmazhatóságát a szemcseméretén kívül a sülőképesség és a vegyi reakcióképesség dönti el.

De sülőképessége csak némely ásványszénnek van, tenát egyedül a reakció képesség mérését látja alkalmasnak az imént körülírt minősítő módszer szempontjából, mert nézete szerint megmutatja a minta



tüzeléstechnikai sajátosságait és hidrogénezhetőségét egyaránt. Le kell szegyeznem, hogy nem látok párhuzamosságot a mondott kétféle reakcióképeség között, mert vannak igen könnyen oxidálható ásványszének, amelyek jóval nehezebben hidrogénezhetők, mint számos nehezen oxidálható ásványászati. Viszont Kreulen célkitűzésétől függetlenül is értékesek, az idevágó definíciók, /az „initialis”, vagyis a gyulást kezdeményező hőmérséklete, és a „huminsav- görbéké”/, a kapcsolatos mérési módszerek és gyakorlati utmutatások.

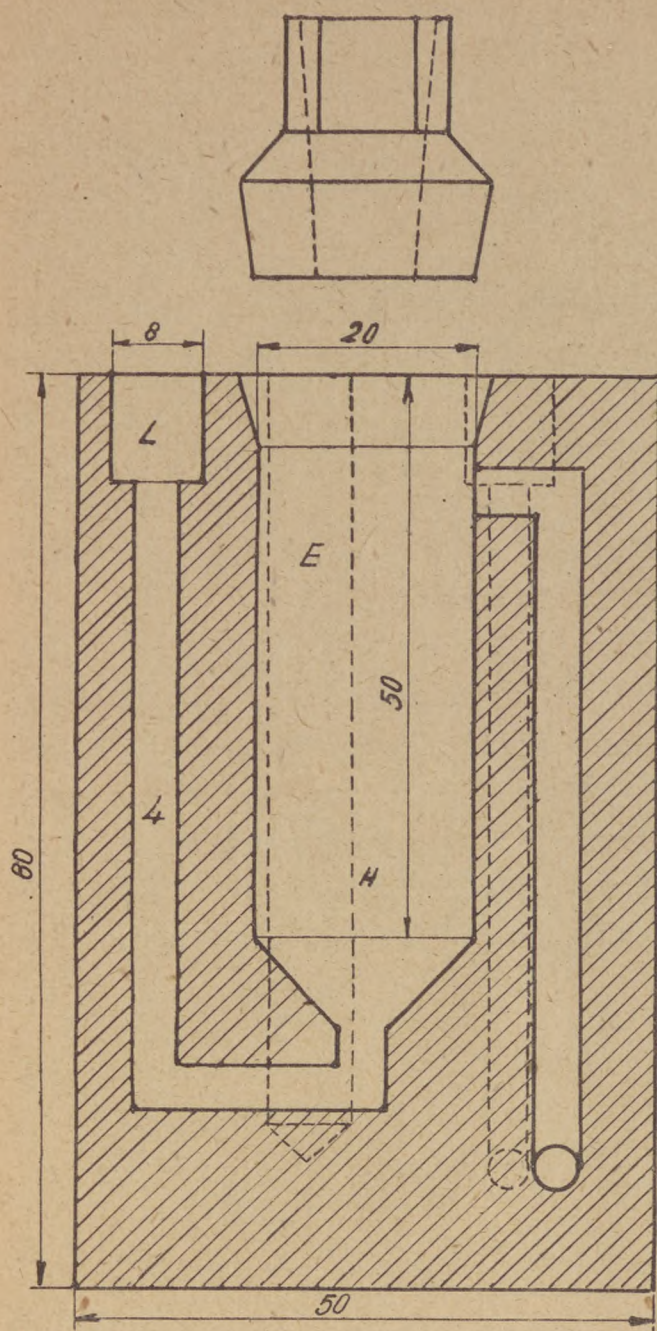
Elsősorban az átlagos szénminta előállítása figyelemre méltó. A minősítendő szénből szokásos „átlagot” veszünk, ezt finom porrá őröljük, amíg sűrű szitán teljesen átesik, majd az így nyert lisztet laboratóriumi /esaváros/ brikettsajtón pasztillázzuk. Ezután a pasztillákat felapritjuk és a töretből két szitával megfelelő közepes méretű frakciót különítünk el. A durvább töretet tovább aprítjuk a finomabb töretfrakciót újból lisztte őrölve és pasztillázva ugyanígy dolgozzuk fel, míg anyagunkból elegendő mennyiségű közepes töret frakciónk van.

Nyilvánvaló, hogy a közepes töretfrakció közelítően monodiszperz szemcsesohalmaz és minden szemcséje a szén átlagösszetételét képviseli, mert igen sok lisztfinom szemcséből áll, egyúttal a monodiszperz szemcsesohalmazt könnyen átjárja az öblítőgáz és egyenlő súlyú adagjaiban egyenlő méretű felületen is éri.

Ilyen átlaganyaggal végezte kísérletét Kreulen, mégpedig az idézett művében méreletesen megrajzolt kétféle kívülről gázlánggal fűthető Al- tömb készülékben, amely biztosítja a megfelelően adagolt és mindenkor az Al - tömbével azonos hőmérsékletre előmelegített  $O_2$  gáz áramot és a vizsgálandó szénminta meg a készülék mindenkor hőmérsékletének megbízható leolvasását.

Becsiszolt Al - dugó, melynek furatán át fent aszbesztel tömitett I. hőmérő süllyeszthető a H rézszitán nyugvó szénmintába. II. hőmérő ugyanilyen tömitéssel a szaggatott vonallal ábrázolt E furatba süllyeszthető. A többi / L és szaggatva rajzolt K / furat az öblítő gáz be és ki vezetésére szolgál. Az  $O_2$  áram sebessége 10 l/h.





3. ábra.

I./ A "gyaulást kezdeményező"/iniciális/ hőmérséklet Meghatározására szolgáló

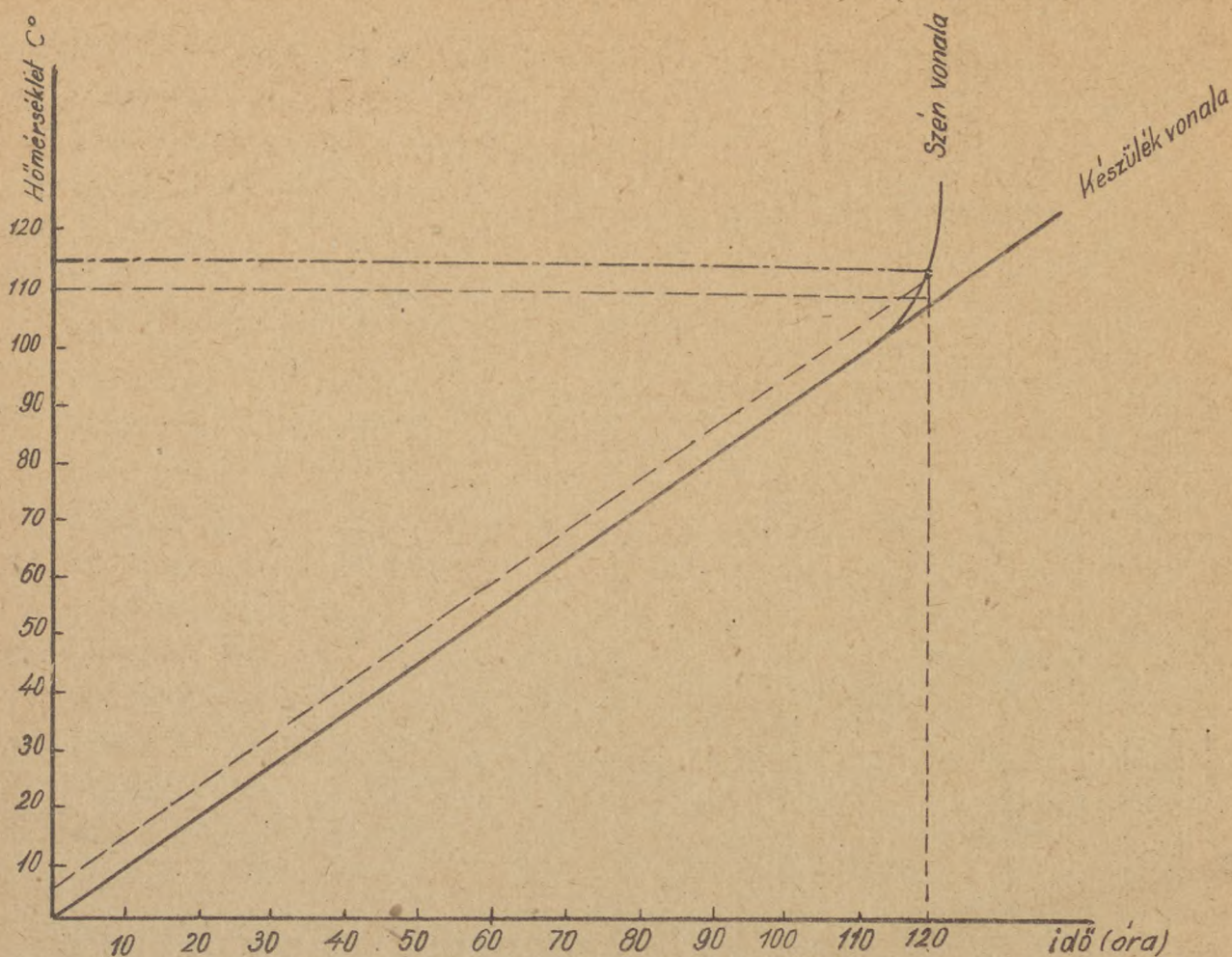
Al -gömb készülék hengeres, furatos, tömb, talpáról gázlánggal hevítjük  $1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$  sebességgel és mindenkor hőmérsékletét a II. furatban álló hőmérőről olvassuk le. Szénmintánk a középső furatban H - réz-szítán nyugszik,  $5\text{ cm}^3$  halmaztérfigatu mennyiségben és a becsiszolt Al dugó furatában fönt aszbeszttel tömitett I. bothőmérő higanytartálya belemerül a szénmintába. Ezt az utóbbi /II./ hőmérőt mindig az előbbi I.-el együtt olvassuk le.

Descartes koordináta rendszerben a hőmérséklet változásokat az idő függvényében ábrázoljuk.

Mindkét hőmérő kezdetben együtt jár, tehát a grafikon ebben a munkában lineáris Egyenesünkkel  $6^{\circ}\text{C}$ -al nagyobb hőmérsékleten párhuzamos segéd- egyenest hú-

zunk. Egy bizonyos készülékhőmérsékleten immár /pd.  $105^{\circ}\text{C}$ -on/ a szénbe merülő hőmérő előre siet, tehát a szénhőmérséklet vonala ezuttal nem esik egybe a készülékhőmérséklettel és segédvonalunkat metszi. A metszésponthoz tartozó hőmérsékletet mondja Kreulen "iniciális" hőmérsékletnek és ez tapasztalatai alapján  $1^{\circ}\text{C}$  - on belüli hibával ismételtlen megállapítható.





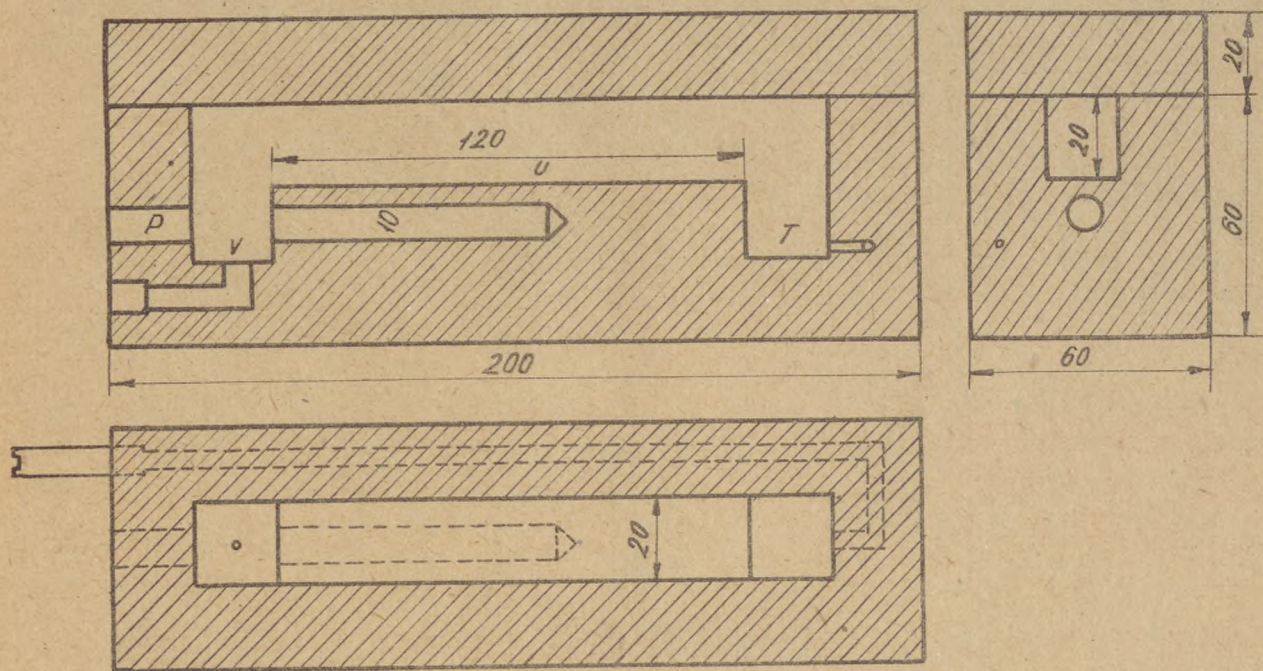
4. ábra.

Módszerét elvi terjedelemben azért közlöm, mert a tüzeléstechnikai "szénaktivitás" mérésére alkalmasabbnak tartom bármely ilyen célra eddig közölt eljárásnál, de a szabályos kivétel érdekében újra utalok Kreulen művére.

Művének ugyanezekben az idézett fejezeteiben tárgyalja Kreulen a "huminsav görbék"-re és a "huminsav tényező"-re vonatkozó elgondolását. Már Dennstedt és Bunz utaltak arra, hogy óvatos oxidáció révén az ásványszén huminjaiból huminsavakat állíthatunk elő, vagyis a széneseülés folyamatát visszajárathatjuk. Bár nem ugyanazokat a huminsavakat kapjuk meg, amelyből a kezelt huminok képződtek, a termék huminsav jellege lényegtelen. Immár Kreulen a  $\text{Humin} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Huminsav}$  egyenlettel jelképezett folyamatot a szén osztályozására kívánja alkalmazni, mert úgy véli, hogy a kevésbé széneseült ásványszén szabványos körülmények között esz-közölt oxidáció alkalmával több huminsavat szolgáltatnak, mint az



erősebben szenasültek ugyanilyen körülmények között. Előrelátható továbbá, hogy az ilyen körülmények között több huminsavat szolgáltató ásványszének is alacsonyabb hőmérséklete is alacsonyabb, tehát könnyebben gyulladnak. Más szóval ez annyit jelent, hogy a himinsavképződésszoka szoros összefüggésben van a szén jellemző sajátosságaival és ezért alkalmasnak ígérkezik a szenek tapasztalati osztályozására. Vitatható ugyan ez a következtetés, de nem vitás, hogy a tüneléstechnikai szénsajátosságok égés közben felületi reakciók következtében nyilvánulnak meg. Ezért Kreulen ebben a vonatkozásban is az általa javasolt fent leírt átlagminták használatára támaszkodik és kísérleteit szintén Al tömb készülékkel végezte. Elgondolását legszemléletesebben a készülék és használatának elvi leírása kapcsán fejezhetjük ki. Ez a készülék ismét üreges Al tömb, amelyben az előbb leírt álló hengeres alakkal ez a készülék alakjához hasonló és hasonló alakú aszbeszt tömítéses fedele van, amely nyomással illeszkedik a készülék alsó feléhez.



5. ábra.

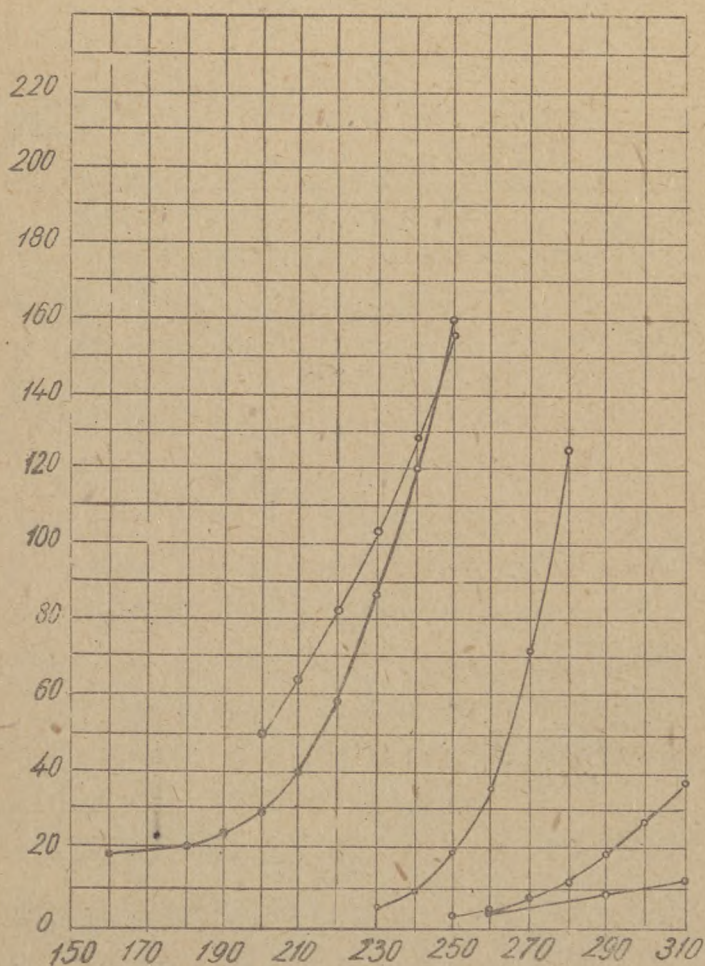
U - val jelzett belső felületére terítjük szét a közepes szemcséméretű átlagszénminta 1 cm<sup>3</sup>-nyi halmaztérfogatu mennyiségét. A q furaton át áramlik 10 L/h sebességgel az oxigén és utközben fel-



veszi a tömb hőmérsékletét, mielőtt az U felületen fekvő szénrögökhez ér. A tömböt talpáról gázlánggal fűtjük, hőmérsékletét a P furatba töltött hőmérőről mindenkor leolvashatjuk.

Kísérlet előtt a kívánt hőmérsékletre fűtjük az üres, fedett készüléket, majd levesszük a fedelét, az U felületen szétterítjük a rögzös szénmintát gyorsan visszahelyezzük a fedelet és megindítjuk  $O_2$  áramot és fél óráig tartjuk a hőmérsékletet. Ezután a fedelet levesszük kiborítjuk a szénmintát  $300\text{ cm}^3$ -es Erlenmayer  $10\text{ cm}^3$  víz +  $20\text{ cm}^3$  5%-os NaOH luggal 5 percig forraljuk a képződött huminsavak oldása végett. A lehűtött lugos kivonatot mércézett iorvikban jelre töltjük, majd keverés és pihentetés után tartalmát szűrőn öntjük keresztül és a szűrt oldatot aliquot részeiben savanyítás után oxidimetriásan titráljuk a huminsavat.

A munka részletes leírását Kreulen idézett művében megtaláljuk.



6. ábra.

Öt különböző szénminta huminsav görbéje. A kis körök egyes meghatározások.



Kreulen tapasztalása szerint ugyanaz a szénminta a leírt módon különböző hőmérsékleteken végzett egyes meghatározásokból a hőmérséklet függvényében folytonos huminsav görbét szolgáltat. Ezek a görbék általános függvényalaknak nem felelnek meg, de jól jellemezhetők Kreulen "huminsav tényező"-jével.  $H_f$ -el, amelynek definíciója

$$H_f = H_{240} \frac{H_T \text{ max-}10^\circ - H_T \text{ max-}20^\circ}{10^\circ}$$

Itt  $H_f$  a keresett tényező,  $H_{240}$  a  $240^\circ \text{ C}$  hőmérsékleten  $1 \text{ cm}^3$  halmaztérfogatu szénmintamennyiséggel végzett kísérlet huminsav kihozata mg-okban.  $H_T \text{ max-}10^\circ - H_T \text{ max-}20^\circ$  a legnagyobb huminsav kihozatokot felölelő görbe részletének /a görbe legmeredekebb részének/  $10^\circ \text{ C}$ -on belüli kihozatkülönbsége. Ha ennek  $1/10$  részét vesszük, miként a képlet követeli, a legmeredekebb /majdnem linearis részének/ közelítő tg értékét kapjuk, vagyis a kihozatváltozás sebességét a hőmérséklet függvényében. Eszerint a "huminsav faktor" definíciója szavakkal kifejezve: a  $240^\circ \text{ C}$ -on elért huminsav kihozatának a szorzata az egy Celsius fokra eső maximális kihozatváltozásával.

Kreulen 80 féle szénnek felvett huminsav görbéje alapján tapasztalta, hogy a  $H_f$  érték 360 és 0 között változik és a kapcsolatos kokszsajátságok táblázata a következő:

$H_f$	koksztminőség
360 - 200	homokos
200 - 120	homokos helyenként alvadt
120 - 50	alvadt
50 - 5	felfuvódott
5 - 1	átmenetes a homokos felé
<1	homokos

Látszik tehát, hogy  $H_f$  értékeknél /kevésbé széneseült ásványszénenél/ a kokszt épúgy homokos, mint egészen kicsi  $H_f$  érté-



keknél / erősen szenesült ásványszénknél/ és szilárd darabos kokszot csak az 5 H<sub>F</sub> 120 huminsav tényező közben várhatunk. Nyilvánvaló, hogy ez a megállapítás teljes összhangban van azzal a régi tapasztalattal, hogy a szilárd darabos kokszot szolgáltató ásványszének rendszeren kőszének, nem pedig barnaszének, vagy antracitok. Eszerint a huminsav tényező ki-ejezi a szén huminoid-jellegét és szenesülési állapotát. Másrészt látszik az is, hogy a huminsav-tényező inkább a szén tüzeléstechnikai sajátosságait mutatja, mint a hidrogénező iparban nyilvánvaló aktivitását.

Hazai szénfeldolgozásunk szempontjából nagy figyelmet érdemelnek Kreulen tapasztalatai, mert szénkinesünk nagyobb része barnaszén. De figyelmet érdemelnek általában is hiszen a huminsav görbék egyenesen megmutatják, hogy mennyi huminsavat termelhetnek az ásványszénkből. Mihelyt huminsavuk van, mérsékelt hevítéssel dekarboxilálhatjuk azokat és olyan fenolokat kapunk amelyek a fenolplasztok gyártására alkalmasak lehetnek. Igen valószínű, hogy a szén oxidációja és lugzása útján sokkal nagyobb fenolkihozathoz juthatnak, mint a párlási kátrányon keresztül. Egyenlőre nem tudjuk, hogy ilyen lugzás útján, vagyis huminsavakon keresztül termelt fenolokból miféle sajátosságú fenolplasztokat kapnánk.

#### VIII. A szén természetes rendszere.

Szükségesnek látszik, hogy előljáróban a természetrajzi rendszerek néhány alapfogalmával foglalkozzunk. Az élő és ásványok világa szinte áttekinthetetlenül változatos és régóta arra ösztönzi a megfigyelő embert, hogy rendszert alkosson ennek a sokadalomnak felosztására, illetve áttekintésére. Első sorban a legfeltűnőbb sajátosságok alapján az elevenek és élettelenek nagy csoportja volt elkülöníthető. De bármilyen érthetőnek látszik ez az első határ, mind a mai napig nélkülözzük az élet vitathatatlan definícióját, sőt éppen az utolsó fél-század folyamán ismertük meg az élő és élettelenek bélyegeit egyaránt vi-



lő vírusokat, tehát a szóbanforgó két valóság határa egyre elmosódottabb. Nincsen határ az állat és növényország között sem, és ugyanilyen bizonytalan a szűkebb rendszertani csoportok zöme. Rendszerező törekvéseiben már évezredekkel ezelőtt rádöbbsent a gondolkodó ember a fenálló nehézségekre, mégsem hagyta félbe az idevágó erőfeszítéseit. Sokféle sikertelen rendszertani próbálkozás közepette világossá vált, hogy elvi szempontból két ut vezet a cél felé: a hasonló tulajdonságok alapján csoportosító „mesterséges” és a közös ősök alapján csoportosító „természetes” osztályozás.

Nyilvánvaló, hogy a mesterséges rendszerezés gyakorlatiból, mert a besorolandók minden egyede magán viseli tulajdonságait, tehát nem szorulunk a sokszor végrehajthatatlan családfa kutatására. Ezenfelül a mesterséges rendszerezés egyformán alkalmasnak látszik élő és élettelenek osztályozására, mert társadalmi értelemben „közös ősookról” illetve „rokonságról” csak a bioszféra rendszertani csoportjaival kapcsolatban szoktunk szólni. Mihelyt azonban elmélyedünk a mesterséges rendszerezés alapgondolatában, kitűnik, hogy a latbaeső hasonlóságok csakis olyan együvé tartozás külső jelei lehetnek amilyent a természetes rendszerezés kifejez és újra rádöbbsenünk arra, hogy az élő és élettelenek világa között nincsen éles határ. Pd. mély értelmű lett a „családfa” kitételnek a nyilván élettelen rádióaktív elemek sorában, amelyek a sugárzás különleges sajátága miatt a „mesterséges” rendszerezés szempontjából épügy együvé tartoznak, akárcsak a keletkezés miatt, tehát a természetes rendszerezés alapgondolata értelmében is. Élettartalmuk időegységekben mérhető adat. Prout 1815-ben kifejezett meglátása, hogy minden elem közös „őse” a hidrogénatom, éppen a rádióaktív bomlásfolyamatok tanulmányozása közben éledt újra, mert az atommagok „építőkövei” a protonok és neutronok a legszorosabb származási kapcsolatban vannak a hidrogénatommal: sőt vele majdnem azonos tömegűek. Másrészt Linné Károly céltudatosan „mesterséges” növényrendszert alkotott, és a „tot sunt species, quot ab initio ereavit infinitum Ens” mondata értelmében határozóttan szembefordult a származástannal, mégis önkénytelenül mindannyiszor „természetes”, tehát a származás következtében is indokolt rendszertani csoportokat alakított ahányszor latbaeső alaki sajátosságok hasonlósága alapján határozta meg azokat. Végeredményben tehát a hibát-



lanul kiteljesült mesterséges és természetes rendszer azonos felosztás lesz. Ilyen értelemben rendszerezte Stadnikoff az ásványszenekeket. Minden további magyarázat nélkül kitűnik ez a melléklet táblázatból 46. amely Stadnikoff felosztásának kibővítése, mert D alatt az antracitokat külön sorban és E alatt a grafitokat is is felöleli. Eltér a függőleges oszlopok sorrendje és, de mindezek a különbségek nem módosítják Stadnikoff osztályozásának alapelvét.

### Az ásványszén

#### szenesülési foka

	I. tiszta lipoid származék	II. sok lipoid + kevés lig- nin származék	III. sok lig- nin+keves li- poid szárm.	IV. majdnem tiszta lig- nin szárm.
A. tőzeg	I/A	II/A	III/A	IV/A
B. barna szén	I/B	II/B	III/B	IV/B
C. kőszén	I/C	II/C	III/C	IV/C
D. Antracit /Schungit/	I/D	II/D	III/D	IV/D
E. Grafit	I/E	II/E	III/E	IV/E

Bármely előforduló ásványszén féleség, /sőt ilyenek különféle mesterségesen elszenesített lepárlási kokszt félesége/ nehézség nélkül besorolható ebbe a rendszerbe. Viszont, ha bármely besorolt féleség rendszerbeli jelzését megadjuk /pl. I/A, vagy IV/E/ akkor ezzel minden műszaki sajátosságát is körülírtuk.

Gyakorlati szempontból fontos kérdés, hogy valamely szén mintának a rendszerbeli hovatartozását, vagyis "nevét" /illetve rendszertani jelzését/ miképp "határozzuk meg". Ebben a kapcsolatban hangsúlyt érdemel, hogy a keresett "név" /illetve jelzés/ a természetrajzi elnevezéstan Linné-alkotta elve szerint kétszavas, vagyis két jeles /binér/ és a logikai meghatározás törvényének megfelelő, amennyiben az első szó vagy jel, a "genus proximum", a második a "differentia specifica". Pl. az I/a jelű szénféleség anyaga,



zsírsav-, gyanta-, viasz származék, szenesülési állapota tőzeg, vagyis I/A-lipoidtőzeg. Ennek a szénféleségnek két nevezetes változata a sekély édesvízi környezetben képződött „balkasit” / a Balkas tó környékéről / és a sekély tenger, vagy brackvízi környezetben képződött „Coorongit” / Dél ausztrália lagunás partvidékéről /. Mindkét változat eredeti / „bányanedves” / állapotában nyers kaucsukra emlékeztető, rugalmas, lágy, világos, vagy sötétebb barna halmoz, kiszáradáskor sem keményedik meg. Képzeljük el, hogy ilyen kiszáradt minta kerülne kezünkbe és eredetét nem ismernők. Aligha tartanánk ásványszénnek és felismerésének kelléke a lelőhely természeti viszonyainak leírása. Ezantul azonban tőzegjellege kitűnék, forró lugokban való részleges oldékonyságából és az e közben érezhető csekély ammónia felszabadulásból, nemkülönben világos és kenődő karcából. Igen jellemző volna továbbá bőséges párlási /550 ° C - ig / szabaduló kátránya, mert zömében szénhidrogénből állana, aszfalten, szilikagelgyanta és fenolmentes volna. Elemi analizoséból kitűnné 8-10 súly %nyi H tartalma, amely zömében „disponibilis”, mert súly % - os O tartalma csekély. „Maradékszene” sülőképes és duzzadó kokszot adna. De a felsorolt lepárlási tapasztalatok nemcsak az I/A, hanem valamennyi „I” rendszerbeli szénféleségre jellemzők, tehát a genus proximumot döntik el, más szóval a zsírsav, gyanta, viasszszármazék voltukat mutatják meg. Példánkból kitűnik, hogy a szóbanforgó „meghatározás” főleg két kísérletre támaszkodik: 1/. a lehetőleg aprított /porított/ próbát alkálifémhidroxid-luggal főzzük a szenesülés fokának /differentia specifica / megállapítása céljából és ennél a kísérletnél a lug erősebb színeződése / barnulása / a tőzeg és barnaszén állapot közös, ismerve a főzés közben észlelhető ammónia szag /és az esetleg bányanedves állapotban észlelhető lágyság / a tőzegállapot különleges jellemzője. Viszont a lug színeződésének csekély foka, vagy teljes elmaradása a kőszén-, vagy még szenesültebb állapotára mutatna. 2/. A lehetőleg aprított /porított / és súly szerint bemért próbát 550 ° C - ig M-tömb retortában pároljuk.

Párlási kátrányának minősége a rendszerbeli függélyes oszlop számát adja meg /genus proximum / de mennyisége csak akkor jellemző ha „tisztá szénre” vonatkoztatjuk. Ezért célszerű a szabványos „gyorselemzés” elvégzése is, hogy nedvesség, kokszkirot,



hamu- és illómenyiségről adataink legyenek. Hangsúlyt érdemel, hogy az I/A szénből benzol alkohollal sok bitumént vonhatunk ki. Igen értékes továbbá a mikroszkópi szénvizsgálat, mert a petrográfiai ásványszénösszetevőkről moszat, spóra, szövet és vázmaradványokról tájékoztat. Evégből fizikai vagy kémiai előkészítéssel tárjuk fel az ásványszének [vékony csiszolat készítése, lugos, vagy savas /Schulke féle/ maceráció]. I/A példánk esetében mikroszkóppal moszat kolóniákat, sőt kloroplaszt maradványokat is láthatunk a tözegben, tehát nyilvánvaló, hogy mintánk szűkebb lipid jellege szerint szapropelit.

Függélyes I számú sorunk b tagjának szenesülési foka nagyobb: pontosabban barnaszén. Idetartozó fajok:

1/. Boghead szén: olyan szapropelit, amelyekben sok a mikroszkóppal felismerhető moszatmaradvány, de spóra nincsen benne.

Boghead változatok:

a/. Tömött boghead szén: kagylósan törnek, kevés /2-4 súly % / bennük a benzol alkohollal kivonható bitumen. /A "tisztaszen" állagra vonatkoztatva./

3/. Lazas boghead szén: sok hamu, nagyinak, könnyen masadnak, 10-15 súly % bennük a kivonható bitumen, /a "tisztaszen" állagra vonatkoztatva./

2/. Karmel szapropelit: moszatmaradványok mellett mindig sok mikro és makro spórát találunk bennük.

3/. Olajos palák: olyan tömött boghead szén, amelyekben sok a neutrális ásványolajmaradvány.

4/. Lipotobiolitok és rezinitek. Vegyi megkülönböztetésük igen nehéz, mert zsírsavak szenesülése során polihidrocarbidos makromolekulák származhatnak, amelyek szövete a terpengyanta-kéval szonoz. A gyanta-jellemzők alapján ásványszénkémiai mesterséges rendszertani csoportba összefoglalhatók a rezinoidok címmel. Petrográfiai szénösszetevőkként előforduló rezinoidok gyanta eredete gyakran nyilvánvaló /xantó- és melanorezinitek/, de csupán kísérő körülmények miatt, nem pedig kémiai bélyegek alapján.

/Félreértések kizárása végett ebben a kapcsolatban figyelemmel kell lennünk arra, hogy Stadnikoff rendszere ásványszén-



rendszer, tehát a kőzetrendszer egyik ága. A liptobiolit elnevezés alatt általában az ásványszének bizonyos féleségét: a tisztán gyanta eredetűeket értjük. Viszont a "rezinitek" petrográfiai ásványszénösszetevők, tehát az "ásványok" közé tartoznak. Ennélfogva a rezinoidok = liptobiolithok + resinitek összefoglalás logikai vétségnek látszik. De ez a látszat onnan ered, hogy a liptobiolitok mennyisége sohasem akkora, hogy a "kőzetek" közé volnának sorolhatók, igazában ezek is "ásványok" és a rezinitekkel együtt leginkább a szénkőzet petrográfiai alkatrészei között fordulnak elő. Valószínűleg ezért hagyta ki Stadnikoff a liptobiolithokat a I függélyes sorból.

Stadnikoff rendszerének jellemző vonása, hogy a függélyes I sorban kőszén állapotú tag nincsen. Ez a körülmény szoros kapcsolatban van azzal a tapasztalattal, hogy a lipoidok szénesezése rendesen igen lassu folyamat. De különleges körülmények között elképzelhető a lipoid szénesezés meggyorsulása, sőt teljes befejeződése: a grafit állapot is. 107. Természetesen grafitoknál sohasem állapítjuk meg a "családfát" /a származást/, de valószínű, hogy a legrégebbi palákban széneseült maradványok olyan grafitok, amelyek ősi moszatok szaproelitjéből származnak.

Stadnikoff II. függélyes sorát a mellékelt táblázat IV. számmal jelöli, de szembeállítás kedvéért és didaktikai okokból, ajánlatos közvetlenül a tiszta lipoid szenek után reátérünk. Minden idetartozó ásványszén féleség főleg, vagy zömében tisztán lignin eredetű. Külsejük igen változatos, mert könnyen morzsolódó barna és keményfényes és fekete féleségek egyaránt előfordulnak közöttük. Gyanták, viaszok, szénhidrogének lehetnek bennük, de a huminoid összetevők uralkodnak és ennek megfelelően "tisztá" állapotukban a H tartalom 5 súly %-nál sohasem több. 550 ° C-ig Al tömb retortában lepárolt kátrányukban 35-50 % a fenol, mindig van benne szilikagelgyanta és aszfaltén, koksuk homokos, maradékszenük koksza szintén homokos. /nem sül össze./

IV/A. Tözegek száraz állapotban barnák, morzsolódók, gyakran felismerhető növényi maradványokat tartalmaznak, huminsavdusak, gyanták és viaszok sem ritkák bennük.

IV/B. 1. Barnaszének, világos barnától barnás feketéig változó színűek, huminsavakat, humitokat, humit maradék szenet is



tartalmaznak, gyanták és viaszok közönségesek bennük.

Változások:

$\alpha$ /. Bitumendusak- a "tisztá szén" állagra vonatkoztatva a 10 súly %-ot meghaladja a benzol alkohollal kivonható bitumen mennyisége.

$\beta$ /. Közepes bitumentartalmuak a "tisztá szén" állagra vonatkoztatva 5-10 súly %-a bitumen.

$\gamma$ /. Sovány féleségekbe a "tisztá szén" állagra vonatkoztatva legfeljebb 5 súly %-a bitumen.

IV/B.2. Kannel- Humusz barnaszének sok spórát tartalmaznak. 550 C° -ig Al-tömb retortában lepárolva, 15-20 % fenoldus kátrányt szolgáltatnak /a tisztá szén állagára vonatkoztatva/.

IV/C.1. Huminoid kőszének, fénytelenek, huminsav mentesek, humitdusak, gyanták és szénhidrogének /tehát benzol-alkohollal kivonható bitumenfélék/ előfordulnak bennük, de koksizáláskor nem sülnék össze.

Változatok:

$\alpha$ /. Bitumendusak Al-tömbretortában 550 C° -ig lepárolva legalább 5 súly % fenoldus kátrányt szolgáltatnak, H-tartalmuk a tisztá szén állagára vonatkoztatva legalább 4,5 súly %.

$\beta$ /. Soványakból az  $\alpha$ /. alatt említett kátránykihozat 5 súly %-nál kevesebb. H-tartalmuk 3-4 súly % a tisztá szén állagára vonatkoztatva.

$\gamma$ /. Fuzit kőszénekben a fuzit uralkodó petrográfiai alkatrész.

IV/D. Huminoid antracitokban a tisztá szén állagra vonatkoztatott H-tartalom legfeljebb 2 súly %.

IV/D. Ligninből származó grafit.

Amint a IV sor tagjainak jellemzéséből látszik, lipoidszármazékmentes nincsen köztük. Tisztá ligninszármazék talán a barnaszén telepeken helyenként előforduló Dopplerit, mert Ca himinát, esetleg a "kasszeli barna" /festék/, amelyből egykor a Merck, a Kohlbaum és a Schuchardt cég az "Acidum huminicum" nevű készítményt gyártotta. Nem is meglepő ez a ritkaság, mert a humusz szének növényi /lignin/ eredetűek, viszont a legtöbb fásodott növény lipoid féléket tartalmaz, amelyek még a ligninnél is sokkal állékonyabbak, tehát a szenesülés folyamán a lignin mellett ma-



radnak. Viszont a lignin moszatokban nem fordul elő, tehát sokkal könnyebben maradhat moszatokból tisztán lipoid eredetű szén, mint fásodott növényekből tisztán huminoid szén. Általában pedig a világ szénkinosának zöme a keverék arány szerint vagy lipo-huminoid, vagy humino - lipoid eredetű. Ezeket a kevert jellegű széneket a mellékelt táblázat II és III. függélyes oszlopában találjuk./Stadnikoff táblázatában a III. és IV oszlopban szerepelnek./ Vegyes jellegük miatt viselik mind a lipoid, mind a huminoid származás bélyegeit, de rendszeren, vagy huminoid, vagy lipoid összetevők vannak túlsúlyban és kíváncsi, hogy a jelleg egyoldalú túlsúlya a táblázatban is megnyilvánulhasson. Ezért a II. oszlop a huminó lipoid III a lipohuminoid félét tartalmazza.

A II. oszlopnak tagjaiban a lipoid összetevők túlsúlya mellett huminsavak, illetve humitok közönségesek, sok bennük a polimerizálatlan, illetve polimerizált zsírsav, vagy azok dekarboxilált maradványa.

Félkoksuk összesül, Al tömb retortából  $550^{\circ}\text{C}$  - ig lepárolt kátrányukban kevés az aszfalten és a szilikagel gyanta, fenol 5-18 %, a hűtőből távozó gázban 60 - 70 térfogat % a metán, "maradék szénük" koksza is mindig összesült.

II/A. Tőzegállapotú lápszapropelitek, sok felismerhető növénymaradványt is tartalmaznak, benzol alkoholban oldható bitumenjük zsírsavakból áll, esetleg azok szappanai is előfordulnak bennük.

II/B.1. Huminoid boghead barnaszének, jól összeálló, néha meglehetősen kemény ásványszének vizes lugokban oldható humin és zsírsavak mindig előfordulnak bennük.

II/B.2. Huminólipoid barnaszének, barnás fekete féleségek kagylósan törnek, vagy törési felületükön csikoltságot mutatnak.

#### Változatok:

$\alpha$ /. Vitritesek, fényes szurokkülsejűek, kagylósan törnek.

$\beta$ /. Csikolt törésfelületű barnaszénekben a vitrites csikok túlsúlyban vannak, fuzit nincsen bennük.

II/C. Huminolipoid kőszének, fényes, fekete féleségek, kevés bennük a kivonható anyag, koksuk összesült, felfuvodott.



Változatok:

$\alpha$ /. Vitritesek, fényes, szurokkülsejű, kagylós törésű féleségek.

$\beta$ /. Csikolt törésfelületű féleségek, a vitrites csikok tulsulyban vannak, fuzit kevés, vagy nincsen bennük.

III. Lipo-huminoid ásványszének uralkodó huminoid összetevőkkel sok huminsavat vagy humit származékot tartalmaznak, de mindig gyantákat, viaszokat és szénhidrogéneket is: Al tömb retortában  $550^{\circ}\text{C}$ -ig lepárolva homokos félkokszt és olyan kátrányt szolgáltatnak, amelyben sok az aszfalten, szilikagel, gyanta és 18-30 % a fenol, "maradékszenük" sem sül össze.

III/A. Lipohuminoid láptőzegek, sok bennük a nagy golviz mennyiséget tartalmazó huminsav, gyanták, viaszok, zsírsavak és az utóbbiak polimerizátumai sohasem hiányoznak, felismerhető növényi maradványokat tartalmaznak.

III/B. Lipohuminoid barnaszének, morzsalékos, vagy szilárd féleségek, vizes alkálifémhidroxidluggal kivonható huminoid alkatrészeket tartalmaznak.

Változatok:

$\alpha$ /. Bitumindus /vitrites/ ásványszének, szilárdak, színük majdnem fekete, Al-tömbretortában  $550^{\circ}\text{C}$ -ig lepárolva /"tisztá szén" állagukra számítva/ 15 suly %-ig emelkedő kátránykihozatot szolgáltatnak, benzol-alkohollal kivonható bitumintartalmuk 5-8 suly %.

$\beta$ /. Sovány féleségek, meglehetősen törékenyek színük barna, benzol-alkohollal kivonható bitumenjük a "tisztá szén" állagukra számítva 2-3 suly % Al-tömbretortában  $550^{\circ}\text{C}$ -ig lepárolva csak kevés kátrányt szolgáltatunk.

III/C Lipohuminoid kőszének, huminsav nincsen bennük, Al-tömbretortában  $550^{\circ}\text{C}$ -ig lepárolva igen kevés kátrányt szolgáltatnak.

Változatok:

$\alpha$ /. Vitritesek s fényes kagylós törésfelületű féleségek fuzit kevés, vagy nincsen bennük.

$\beta$ /. Csikolt törésfelületű féleségek, kevés vitrittel huminoid, durit rétegek váltakoznak bennük és a két petrografiai összetevő határán csak kevés a fuzit.



8/. Fuzitos féleségekben a fuzit túlsúlyban van.

III/C Lipohuminoid antracitokban a "tisza szén" állagára számítva legfeljebb 2 súly % a H.

Stadnikoff ismertetett ásványszénrendszere sokkal általánosabb bármely eddig közölt ilyen kísérletnél, mert azok mindig csak többé kevésbé szűk területen előforduló szénféleségekre vonatkoztak: pl. a Parr féle amerikai 108 a Brookmann-Gruner féle német 109 ásványszénrendszer.

Igen érdekes, hogy a koksizálás gyakorlati tapasztalatai több ízben mutattak kapcsolatokat az ásványszénnek elemi analizise és a sülőképessége között. Két ilyen kapcsolattal már részletesen foglalkoztunk és az ásványszénkémia máig ismeretes eredményei szerint különösen a már tárgyalt két szabály 110 összhangban van Stadnikoff rendszerével, és ez bizonyítja, hogy a lipoid és huminoid származékok mennyiségaránya igen lényeges szerepet visz a koksiz összesülés kérdésében. Azonban a szabályok alkalmazását mindig megnehezíti, hogy

1/. Az elementáris szénelemzésnek bizonyos elvi hibái vannak,

2/. és méginkább, hogy az elementáris szénelemzés csak tiszta huminoid féleségek esetében tájékoztat a szénésülés fokáról, holott a koksizösszesülést a lipoid származékok döntik el, mégpedig a szénésülésük fokának függvényében.

Ennek a két oknak tudhatók be a szabályok "kivitelei".

Ámde tagadhatatlan, hogy különösen a szóban forgó két szabály együttes alkalmazása mellett a kivétel kevés és csak egybevágó, biztató koksizprognózisuk esetében indokolt az üzemi kísérlet, viszont ellentmondó és különösen egybevágóan kedvezőtlen koksizprognózisunk esetében az üzemi kísérlet csak a "sorsjáték" sikerével biztat.

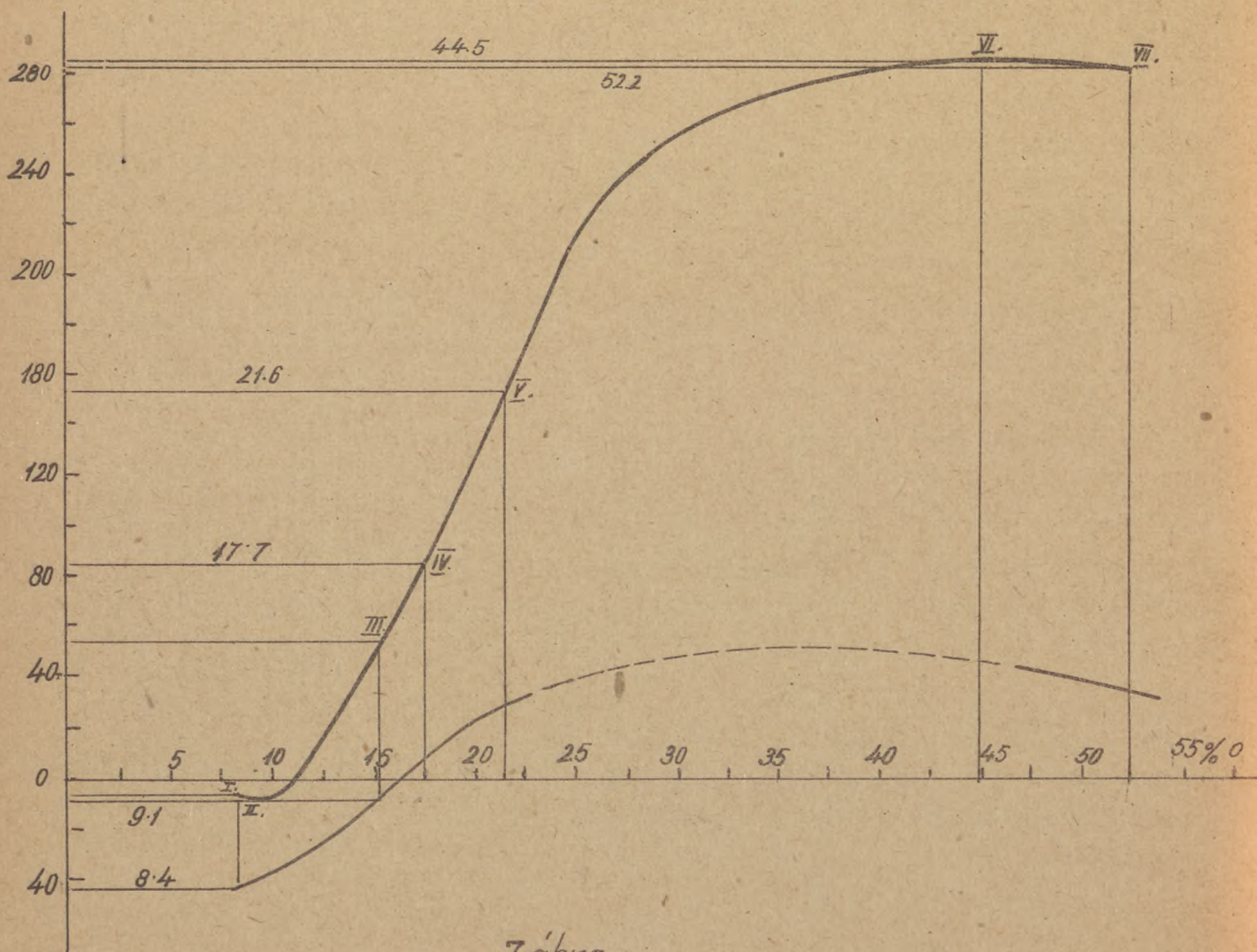
Elementáris és gyors szénelemzésre a szénfeldolgozó ipar tervezésekor feltétlenül szükség van, tehát nem közömbös, hogy a kétféle elemzési mód adatait a koksizálás vonalán is fokozzák előrelátásunkat. Ásványszénkémiai kutatásunk szempontjából pedig a tapasztalati adatok között mutatkozó kapcsolatok olyan irányítások, amelyek követése a gyakorlati közvetlen sikertől függetlenül is szükséges.



### IX. Ipari szénlepárló berendezések elvi kérdései.

Tatalmas irodalom ismerteti a szénlepárlásra szerkesztett berendezéseket. /111/ de szénkémiai könyvünk kerete nem ölelheti fel azok leírását. Ellenben rá kell térnünk a szóbanforgó berendezések szerkesztési alapelveire, hogy érthető áttekintést adhasunk a részleteirás helyett.

Többszöri vizsgálat tárgy volt már a lepárlás hőszükséglete /112/ Strache és Grau definitioja szerint: a felső kigázítási meleg az a hőmennyiség, amely a lepárlási folyamatnál keletkezik, vagy eltűnik, ha a felszabadult víz és kátrány folykony és  $0^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletű állapotára vonatkoztatjuk a számítást és a gázfejlődéssel járó külső munka hőegyenértékét hozzáadjuk. Az alsó kigázítási meleg viszont abban különbözik a felsőtől, hogy a számítást gőzállapotú vízre és kátrányra vonatkoztatjuk.



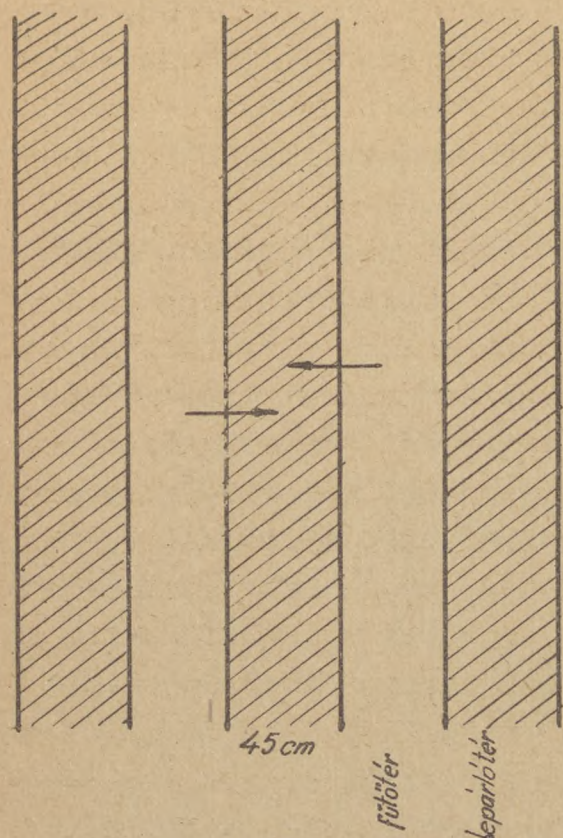
7. ábra.



Mérései szerint kapcsolat van a kigázítási meleg és a kigázított anyag /cellulóz, fa, barnaszén, vagy kőszén/ tiszta állagára vonatkoztatott suly %-os O tartalma között /lásd a 7. ábrát./ 12 suly % O felül a felső kigázítási meleg egyre pozitívebb, az alsó kigázítási meleg 17 suly % O -on felül pozitív és gyakorlatilag ez az utóbbi görbe fontos, mert lepárláskor a víz és kátrány mindig gáz alakú. Régóta ismeretes, hogy pl. a fa kigázítási melege erősen pozitív tehát csak db.  $275^{\circ}\text{C}$  -ig kell a fát felmelegíteni, azon túl a lepárlás hőtermelés mellett önként lefolyik. Hasonló a lignitek és bizonyos egyébbb tözegek viselkedése, de a barna és kőszének kigázítás melegének alsó értéke általában negatív, tehát az ásványszének lepárlása állandó fűtést igényel. Tekintettel arra, hogy a szóbanforgó szilárd tüzelő anyagok rossz hővezetők, minden lepárló berendezés tervezésének főkérdése a hőközlés. Akár retorta falak közvetítésével, akár meleg öblítő gázzal közöljük a hőt csak a tüzelő kis szemnagysága mellett érhetjük el az egyes szem középpontjában és gyakorlatilag megengedhető idő alatt, a kellő hőmérsékletet és a külsejének erős túlhevítése nélkül. Annál nehezebb a kellő felhevítés körülírt szükséges és elegendő feltételének a megvalósítása, mennél kisebb határhőmérsékletig kívünnünk lepárolni. Pl.  $550^{\circ}\text{C}$  -ig való párlás esetében az egyes tüzelőszemek külsejét és illanó termékeit nem hevithetjük túl  $550^{\circ}\text{C}$  -on, nehogy krakk folyamat induljon meg a gázfázisban, de ilyen körülmények között és a megengedhető időn belül csak igen kis szemcsékkel érhetjük el középpontjukban is a közelítőleg  $550^{\circ}\text{C}$  hőmérséklete. Ámde öblítőgáz melegét csak akkor adhatjuk át a tüzelőnek, ha állandóan áramoltatjuk a öblítő gázt a tüzelő szemcséi között és ez annál nehezebben lehetsége, mennél kisebbek az anyagoszlopban egymásra támaszkodó szemcsék. Bizonyos fokig áthidalhatjuk a szóbanforgó nehézséget, ha az aprószemcséjű szilárd tüzelőanyagot ellenáramban hullatjuk a felszálló meleg öblítőgázban. /Lurgi elv./ Viszont retorta falon keresztül való közvetett fűtés esetében az is igen fontos, hogy a hevítendő halmaz mérete a hőközlő retortafalra merőleges irányban lehetőleg kicsi legyen. Érthető tehát, hogy vízszintes retorta fenéken vékony rétegben kiterítve, függélyes retorta-falak között meg ugyancsak vékony rétegben helyezük el a lepárlandó aprószemcséjű tüzelőanyagot.



Regeneratív tüzelésű kokszoló kemencékben az utóbbi elv retorta tömbben valósul meg.



8. ábra.

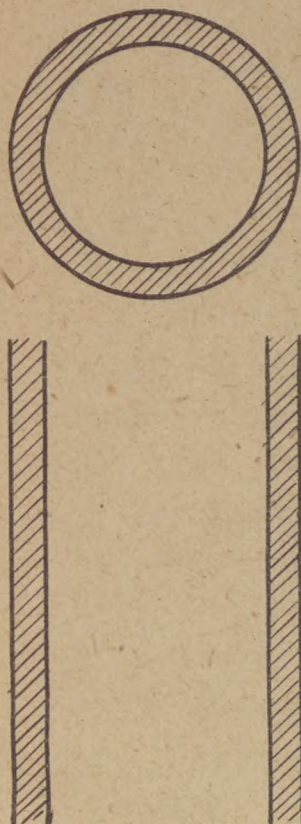
loka mentén van. Minden lepárlótér két szomszédos fűtőtérből kapja a gáztüzelés melegét, így a hevítendő halmazvastagság egy fűtőfelületre eső része csak 0,2 - 0,265 m. A lepárlandó halmazvastagság további csökkentésének a kitolás fokozódó nehézsége szab határt, de legalább 1000 °C kokszolási határhőmérséklet mellett ilyen halmazvastagságok az erős hőszugárzás miatt 16-24 óra alatt egész vastagságukban elérik az 1000 °C -t. Csak sokkal kisebb halmazvastagsággal érünk célt 550 °C-nyi /párlási/ határhőmérséklet mellett. Ezért például egy hazai párolókemence típus /Schlattner kemence/ közös térbe helyezett kettős falu esőnyalábbal működik. Az egyik kettős cső kereszt és hossz metszet skémájából látszik, hogy az 1 és 2 csövek közötti gyűrű kereszt metszetű térben elhelyezett lepárlandó halmaz radiális irányban kapja a meleget és

A mellékelt metszet skéma mutatja a retorta tömb elhelyezési elvét, a lepárló terek függélyes keresztmetszete sraffozással, a köztesen váltakozó fűtőterek sraffozás nélkül ábrázoltak. pl. az 1-el jelölt lepárló tér két függélyes fala egyuttal a fűtőfelület, a hőközlés a szomszédos fűtőterekből a hőközlő falra merőleges nyilak irányában történik.

Amint az ábra mutatja, a lepárlandó halmaznak a hőközlés irányában a legkisebb a mérete, pl. a kokszoló kemencében 0,4-0,5 m függélyes irányban 2-6 m, a rajz síkjára merőleges irányban 10-12 m.

A tömb jobb fűtőhatásfokot biztosít, mert hőveszteség csak a lepárló és fűtőterek hom-





9. ábra.

ugyanebben az irányban a legkisebb a méret, mert a cső kerület és cső-hosszatöbbszöröse a cső-köznek, amely a gyakorlatban 10 cm-en aluli. Akár az 1 akár a 2 cső működhetik mint résmentes hőközlő fal, a másik cső falának "zsaluréssein" át távoznak az illó termékek.

$\alpha$  /. a kettős csövek egész nyálábját befogadó közös térbe, ha az 1 csőben fütünk gázzal, vagy

$\beta$  /. az 1 cső zsalurésein át ennek belvilágába, ha a rés mentes 2 cső közli a hőt a csőnyálábot befogadó térben égő gáztüzből. A zsalurések működését szemlélteti a hosszmetaszet szkéma és egy ilyen rész vázlata. Függélyesen lefelé halad a szén "ellenáramban" a hőközlő csőfalon túl felszálló meleg füstgázzal.

Minden zsalurásban kialakul a lepárlódó aprószemű szén természetes "r" résűje és az utóbbin keresztül kiutat találnak az illanó lepárlási termékek.

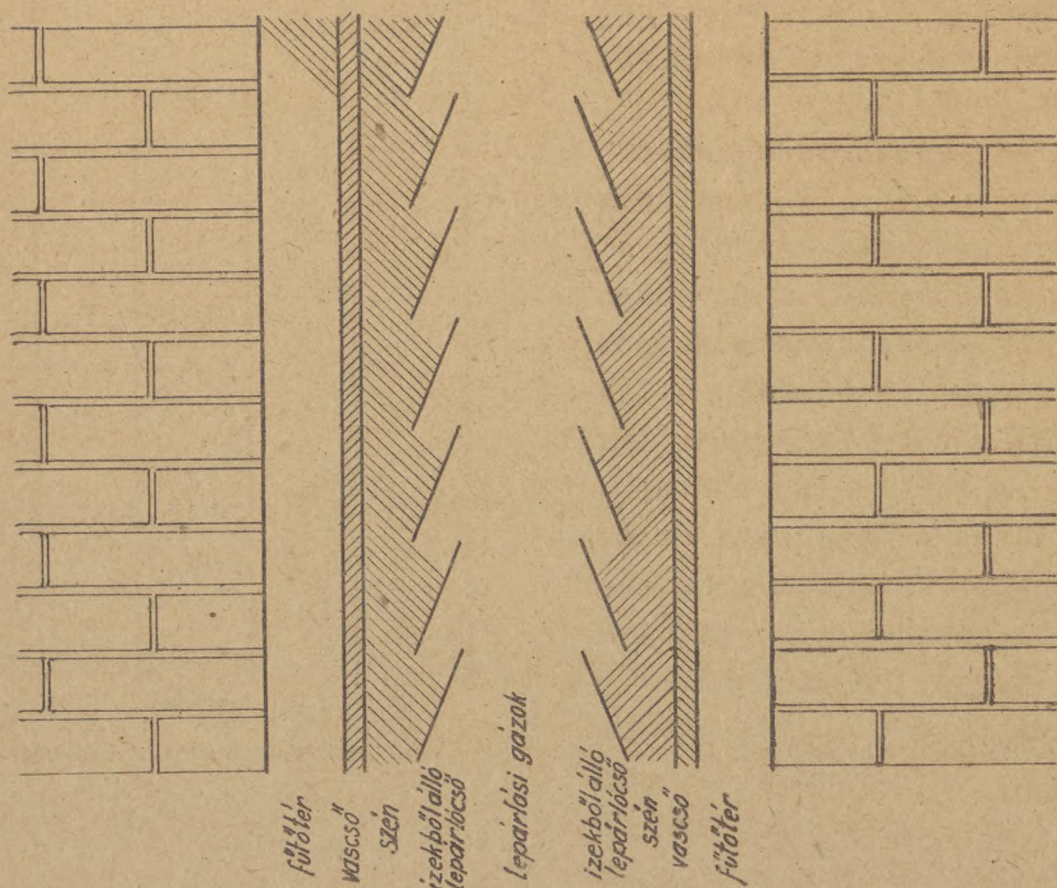


10. ábra.

Kettős lepárló csövet, mint szerkezeti elemet sokféle lepárló kemencébe alkalmaztak. Ezek közül történetileg a legrégibb a középnémet barnaszénnek lepárlására szerkesztett Rolfe féle kemence. Ennek zsaluréses csőve csonka kuppalást alakú öntöttvas izekből áll. Hőközlő csőve résmentes samott henger ezt fogja körül a gyűrű keresztmetszetű kívülről téglafallal határolt fütőtér. Mind zsalucső, mind a fütőcső mozdulatlan a Rolfe ke-



mencében. A belőle fejlődött Geissen kemencében a résmentes fűtőcső lassan forog és belül van a mozdulatlan zsaluréses cső, amely kívülről határolja a lepárlandó anyagpalástot tehát az illanó termékek a burkoló térbe távoznak.



11. ábra.

Bár a Holle kemence lepárlandó szénpalástjának kerülete elég nagy /9 - 10 m/ a vastagságához képest /15 - 20 cm/ elég gyakran megakad benne az apró szén. Ezen a bajon segít a Geissen kemence fűtőcsővének forgása. Még inkább szükséges a sokkal kisebb kerületű és vékonyabb /ugyancsak apró szemű/ szénpalást bolygatása a Schlattner csőnyalább kemencében, mert sűrűsége aránylag sokkal nagyobb a mozgató súlyhoz képest ezért a zsalurészen benyúló kaparók bolygatják a szenet vagy a zsalurés alternatív elfordulása, vagy a kaparó mozgása révén. Hazánkban az 550 ° C-ig való szénlepárlás részint Geissen, részint Schlattner kemencékkel folyik.

Gyakorlati szempontból figyelmet érdemel, hogy a barna szén lepárlásának hőszükséglete főleg a felhevítésből, továbbá a nedvesedés és a bomlási víz elpárologtatásából ered. Ezért sokat lendít a



lepárló kemencék teljesítményén, ha a szenet lepárlás előtt minél jobban megszáritjuk.

### X. Folyékony tüzelők szintézise.

Az ásványszénkémia keretén kívül esik, de szorosan kapcsolatos vele a folyékony tüzelőanyagok szintézissel való gyártása. Ennek a nagy jelentőségű és korszerű iparágnak, valamint az ásványszének előbb tárgyalt nyomásos hidrogénezésének sokszor használt hibás gyűjtőneve: "széneseppfolyósítás". Hibás elnevezés, mert nem fejezi ki az imént említett műveletek lényegét, ellenben teljes félreértést okozhat. Nem is tartozik együvé a nyomásos ásványszén hidrogénezéssel, mert a folyékony tüzelőanyagok korszerű szintézise elsősorban CO és  $H_2$  kölcsönhatásán alapszik és különleges katalizátorok bevezetésével, részint fokozott, részint közönséges nyomáson történik. Már ebből következik, hogy ásványolaj kincset, sőt esetleg szénkincset is nélkülöző nemzetgazdaságok, akár mezőgazdasági termékek /pl. növényi hulladékok/ kokszából a Fontana féle és a kapcsolatos vizgáz reakció révén gyárthatnak CO és  $H_2$  gáz keverékeket és az utóbbiakból folyékony tüzelőket.

Mendelejeff és Moissan már a múlt század második felében egyidejűleg felvetették azt a gondolatot, hogy a természet ölen karbidokból keletkezhetnek folyékony szénhidrogén keferékek, vagyis ásványolajok.

Vizzel szemben tanusított viselkedésük szerint Moissan a karbidokat két csoportra osztotta: a/. víz hatására bomló és ekkor szénhidrogéneket szolgáltató karbidokra, ilyenek az alábbi fémek, Be, Al, Mn, U és a ritka földfémek karbidjai. b/. vizet álló karbidokra, /ilyenek a többi fém karbidjai/. Savakkal a b/. csoportbeli karbidok szintén szénhidrogéneket szolgáltatnak.

Mindezek a savakkal, vagy az előbbi vizzel fejlesztett szénhidrogének főleg rövid láncuak /kis mólsúlyuak/ és ennek megfelelően közönséges állapotathatózók mellett gázalákuak. Nagyobb mólsúly /normális állapotathatózók mellett folyékony, vagy szilárd/ szénhidrogének csak némely karbidból és akkor is csak igen csekély mennyiségben keletkeznek.

1902-ben tapasztalta Sabatier és Senderous, hogy finoman



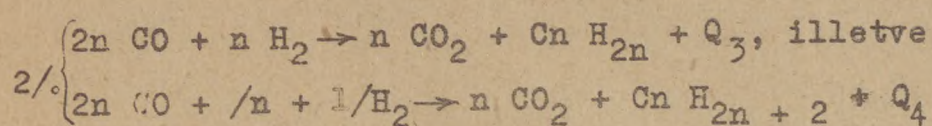
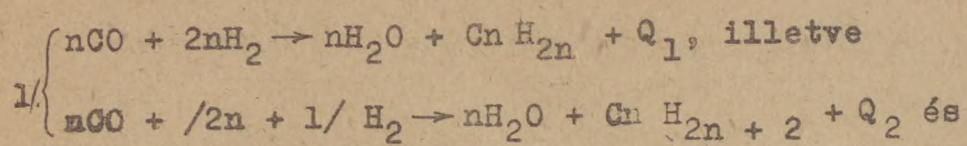
elosztott nikkel-fém CO és  $H_2$  gáz keverékéből  $300^\circ C$  körüli hőmérsékleten metánt szolgáltat.

Fischer F. és munkatársainak kutatómunkája eléggé tisztázta a CO és  $H_2$  kölcsönhatását elősegítő katalizátorok működés módját és valószínűnek mondhatjuk, hogy a szénhidrogén szintézis /például a Sabatier Senderens reakció és ennek műszaki kiteljesedése/ valóban karbid alkatú vegyületeken keresztül sikerült. Ennek a felismerésnek következményeképp ismét valószínűbbnek látszik, hogy az ásványolaj egy része a természet ölen is ilyen módon keletkezett, noha Engler nyomás alatt végrehajtott zsírpárló kísérletei nyomán a tudományos közvélemény elfordult Mendelejeff és Moissan feltevésétől és ma is inkább "kaustobiolit"-oknak tartja a természetes ásványolajokat. Kétségtelen, hogy az utóbbiak számos előfordulása valóban szapropele eredetű, de könnyen lehetséges, hogy szintézis révén karbidokon keresztül is keletkeztek és keletkeznek ásványolajok a természet ölen.

Sabatier már 1902-ben 113 észlelte, hogy finoman elosztott fényes Ni - katalizátor bevetésével  $250^\circ C$ -on sztöchiometriailag bekövetkezik a  $CO + 3H_2 = H_2O + CH_4$  folyamat, 114. de már  $380^\circ C$  hőmérsékleten jelentékeny mennyiségű  $CO_2$  is képződik a  $CO + 3H_2$  összetételű gázelegyből. Ha viszont ugyancsak a Ni - katalizátorral és  $380^\circ C$ -on a  $CO + H_2$  összetételű gáz-elegyből indulunk a termék 52,6 térfogat %  $CO_2$ , 39,8 %  $CH_4$  és 7 %  $H_2$  keveréke. Egyensúlyokról van szó, mert Sabatier tapasztalása szerint  $300^\circ$  és  $400^\circ C$  közötti hőmérsékleten a  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow 2H_2O + CH_4$  folyamat is gyorsan halad és az imént megadott egyensúlyi koncentrációk felé tart.

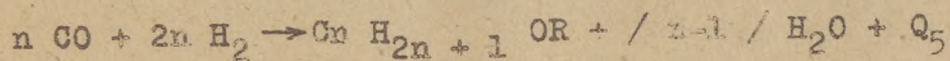
Fischer Franz és munkatársai a mühlheimi szénkutató intézetben részletesen tanulmányozták a CO és  $H_2$  gáz elegyekből induló szintézis folyamatait 115 és különböző katalizátorok hatását. Nem foglalkozhatunk itt részletekkel, de általánosságban megállapíthatjuk, hogy nyomás alkalmazása nélkül /vagyis közönséges nyomáson/ és egyszerű, vagy kevert vascsoportheli fémkatalizátorokkal /Fe, Ni, Co/ exotermás folyamatok révén szénhidrogének keletkeznek, mégpedig / $250^\circ C$ -ig/ emelkedő hőmérsékleten egyre kisebb mólsúlyú szénhidrogének. Sztöchiometriai szempontból kétféle folyamat történik ilyenkor, amelyek általános bruttó egyenletei:





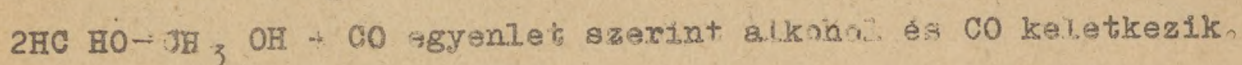
Vagyis az 1/ alatti egyenletek szerint a CO oxigénje vízbe a 2/ alattiak szerint  $\text{CO}_2$ -be jut, de mindkét lefolyás szerint telítetlen és telített affinis szénhidrogének keletkeznek egymás mellett. Mindezek a folyamatok erős térfogatcsökkenéssel járnak:  $3n$  mól gázból  $n + 1$  mól, vagy  $3n + 1$  mól gázból  $n + 1$  mól gáztermék keletkezik, a térfogatváltozás  $2n + 1$  vagy  $-2n$ , tehát nagy  $n$  értékek esetében a térfogatváltozás kerekén  $-2n$  mól.

Vascsoporthali fémkatalizátorok helyett alkálifém-oxidokkal, /116/ karbonátokkal, vagy azapannokkal /117/ kevert cink-oxidot, vagy krómoxidot, vagy a két utóbbi oxid keverékét használva, 200 atm. körüli nyomáson és 400 °C körüli hőmérsékleten



a bruttó folyamat sztöchiometriai egyenlete. Ezek a folyamatok is exotermák és erős térfogatcsökkenéssel járnak. Termékeik első sorban alkoholok. A Badische Anilin u. Sodafabrik 1923 óta metilalkoholt /metanolt / gyártott ilyen módon.

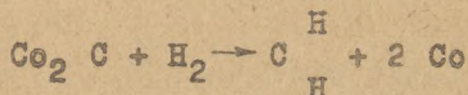
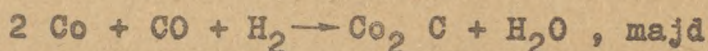
De lehet alkoholok helyett aldehideket, ketonokat és savakat is termelni, amelyek keletkezéséhez hasonlóan már az teljesen és annál nagyobb mértékben következik be, minél bázisosabb oxid van jelen a hidrogén átvivő katalizátor mellett. Igen valószínű, hogy első lépésben aldehid keletkezik  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$  /118/ majd bázisos oxidok távollétében a  $2 \text{HC HO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$  egyenlet szerint metán és  $\text{CO}_2$ , a bázisos oxidok jelenlétében viszont a



Fischer, Franz és Tropsch Hans kb. 1924 és 1934 között a közönséges nyomáson végrehajtott szénhidrogénszintézist ipari eljárássá fejlesztették és eléggé tisztázták a katalizátorok szerepét is. Összefoglalólag először 1939-ben ismertették az idev-

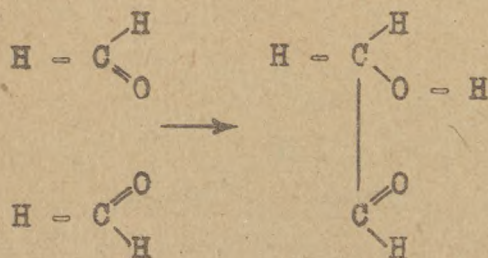


gó eredményeket./119/. Ezek alapján a katalizátorok működését a következő egyenletekkel szemléltethetjük:



chemoszorbált hidrogén jelenlétében a metilénygyökök metánná hidrogéneződnek. Ha kevés a chemoszorbeált hidrogén, akkor a carbidképződésnél gyorsabb a hidrogénezés és metilén gyökök láncokká egyesülnek és a katalizátor felületén rögzítődnek. Ezekből a rögzített láncokból szakít le a hidrogén különböző hosszúságu töredékeket és azokhoz adódva telített, vagy telítetlen szénhidrogének keletkeznek a katalizátorfém regenerálódása közben.

Formaldehid, illetve metilalkohol mellett homológ aldehidek és alkoholok képződése is lehetséges. Például két mól formaldehidből aldol 120. vagyis szöveti képlettel:

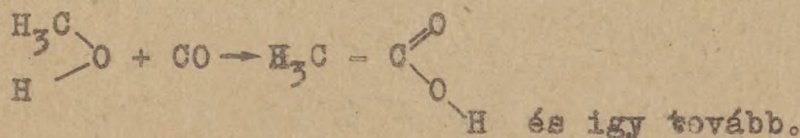
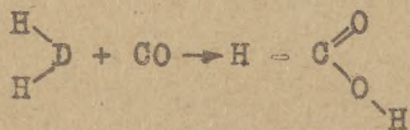


illetve tapasztalati képlettel:

$2 \text{ CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  és ennek redukciója révén etilalkohol képződhetik  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Ilyen módon további homológ alkoholok képződése is bekövetkezik.

Zsír-sav viszont CO-hozzáadódás révén vízből, illetve alkoholból keletkezik / alkálifémhidroxid jelenlétében/.





Tehát formaldehidnek kb 200 atm.-ra sűrített  $400^{\circ}\text{C}$  körüli hőmérsékleten  $\text{CO} + \text{n H}_2$  elegyekből való képződéséhez hidrogénező katalizár mellett bázikus reakció irányító kell és ez az utóbbi alkoholok és zsírsavak keletkezésének is kedvez. Közösnyomáson alifás szénhidrogének keletkeznek a  $175 - 225^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletű  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  elegyekből, ha vascsoporthoz tartozó fémes katalizátort használunk. Mindkét módszer esetében fontos, hogy a  $\text{CO}$ -,  $\text{H}_2$  - gázelegy kénmentes legyen, mert különben a katalizátorok azonnal, vagy rövid idő múlva hatásukat veszítik.



## A hivatkozott irodalom felsorolása.

1. Fischer és Schrader, Abh. Kohle 5, /1922/ 334, 344.
2. " " " " " " " "
3. Hoppe - Seyler, Ber. d.d. Chem. Ges. /Referat/ 24 /1891/ 217.
4. Willstätter Zechmeister, Ber. d.d. Chem. Ges. 46/1913/ 2403.
5. Fischer, Brennstoffchemie 2 /1921/ 216.
6. Schmidt és Graumann Ber. d.d. Chem. Ges. 54 /1921/ 1860.
7. Duclaux: Traité de Microbiologie IV. /1901/ 486 /Schlössing kísérletai szerint./
8. Duclaux l.c. /7./ 442.
9. Ber. d.d. Chem. Ges.: "Zur Kenntnis der Chem. Zusammensetzung d. Pflanzenzellmembranen." cím alatt 22 /1889/ /1. 1192, 23/ /1890/ /2. 2579, 24 /1891/ /2. 2277 25 /1892/ /h. 434. Az utolsó előtti aláhuzott hivatkozás az összefoglaló értekezés, amelyben E. Schulze /Zürich/ a Hemicellulóze műsót ajánlja. Erre hivatkozik a 25 /1892/-beli Referatum is, amely Schulze Zeitschr. f. physiol. Chem.-ben megjelent összefoglalóját említi.
10. Ehrlich: Zeitschr. angew. Chem. 40 /1927/ 1305.
11. Fuchs, Die Chemie des Lignins 60, 76. és 78.o.
12. Willstätter Zechmeister l.c. /4/.
13. Freudenberg, Belz és Niemann Ber. d.d. Chem. Gesellsch. 62 /1929/ 1554.
14. Számos szerző időrendben /König és Fichs, Melander, Klason Franz Fischer és Tropsch /, legutóbb Freudenberg, Harder és Markert, Ber. d.d. Chem. Ges. 61. /1928/ 1760.
15. Fischer és Schrader Abh. zur Kenntnis der Kohle 5 /1922/ 111 és 115; Tropsch Brennstoffchemie 3 /1922/ 321.
16. Klason, Ber. d.d. Gesellsch. 53 /1920/ 706. 1862, 1864: Gaulis Brennstoffchem. 4 /1923/ 372. Treibs, Abh. z. Kenntn. d. Kohle 5 /1922/ 221. Fischer, Schrader és Friedrich, Abh. z. Kenntn. d. Kohle 6 /1923/ 1 - 21.
17. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 6 /1923/ 27.
18. Bray és Andrews Journ Ind. Engin. Chem. 16 /1924/ 137. Grosskopf Brannsoffchem 7 /1926/ 293. Fischer u. Lieske Biochem. Zeitschr. 203 /1928/ 381 és 354, R. Falck és Coordt. Ber.



- d.d. Chem. Ges. 61/1928/ 2101: Rose és Lifse, Ind. Engin Chem.  
9/1917/ 284. Wehmer Brennstoffchem. 6/1925/ 101.
19. Zeitschr. f. angew. Chem. 32 /1919/ 229.
20. Vizsgálatok az amino-, imino- és nitril savak körében. Moskwa 1910.
21. Mallard Comt. rend. 154 /1912/ 66 és 155/1913/ 1554/Chem. Zeutbl. ab. ref. 1912. I. 717 és 1913 I. 648./
22. Stadnikoff, Die Entstehung von Kohle und Erdöl, Verlag Enke, Stuttgart 1930. Különösen a 42. oldalon.
23. Mc. Kensie Taylor, Fuel 6 /1927/ 359.
24. Szadeczky Kardoss. Über die Karstkohlenarten und die Frage ihrer Schwefelanreicherang, A József Nádor Műgyetem Bánya és Kohómérnöki Osztályának közleményei 11 /1939/ 194 -215.
25. Sopes, Proc. Roy. Soc. 90 /1919/ 470: Fuel 16 /1935/ 4. a rezinitekre nézve Szadeczky-Kardoss Sajtó alatt lévő tanulmánya a Bánya és Kohómérnöki Osztály Közleményei XVII. Kötetében.
26. Fuel 8 /1929/ 16.
27. Stadnikoff: Die Chemie der Kohlen, V. Encke Stuttgart 1931 49.
28. Liesko, Brennstoffchemie 10 /1929/ 185.
29. Stadnikoff, l.c. /27/ 49.
30. Brennstoffchemie 2 /1921/97, 3/1922/ 209.
- 30.a/Neumann, Brennstoffchemie, 15/1934/ 25.
31. Kreulen, Grundzüge der Chemie und Systematik der Kohlen, D.B. Centen's Uitgevers -Mantschappij N.V. Amsterdam, 1935, 36-37.
32. Romwalter, a kén szerepe szerves anyagok hőokozta bomlásakor, Matematikai és Természettudományi Értesítő, LXI.I.r /1942/ 122-153.
33. L.c. /31/.
34. Széki és Romwalter, Versuche zur Verwertung des Schwelwassers, a József Nádor Műgyetem Bánya és Kohómérnöki osztályának Közleményei VIII. /1936/ 116-126.
35. Kreulen, l.c. /31/. 9.
- 33a/.Apfelbeck, Vorträge, gehalten an der Deutschen technischen Hochschule in Prag, Bornträgerm Berlin 1930. 149.
- 34a/.Wieluch, Ztschr. d. Oberschlesiseben Berg -u. Huttenmännisch- en Vereines, 66/1927/ 2, 455,478, 67 /1928/ 67,149.
- 35a/.Dolch, Brennstoffchemie 11/1930/ 429, Brennstoffchemischs



- Praktikum 1931, Knapp, Halle a.d. S. és Dolch: Die Untersuchung der Brennstoffe und ihre rechnerische Auswertung, 1932, Knapp, Halle a.d. S. 20 - 24.
36. Lásd l.c. /25/.
37. Donath: Verfeuerung der Mineralkohlen, Steinkopf. Dresden, 1924.
38. Das Gas und Wasserfach 7 /1928/ 97, Die Wärme 54/1931/ 255, 56 és /1933/ 367.
39. Chem. Zentralblatt 91 /1920/II./ 306, Journ. Ind. Engin Chem. 52 /1920/887, ref. Schellenberg, Brennstoffchemie 2 /1921/ 349.
40. Chem. Zentrallblatt 91./1920/II./ 311.
41. Brunck: z.f. angew. Chem. 18/1905/ 1560.
42. Strache - Lant, Kohlenchemie 1924, 283.
43. Strache - Lant, l.c. /42/. 247.
44. Stadnikoff, l.c. /22/. 79.
45. L.c. /21/.
46. L.c. /26/.
47. Ann. Chem. Phys. 66/Ser 3 /1862/ 167.
48. Lásd Bakes: The action of solvents on coal, Fuel Research Techn. Paper 37 /1933/.
49. Fischer, Peters és Cremer, Brennstoffchemie 13/1933/ 364, 14 /1934/ 181 és 184.
50. Nellensteyn - Loman: Asphaltbitumen en Teer. Centen, Amsterdam. 1932.
51. Kreulen l.c. /31/. 107 - 108 és az általában könyvének 11, 12, 13 és 14 fejezete.
52. Antonow. J. Chem. phys. 5/1907/ 372, Journ. Russ. Phys. Chem, 39 /1907/ 342 - 353.
53. Foxwell, Fuel, 3/1924/122, 174, 206, 227, 276, 315, 371. Mott Studies in coke formation, Fuel 12/1933/ 412.
54. Brennstoffchemie 13 /1932/81.
55. L. a bitumenekre és huminoidokra nézve Stadnikoff l.c. /27/. 121 - 187.
56. Brennstoffchemie 7 / / 317 ref.
57. pd. Stadnikoff l.c. /27/. 151.
58. Odén: Die Huminsäuren Steinkopf, Berlin 1919, W. Fuchs Die Chemie der Kohle, Springer, Berlin 1931 művének idevágó fejezetében



hivatkozott irodalom.

59. Sven Odén és Unnerstadt, Deutsche Torfindustriereeitung 1925, 8.
60. Zeitschr.f.Pflanzenernährung u. Dungung 1/1923/ Heft 61.
61. L.c. 27.137 - 149.
62. Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle 1, /1917/ 54.
63. Szadeczky-Kardoss Elemér: A szenek öngyulása és mállása közetani megvilágításban. Bányászati és Kohászati Lapok 77./1944/ 241,247 és 253 - 260.
- Remwalter: A szenek öngyulása, Magyar Technika:
64. Romwalter: A Műgyetem Bánya és Kohómérnöki osztályának Közleményei 1950
65. Berg - und Hüttenmänn. Jahrbuch 1926,104 és Berg und Montanistische Rundschau, 1927.
66. Fritsche, ges. Abb z.Kenntniss d Kohle 6 /1921/ 498,499, Stadnikoff G. Die Chemie d.Kohlen, Ferdinand Enke, Stuttgart 1931, 2400.
67. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle 5 /1920/ 55, Zeitschr.f. angew.Chem. 33/1920/ 172.
68. /"V2A Stahlapparat"/ Die Untersuchung des Brennstoffe und ihre rechnerische Auswertung, Verlag Knepp, Halla/Saale 1932. 59-65.
69. Berichte d. deutschen Chem Gesellschaft 29 /1896/ 2691,
70. Fischer F. Schrader H. és Meyer W. Ges Abhandlungen zu konntniss der Kohle. 5. kötet,420 és 431.
71. Ber,d. deutschen Chem. Ges 56,/1923/ 1249 és 57 /1924/ 669, 2055,2058.
72. Ges.Abhandlungen zur kenntniss der Kohle 4 kötet 373 - 393.
73. Ges. Adh. 2.K.d. Kohle 5 kötet 468.
74. Brennstoffchemie 7 /1926/ 7.
75. Liebigs Annalen 174 /1874/ 203.
76. Liebig Annalen 174 /1874/ 194.
77. Ber d.deutschen Chem. Ges. 7/1874/ 48.
78. Liebigs Annalen 6 /1873/ 125
79. L. /51/.
80. Die Chemie der Kohlen, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1931,198 és 233 old.
81. L.c. 80. 189. oldal.
82. L.c. 80. 296 - 297 oldal.
83. Zömében Stadnikoff G. nyomán l.c. /80/. 188 - 191 oldal



- 83.a/Széki Romwalter- Über die Reaktionsfähigkeit des Ölschwefels  
Bánya és Kohómérnöki Osztály Közleményei III./1931/ 145./a  
cső leírása a 151. oldalon/.
84. Lásd.l.c. /83/.
85. Lásd.l.c. /83/.
86. L. széki és Romwalter: Versuche zur Verwertung des Schwel-  
wassers a Bánya és Kohómérnöki Osztály közleményei: VIII.  
/1936/ 116 - 126.
87. Lásd a szenesülés című fejezetet. / Ott a 34. alatti hivat-  
kozás/.
88. Lásd l.c. /86/.
89. Lásd e könyv .....oldalán.
90. L.a. Green - Lanck, Carbocool, Coalit, Piron Casacriste, a  
faszenet darabosító Licalit és a dorogi kokszbrikett és bor-  
sodi szeneket darabosító eljárást.
91. Bahr vizsgálata: Brennstoffchemie 5/1924/ 386.
92. Schwackhöfer, Kluss, Kluger és Mirna: Die Kohlen Österreichs,  
Deutschlands, etc. IV. Auzlage, 1928, Gerold & Co, Wien.  
Szász Oszkár: Hazai barnaszeneink kokszosítása, Bányászati  
és Kohászati Lapok III. / L XXXI. 1948/ 86 - 91.
93. Romwalter: Die Rolle der Elementarbestandteile in der Kohlen-  
chemie, a Bányászati és Kohászati Osztály Közleményei XVII.  
/1948/49
94. M.Berthelot : An.Chem. 4. / 1870/ 20 és 526.
95. Ges.Abh.Z. Kenntniss der Kohle 2,154.
96. Fischer F. és Schrader H. ges.Abh. Kenntniss d.Kohle 5,470.
97. Fischer F. és Schrader H. Ges. Abh.z. Kenntniss der Kohle  
5,470.
98. Fischer G. és Schrader H. Ges Abn zur Kenntniss d.Kohle 5,503.
99. Eggloff G: Petroleum 34 /1938/ 10 és 11 szám.
100. L.c./99/.
101. Varga József 313.505 számú angol szabadalma.
102. Varga József: Hydrierungsversuche mit ungarlandischen Kohlen,  
Brennstoffchemie XL./1930/ 361 és  
Varga József- Druckhydrierung einiger Teer - und Ölprodukte  
A Magyar Tudományos Akadémia Matematikai és Természettudományi  
Értesítője, 50/1933/ 386.  
Makray J.: Brennstoffchemie XI. /1930/ 361.



103. Z.f. Elektrochemie und angew. physik, chem. 40 /1934/ 511.
104. Ber.d. deutschem chem. Ges. 61/1928/ 435, 63 /1930/ 1248: Z.f. Elektrochem. u. angew. chem, 37 /1931/ 613: Kolloid Ztschr. 58/1932/ 8, Liebigs Ann.d.chem. 510 /1934/ 1.
105. Kreulen: Grundzüge der Chemie und Systematik der Kohlen, Amsterdam D.B. Centens Uitgevers Maatschappij N.V. 1935, 61 - 69 és 164-174. 1931.
106. Stadnikoff: Die Chemie der Kohlen Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 305 - 312.
107. Romwalter: Inkohlung und Verkohlung A Bányamérnöki és Kohómérnöki Osztály Közleményei XVI /1944/1947/ 77 - 89.
108. L.Stadnikoff l.c. /106/.
109. L.Stadnikoff l.c. /106/.
110. Romwalter: Die Rolle der Elementenbestandteile in der Kohlenchemi A Műegyetem Bányászati és Kohászati Osztályának Közleményeiben, XVII /1948/49/
111. Irodalmi hivatkozásukat l. Thau A., Die Schwelung von Braun und Steinkohle. Verlag With, Knapp, Halle/Saale és Grund, Handbuch der Kokerei, Verlag With. Knapp, Halle/Saale 1927.
112. Brennstoffchemie 2/1921/ 97, 3 /1922/ 209.
113. Sabatier Senderens C.r. 134 /1902/ 514.
114. Sabatier, die Katalyse Leipzig 1914 62 oldal.
115. Fischer Franz: Die Umwandlung der Kohle in öle, Berlin, Verlag von Gebrüder Bornträger, 1924, 269 - 454.
116. A Badische Anilin u. Sodafabrik vívmánya / 1923 - 661./
117. Nafta G. : Österr. Chemiker Zty. 40 /1937/ 162.
118. I.c./115/. 339 oldal.
119. Craxford S.R. előadása a Faraday Society előtt 1939 áprilisában fordítását l. Brennstoffchemie 20 /1939/ 263 - 270 /Pohl H. közlése/
120. L.c. /115/. 340 oldal.





