

ELJÁRÁS KLÓR-DIOXID VIZES OLDATÁNAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

MŰSZAKI TERÜLET

A találmány klór-dioxid vizes oldatának előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

A KORÁBBI TECHNIKA

- 5 A klór-dioxidot nagy mennyiségben alkalmazzák víz fertőtlenítésére és a papírgyártás köztes termékének, az úgynevezett fapépnek a kifehérítésére. Ennek megfelelően a klór-dioxid előállítására számos eljárás ismert.

10 Klór-dioxid előállítására szolgáló eljárást ismert az EP 2 069 232 B1 dokumentum. A dokumentumban klór-dioxid oldat előállítására számos különböző eljárás fel van sorolva. A felsorolt előállítási módokat három nagy csoportba lehet osztani. Az első csoport szerint a nátrium-klorit oxidációjával állítják elő a klór-dioxidot, a második csoport szerint a nátrium-klorát redukciójával, a harmadik csoport szerint pedig a nátrium-klorit protonálódása következtében keletkezett klórossav diszproporcionálódik.

- 15 Az EP 2 069 232 B1 dokumentum szerinti eljárásban nincs jelen a klór-dioxid gáz fázisban, hanem a nátrium-kloritos savoldat közvetlenül egy pórusmentes membránnal érintkezik, melyen keresztül a klór-dioxid gyorsabban diffundál át, mint az oldat többi komponense, így elválasztható azoktól. Ebben az esetben tehát kizárólag az eltérő vándorlási sebesség alapján történik az elválasztás. Ezen
- 20 módszer hátránya, hogy a membrán vastagságának függvényében egy idő után telítődik az oldat többi komponensével, így azt cserélni kell.

Az US 8,652,411 B2 dokumentumban egy olyan, klór-dioxid előállítására szolgáló eljárást ismertetnek, amely szerint szilárd nátrium-klorit felületéről és a kristályainak zárányaiból hajtják ki a klór-dioxidot. A dokumentum szerint UV-fény

25 alkalmazásával bontják a szilárd nátrium-kloritot, ennek következtében csak felületen (külső felületen vagy a zárányok UV-fénnyel bevilágítható részén) mehet végbe a klór-dioxid gáz képződéséhez vezető reakció. A dokumentum szerinti, klór-dioxid előállítására szolgáló eljárás további hátránya, hogy csak szakaszosan működtethető, mert a kiindulási anyagként szolgáló szilárd anyagot

30 időről-időre cserélni kell. A dokumentum szerinti előállítási eljárás még további

hátránya, hogy mivel a keletkező klór-dioxid fokozottan érzékeny az UV-fényre, ezért keletkezését követően degradálódhat. Így az UV-fénnyel történő megvilágítás hatására nemcsak klór-dioxid, hanem a klór-dioxid bomlása miatt ezzel egyidejűleg klórgáz is keletkezik, amely szennyezi a keletkező klór-dioxidot.

5 A dokumentum szerint alkálifémek hidroxidjaival keverve stabilizálják a szilárd nátrium-kloritot.

A klórossav és a hipoklórossav reakciója során termelődik klór-dioxid az US 5,651,996 és US 7,488,457 B2 dokumentumok szerint. Az előállítás során aldehidet adagolnak az US 5,651,996 dokumentum szerint, az US 7,488,457 B2
10 dokumentum szerint pedig szilárd kalcium-hipokloriton vezeték át a klórossav oldatát. Mindkét eljárás jelentős hátránya, hogy a keletkező oldat szennyezett lesz vagy egy karbonsavval, vagy a szilárd anyagból kioldódó vegyületekkel.

A WO 2007/064850 A2 dokumentum szerinti eljárásban a klór-dioxid gázt egy elektrokémiai reakcióban állítják elő. A dokumentum szerinti eljárásban
15 problémaként jelentkezik a keletkező robbanásveszélyes melléktermék, a hidrogéngáz kezelése. Egy katalizátorral termelnek klór-dioxidot az US 2007/231220 A1 dokumentum szerint.

Az A. K. Horváth et al.: Kinetics and mechanism of the decomposition of chlorous acid, J. Phys. Chem. A, vol. 107, pp. 6966-6973 (2003) tanulmányban híg vizes
20 oldatban vizsgálják a klórossav bomlását.

Az ismert megoldások fényében felmerült az igény egy olyan, klór-dioxid előállítására szolgáló eljárás iránt, amelynek segítségével az ismert megoldásoknál hatékonyabban lehet klórossav bomlásával kapott klór-dioxid gázzal klór-dioxid vizes oldatot előállítani megfelelő szabályozással kontrollálva az
25 eljárás során a létrejövő klór-dioxid gáz koncentrációját előnyösen elkerülve annak puffanását.

A TALÁL MÁNY ISMERTETÉSE

A találmány elsődleges célja olyan eljárás megalkotása, amely a lehető legnagyobb mértékben mentes a technika állása szerinti megoldások hátrányaitól.

A találmány további célja egy olyan, klór-dioxid előállítására szolgáló eljárás megalkotása, amelynek segítségével az ismert megoldásoknál hatékonyabban lehet klórossav bomlásával kapott klór-dioxid gázzal klór-dioxid vizes oldatot előállítani megfelelő szabályozással kontrollálva az eljárás során a létrejövő klór-dioxid gáz koncentrációját előnyösen elkerülve annak puffanását.

A találmány vonatkozásában kitűzött célokat az 1. igénypont szerinti eljárással értük el. A találmány előnyös kiviteli alakjai az aligénypontokban vannak meghatározva.

A találmány szerinti, klór-dioxid vizes oldatának előállítására szolgáló eljárásban az US 8,652,411 B2 dokumentumtól eltérően egy oldatból hajtjuk ki a klór-dioxidot gázáram, előnyösen levegőáram alkalmazásával.

A találmány szerint proton felvételére képes anyagokkal, például alkálifémek hidroxidjaival a klór-dioxid gáz térfogatarányát szabályozzuk a kiindulási reaktor (reakcióedény) gázterében az alábbiakban ismertetésre kerülő kémiai reakciók mentén. Ezzel szemben az US 8,652,411 B2 dokumentumban az alkálifémek hidroxidjait a szilárd kiindulási anyaghoz adagolják példaképpen a kiindulási anyag stabilizálására. Az US 8,652,411 B2 dokumentumban a klór-dioxid fejlődését az UV-fény ki- és bekapcsolása szabályozza.

A RAJZOK RÖVID LEÍRÁSA

A továbbiakban a találmány példaképpen előnyös kiviteli alakjait rajzokkal ismertetjük, ahol az

1. ábra a találmány szerinti eljárás egy kiviteli alakjának megvalósítására alkalmas elrendezés, a
2. ábra a találmány szerinti eljárás egy kiviteli alakját szemléltető folyamatábra, a
3. ábra a találmány szerinti eljárás egy további kiviteli alakját szemléltető folyamatábra, a
4. ábra a találmány szerinti eljárás egy még további kiviteli alakját szemléltető folyamatábra, és az
5. ábra a klór-dioxid moláris abszorbanációját a megvilágító hullámhossz függvényében megadó grafikon.

A TALÁLTMÁNY MEGVALÓSÍTÁSI MÓDJAI

A találmány szerinti eljárás klór-dioxid vizes oldatának előállítására szolgál. A találmány szerinti eljárás során klór-dioxid gázt állítunk elő és a klór-dioxid gázt gázárammal elszállítjuk. A találmány szerinti eljárásban továbbá a klór-dioxid gáz előállítására során a klór-dioxid gázt klórossav reakciójából kiindulási reaktorban lévő kiindulási oldatban állítjuk elő, a klór-dioxid gáznak a gázárammal történő elszállítása során a klór-dioxid gázt a gázárammal a kiindulási reaktorból végtermék reaktorban lévő vizes oldatba vezetjük, és a kiindulási reaktor gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányát a gázáram sebességének változtatásával és/vagy proton felvételére képes anyag adagolásával szabályozzuk.

A találmány szerinti eljárásban a klór-dioxid gáz előállítása az US 8,652,411 B2 dokumentumban ismertetett eljárással szemben oldatban történik (a fentiek szerint a kiindulási oldatban, amely célszerűen vizes oldat), tehát a klór-dioxid a kiindulási reaktorban lévő kiindulási anyagok oldatának teljes térfogatában képződik, szemben az US 8,652,411 B2 dokumentummal, amelyben a klór-dioxidot a szilárd kiindulási anyag felületén állítják elő. Ennek köszönhetően a találmány szerinti eljárás klór-dioxid hozama jelentősen meghaladhatja az US 8,652,411 B2 dokumentum szerinti ismert eljárás hozamát.

Az US 8,652,411 B2 dokumentumban ismertetett eljárással szemben továbbá a találmány szerinti eljárásban a klór-dioxidot klórossav reakciójából állítjuk elő az alábbiakban ismertetésre kerülő módon. A találmány szerinti eljárás továbbá eltér abban az US 8,652,411 B2 dokumentum szerinti eljárástól, hogy a klór-dioxid gázt a kiindulási reaktorból a gázáram, előnyösen levegőáram segítségével a végtermék reaktorba szállítjuk és a végtermék reaktorban adjuk hozzá az abban lévő vizes oldathoz klór-dioxid vizes oldatát létrehozva.

Mivel az EP 2 069 232 B1 dokumentum szerint a klór-dioxid gáz oldott formájában van végig jelen az oldatban, ezért ebben az ismert megoldásban nincs szükség semmilyen védelemre a klór-dioxid gyors bomlásának megakadályozására. Az EP 2 069 232 B1 dokumentum szerinti eljárással – annak is köszönhetően, hogy a klór-dioxid végig oldott formában van jelen – jóval kisebb kihozatal érhető el mint a találmány szerinti eljárással, mivel a klór-dioxid jó oldhatósága miatt a klór-dioxid

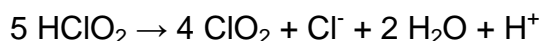
kihajtása jóval kevésbé hatékony diffúzióval, mint külső energiabefektetéssel, azaz levegőáram segítségével.

Mivel a kiindulási reaktor gázterében a klór-dioxid gázhalmazállapotban van jelen, az eljárás során célszerű törekedni arra, hogy a gázterben a klór-dioxid ún. puffanását elkerüljük; a klór-dioxid puffanása, a klór-dioxid gáz bomlása miatti gyors térfogatnövekedés jellemzően 25 térfogat%-os klór-dioxid tartalom felett következik be. A találmány szerinti eljárásban – az eljárás folytonos és biztonságos lefolyása érdekében – a kiindulási reaktor gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányát szabályozzuk. A szabályozást a találmány szerint végezhetjük a gázáram sebességének változtatásával, proton felvételére képes anyag adagolásával vagy e kettő intézkedés kombinációjával. Az alábbiakban ismertetésre kerülő kiviteli alakokban a két intézkedés kombinációja jelenik meg.

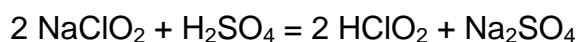
A találmány szerinti eljárás végrehajtására – ennek megfelelően klór-dioxid vizes oldatának előállítására – alkalmas reaktor elrendezés az 1. ábrán látható.

A klór-dioxid gázmolekula kis mérete miatt nagyon könnyen átdiffundál a különböző műanyag és szilikon tömítéseken, ezért az elrendezésben a reaktorok előnyösen sötétített anyagú üvegből készülnek, vagy a reaktorok belső fala előnyösen üveg bevonatú. A csövek anyaga, amelyekben a gáz egyik reaktorból a másikba kerül előnyösen szintén üveg. A különböző csatlakozási pontoknál továbbá előnyösen egymásba illeszkedő csiszolatos eszközöket használunk a klór-dioxid veszteség elkerülése érdekében. A klór-dioxid fényérzékeny, így minden, a reaktor elrendezésben alkalmazott eszköz előnyösen sötétített üvegből készül.

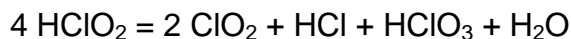
A találmány szerinti eljárásban a klór-dioxid gáz klórossav bomlása során keletkezik a következő reakcióegyenletnek megfelelően:



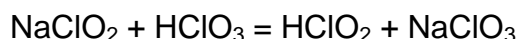
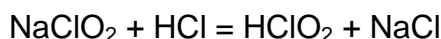
A klórossavat (HClO_2) előnyösen nátrium-klorit és kénsav reakciójából kapjuk a következő egyenlet szerint; a reakcióban nátrium-szulfát (Na_2SO_4) is keletkezik:



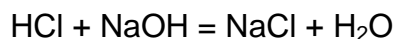
A klór-dioxid keletkezéséhez is vezető reakció végtermékeként nátrium-klorid (NaCl) és nátrium-klorát (NaClO₃) is keletkezik:



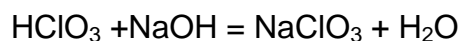
- 5 A fenti reakciókban sósav (HCl) és HClO₃ (klórsav) keletkezik kétféle határsztöchiometria mentén, majd a sósav és a klórsav reagál a kiindulási anyag nátrium-klorittal és klórossavon kívül nátrium-klorid és nátrium-klorát is keletkezik.



- 10 A sósavnak és a klórsavnak akkor is van szerepe, amikor a klór-dioxid keletkezésének szabályozására proton felvételére képes anyagot, példaképpen NaOH-t adunk a kiindulási oldathoz. Ebben a reakcióban szintén nátrium-klorid és nátrium-klorát keletkezik melléktermékként a víz mellett.

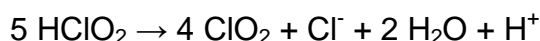


15



A kiindulási oldatot, amelyben a klór-dioxid gáz keletkezik, előnyösen folytonosan keverjük.

100%-os kitermelés esetén az



- 20 reakcióegyenlet szerint 1 mol (90,44 g) nátrium-kloritból 0,8 mol (53,96 g) klór-dioxid keletkezik, miközben 0,2 mol (19,6 g) kénsav fogy. Ez azt jelenti, hogy 1000 g tiszta, azaz a kereskedelmi forgalomban kapható kb. 80 tömeg%-os nátrium-kloritból ezen sztöchiometria alapján 596 g klór-dioxid állítható elő. A klórossav bomlását leíró reakció rendelkezik egy másik határsztöchiometriával is, amely a
- 25 következő:



- Látható, hogy ebben az esetben a felhasznált nátrium-klorit anyagmennyiségének fele alakul át klór-dioxiddá. Ez az előbbi példa adatait felhasználva azt jelenti, hogy 1 kg tiszta nátrium-kloritból 372 g klór-dioxid állítható elő az ezen egyenlettel
- 30 megadott sztöchiometria mentén. Egy szakaszosan működő reaktorban 1 kg tiszta nátrium-kloritból 372–596 g klór-dioxid keletkezhet; a pontos érték a kísérleti körülmények megválasztásával szabályozható. Az elérhető klór-dioxid hozam függ

attól is, hogy a reaktorban az illesztések mentén mekkora a veszteség. Ez a veszteség megfelelő illesztések alkalmazásával minimalizálható.

A következőkben ismertetjük az 1. ábrán látható, a találmány szerinti eljárás végrehajtására alkalmas reaktor elrendezés részzeit. Az 1. ábra szerinti reaktor elrendezés tartalmaz kiindulási 100 reaktort, végtermék 200 reaktort és kisegítő 300 reaktort, amelyekben rendre 110, 210 és 310 oldatok vannak az ábra szerint. Elsőként a 100 reaktorhoz csatlakozó részegységeket ismertetjük. A 300 reaktor alkalmazása opcionális, a klór-dioxid veszteség minimalizálását szolgálja az alábbiak szerint.

10 Az 1. ábra szerinti elrendezés tartalmaz 25 szűrőt, amelynek segítségével a reaktorokba bevezetett levegő megtisztítható a mechanikai szennyeződésektől (példaképpen portól). A 25 szűrő segítségével előnyösen kiszűrhetők kémiai anyagok is. A 25 szűrőben alkalmasan megválasztott szűrőbetéttel megoldható a 25 szűrő felső részén szemléltetett csonkon keresztül bevezetett levegő szén-
15 dioxid mentesítése is. A csőrendszer későbbi pontjain, ahol már klór-dioxid is van a rendszerben, nem lehet karbonátió képzéssel megkötni a levegő szén-dioxid tartalmát, mivel ezen eljárás során valamilyen lúgos felületet alkalmaznak (a lúgos felülettel érintkező klór-dioxid diszproporcionálódna klorit- és klorátióra).

A 25 szűrőből a levegő 24 levegőpumpába van vezetve. A 24 levegőpumpával
20 biztosítható a szűrt levegő áramlása. A levegőpumpa előnyösen állandó áramlási sebességet biztosít és teljesítménye szabályozható. A 100 reaktorba bevezetett levegő áramlási sebességének egy bizonyos érték (a 3. és 4. ábrán C') alá csökkenése esetén a 100 reaktor légterében a klór-dioxid térfogati aránya elérhetné a 25 térfogat%-ot, ami a gáz gyors, spontán bomlását (puffanását)
25 okozná klórgázra és oxigénre. Ennek megfelelően az áramlási sebesség megfelelő értéken tartásával előnyösen elkerülhető a keletkező klór-dioxid gáz puffanása (a vonatkozó szabályozási elveket a 2-4. ábrákkal kapcsolatban ismertetjük). A klór-dioxid gáztérbeli koncentrációjának szabályozásán kívül a 24 levegőpumpával mozgatott levegőáram másik funkciója, hogy az előnyösen
30 folytonosan kevert 110 oldaton átvezetve elősegíti a keletkezett klór-dioxid gáz távozását a 110 oldatból (az ún. anyalúgból). A levegőáram sebessége 28

áramlásmérő szenzorral mérhető, így a 28 áramlásmérő szenzor segítségével szabályozható a 24 levegőpumpa teljesítménye.

A levegőáramot 26 cső segítségével vezetjük be a 100 reaktorba. A 26 csőnek a 100 reaktorba benyúló végére porlasztót szerelve növelhető a keletkező klór-dioxid gáz 100 reaktorból való eltávolításának hatékonysága. Ez a benyúló vég a 110 oldat folyadékszintje alatt helyezkedik el.

Az 1. ábra szerinti elrendezésben a 100 reaktorhoz egy csövön keresztül csatlakoztatva van – előnyösen 50%-os – kénsav (H_2SO_4) oldatot tartalmazó 20 tartály. A 20 tartály anyaga példaképpen műanyag vagy üveg. Mivel az 1. ábra szerinti kísérleti elrendezésben a 100 reaktor légtere (gáztere) és a 20 tartály az ábrán látható összeköttetésnek köszönhetően azonos nyomáson van, ezért a klór-dioxid veszteség elkerülése érdekében – amennyiben a reaktor üvegből van – célszerű a 20 tartályt is üvegből kialakítani. A 20 tartályban lévő vegyszer (a kénsav) a fent említett 50%-os hígításban erősen korrozív, maró hatású. A 20 tartályt célszerű a lehető legmesszebb elhelyezni a 100 reaktortól, mivel egy esetleges klór-dioxid puffanás során a 20 tartály sérülése rejti magában a legtöbb veszélyforrást. Ha elkülönítjük a 20 tartály légterét a 100 reaktor légterétől, akkor a 20 tartály készülhet műanyagból bevezető 22 csapig. A 22 csap anyaga célszerűen üveg.

Az 1. ábra szerinti reaktor elrendezésben szintén a 100 reaktorhoz van csatlakoztatva 12 tartály, amely a klór-dioxid előállításához a kénsavon kívül a másik kiindulási anyagot, telített nátrium-klorit ($NaClO_2$) oldatot tartalmaz. Adott esetben a 12 tartály is azonos nyomáson lehet a 100 reaktorral, ebben az esetben a 12 tartály fala is előnyösen üveg. Maga a 12 tartályban lévő nátrium-klorit oldat nem reagál egy műanyag falú tartállyal, így a légtereknek az 1. ábra szerinti esetben is alkalmazott különválasztásával lehetséges üvegtartály alkalmazásának mellőzése. Ez a vegyszer (nátrium-klorit) fény hatására lassan bomolhat, így a tartály fala célszerűen nem áttetsző.

A szilárd halmazállapotú, 100%-os tisztaságú nátrium-klorit robbanásveszélyes; kereskedelmi forgalomban jellemzően 80 tömeg%-os kiszerezésben kapható. Ebben az esetben a vegyszer hígítva van nátrium-karbonáttal (Na_2CO_3) és még

példaképpen nátrium-kloriddal (NaCl). Ionkromatográfiás méréssel meg lehet határozni a komponensek pontos koncentrációját. A kereskedelmi forgalomban elérhető kiszerelésű vegyszerben található 20 tömeg%-nyi hígító anyag eltávolítása nem szükséges a klór-dioxid fejlesztés, azaz a 110 oldathoz történő hozzáadása előtt. A nátrium-karbonát jelenléte előnyös, mivel kismértékben lúgosra állítja a 12 tartályban található oldat pH-ját. Ez előnyös, mivel így elkerülhető a nátrium-klorit diszproporciója ebben a 12 tartályban. Az oldat pH-ja miatt problematikus lenne, ha a 110 oldattal közös légtere lenne, és ennek következtében a keletkező klór-dioxid gáz érintkezve a lúgos kémhatású oldattal diszproporcionálna klorit és klorát keletkezése mellett. Ezen okok miatt célszerű elkülöníteni a 100 reaktor és a 12 tartály légterét. A másik hígító anyag a nátrium-klorid. A már korábban említett tanulmány (A. K. Horváth et al.: Kinetics and mechanism of the decomposition of chlorous acid, J. Phys. Chem. A, vol. 107, pp. 6966-6973 (2003)) szerint a jelenlévő kloridion a klórossav bomlását abba az irányba tolja, ahol a tömegegységnyi kiindulási anyagra jutó klór-dioxid keletkezése nagyobb, így ezen ion jelenléte a találmány szerinti eljárás szempontjából kedvező. A nátrium-klorit pontos összetételét szükséges ismerni a reakció lefutásának optimalizációjához.

Az 1. ábra szerinti reaktor elrendezésben a 100 reaktorhoz csatlakoztatva van, a proton felvételére alkalmas anyagot, előnyösen tömény lúgoldatot tartalmazó, példaképpen fecskendőként kialakított 16 tartály. A 16 tartály anyaga célszerűen nem üveg, mivel a tömény lúgoldat képes lenne oldani azt. Célszerű valamilyen lúgálló polimert használni. A 16 tartály és a 100 reaktor között elrendezett 18 csap is célszerűen műanyagból van, hogy a vele érintkező lúgoldat ne tegyen benne kárt, így az ne ragadhasson be. Tapasztalataink szerint, ha üvegcsiszolat érintkezik tömény lúgoldattal annak az a következménye, hogy a csap tönkremegy, nem nyitható/zárható. A 18 csaptól a 100 reaktorig vezető részen a cső célszerűen üvegből van. Mivel a 16 tartályban jellemzően nagy koncentrációjú lúgoldat van, ezért célszerű lehet egy közvetlenül a 18 csap alatt becsatlakozó csövet is beszerezni, amely nagytisztaságú víztartályhoz csatlakozik. Ez azért lehet szükséges, hogy a 16 tartály használata után átmoszuk a 16 tartályt a 100 reaktorral összekötő csövet, elkerülve annak károsodását vagy eltömődését az

esetleg kikristályosodó lúgoldattal. A lúgoldat anyagi minősége lényegtelen, bármilyen oldatot is használunk, szükség esetén le lehet állítani a reakciót.

A fentiek szerint a 100 reaktorban lévő 110 oldatban játszódik le a reakció a nátrium-klorit és a kénsav között, amelynek során klór-dioxid keletkezik. A 110
5 oldatot folyamatosan keverjük – előnyösen teflonbevonatú – 30 mágneses keverővel és a 26 csövön keresztül bejövő gázáram – célszerűen a fentieknek is megfelelően levegőáram – átvezetésével távolítjuk el a keletkező klór-dioxidot belőle. Ebben az oldatban a reakció előrehaladtával az alábbi ionok halmozódnak fel: szulfát-, klorid-, nátrium- és hidrogénion. Ezen ionokon kívül még számolni kell
10 klorátionok képződésével is, de ezek mennyisége csökkenthető a reakciókörülmények megfelelő megválasztásával. Ha a reakció leállítására vagy mérséklésére kerül sor a 16 tartály segítségével, akkor a 110 oldatban növekszik a klorátionok mennyisége.

Fontos megjegyezni, hogy a 16 tartályból lúg oldatot, vagy a 16 tartályt és a 100
15 reaktort összekötő cső mosása során vizet juttatunk a 110 oldatba, akkor annak hőmérséklete a neutralizációs reakciót kísérő, vagy a híguláskor fellépő hőváltozás következtében nőni fog. A 110 oldat magassága előnyösen sosem lehet alacsonyabb, mint a 26 cső végpontja. Célszerűen megszabunk egy minimum szintkülönbséget, hogy mennyivel kell magasabbnak lennie a
20 folyadékszintnek a 26 cső végpontjánál, hogy biztosítani lehessen a klór-dioxid eltávolítását a 110 oldatból. Ez a magasságkülönbség a reaktor méretének függvényében változhat. A 110 oldat folyadékszintje nem lehet magasabb, mint a reaktánsokat vagy a lúgoldatot bevezető csövek végpontjainak szintje, ez az alább bevezetésre kerülő, a 110 oldat maximális szintjéhez tartozó E paraméterbe
25 beépíthető.

Az 1. ábra szerinti reaktor elrendezésben a 100 reaktorhoz csatlakozik a 110 oldat elvezetésére szolgáló 10 csap. A 10 csap célszerűen nem fémből, műanyagból készül. Az oldat korrozív tulajdonságú, fémhordóban nem, műanyagban azonban tárolható. Ha a 110 oldat (anyalúg) pH-ját közel semlegesre állítjuk be (pH = 5-8),
30 akkor a 110 reaktorból történő kivezetés során valamilyen bázissal az bepárolható, térfogata jelentősen csökkenthető.

Ha a fentebb ismertetett legkedvezőbb sztöchiometriát vesszük figyelembe a klór-dioxid képződéséhez vezető reakcióban, akkor 1 kg 80 tömeg%-os nátrium-klorit (800 g NaClO_2 , ~150g NaCl , ~50 g Na_2CO_3) és 451 g 96 tömeg%-os kénsav (433 g H_2SO_4 , 18,5 g H_2O) felhasználásával a következő anyagok keletkeznek a reakció végtermékeiként: 476 g klór-dioxid (ClO_2), 21 g szén-dioxid (CO_2) (ez a két végtermék gáz halmazállapotban távozik a 100 reaktorból), 253 g nátrium-klorid (NaCl), 628 g nátrium-szulfát (Na_2SO_4). A reakció másik – kevésbé kedvező – határsztöchiometriáját figyelembe véve a végtermékek mennyisége a fenti kiindulási anyag mennyiségek esetén a következő: 298 g klór-dioxid (ClO_2), 21 g szén-dioxid (CO_2) (ez a két végtermék gáz halmazállapotban távozik a 100 reaktorból), 253 g nátrium-klorid (NaCl), 627 g nátrium-szulfát (Na_2SO_4) és 187 g klórsav (HClO_3). A fenti példaképpeni értékekkel azt kívántuk szemléltetni, hogy milyen határok között változhat a végtermék összetétele.

Az 1. ábra szerinti reaktor elrendezésben a 100 reaktorhoz van csatlakoztatva a 110 oldat folyadékmagasságát mérő 23 szenzor is, amelynek az alábbiak szerint vezérlésben van szerepe. Előnyösen teflon/műanyag bevonattal rendelkezik, hogy ellenálljon az oldat savas kémhatásának, valamint oxidáló tulajdonságának.

A 2. ábra szerinti kiviteli alakban a szabályozáshoz az abszorbanciát, a 3. ábra szerinti kiviteli alakban a 100 reaktorban és az azon kívül uralkodó nyomást szükséges mérni. Ennek megfelelően abszorbancia-mérő és nyomásmérő is csatlakoztatva lehet a 100 reaktorhoz, ezeket szemlélteti 22 érzékelő.

A klór-dioxid gáz 28 csövön keresztül távozik a 100 reaktorból. A 28 cső jellemzően meg van törve, a megtörés szögének célszerűen 90° -nál nagyobb. Ez azért előnyös, ha esetleg a túl nagy áramlási sebesség következtében valamilyen folyadék kerül a 28 csőbe, akkor a cső megfelelő mértékű megtörése esetén megvan rá az esély, hogy a folyadék visszafolyik a 100 reaktorba, és nem szennyezi el a végtermék oldatot, azaz a klór-dioxid vizes oldatát.

Az 1. ábra szerinti reaktor elrendezésben látható 200 és 300 reaktor is, a következőkben ezeket, és az ezekhez csatlakozó részegységeket mutatjuk be.

A 100 reaktorból a 28 csövön keresztül érkezik a 110 oldatból kihajtott klór-dioxid gáz a 200 reaktorba. A 28 cső vége a 200 reaktor 210 oldatába merül. A 28 cső végére porlasztót szerelve növelhető a klór-dioxid gáznak a vizes oldatba történő visszaoldásának hatékonysága. A porlasztóval növelhető a folyadék/gáz határfelület, amely a klór-dioxid oldását elősegíti.

A találmány szerinti eljárás indulásakor a 200 reaktor nagytisztaságú vízzel van feltöltve, a későbbiekben – a folytonosan is működtethető találmány szerinti eljárásban – előnyösen már a 300 reaktorban lévő 310 oldattal töltjük fel. A 210 és a 310 oldatokat is előnyösen folytonosan mozgásban tartjuk előnyösen teflonbevonatú 30 mágneses keverőkkel. A kész végtermék oldat – jellemzően kb. 0,2-0,4 mol/dm³-es klór-dioxid vizes oldat – 34 csapon keresztül engedhető le, a 34 csap anyaga előnyösen üveg.

A 200 reaktor levezető 34 csapjához célszerűen közvetlenül lehet egy ampullázó berendezést csatolni, amelynek segítségével a végtermék oldat azonnal csomagolható, amint elérte a megkívánt koncentrációt. A 200 reaktorban lévő spektrofotométer segítségével az ampullába töltött klór-dioxid vizes oldat koncentrációja regisztrálható. Az azonnali ampullázás előnye, hogy a végtermék oldat koncentrációja nem csökkenhet. Az ampulla előnyösen sötétített üvegből készül.

A 200 reaktorhoz csatlakoztatva van abszorbancia mérésére szolgáló 38 szenzor, amelynek szerepe lehet a vezérlésben. A 38 szenzor segítségével meghatározható a klór-dioxid koncentrációja a végtermék 210 oldatban. Ennek megfelelően a 210 oldat koncentrációváltozása alapján vezérelhető a 100 reaktorba adagolandó kénsav és nátrium-klorit oldat mennyisége, amint azt a 3. és 4. ábra szerinti kiviteli alakokban látni fogunk.

A 200 reaktorhoz csatlakozhat 42 pH mérő, amellyel a végtermék 210 oldat, azaz a klór-dioxid vizes oldatának tisztasága ellenőrizhető és egy esetleges klór szennyezés esetén a klórgáz diszproporciójából származó hidrogénionok detektálhatók vele. A 42 pH-mérő helyettesíthető egy kloridionszelektív elektróddal. Ez azért megfontolandó, mert a 42 pH mérő érzékeli a szén-dioxid oldódásából származó hidrogénionokat is. Így ha a 210 oldat minőségét nem

befolyásolja az oldott szén-dioxid, akkor célszerűbb a kloridszelektív elektród használata.

A 200 reaktorban a 210 oldat folyadékszintjét az 1. ábra szerinti elrendezésben 40 érzékelővel mérjük. A folyadékszint nem lehet alacsonyabb, mint a 28 cső
5 végpontja.

A 200 reaktort a 300 reaktorral összekötő 36 csövön keresztül a 200 reaktor gázterébe kerülő gáz átvezethető a 300 reaktorba. A fentiek szerint, ahogy nő a végtermék 210 oldatban a klór-dioxid koncentrációja úgy nem minden gáz oldódik fel a nagy tisztaságú vízben, amit a 200 reaktor kezdetben tartalmazott. A fel nem
10 oldódó gázmennyiség a 200 reaktorból a 36 csövön keresztül távozik. Ezen távozó gáz egy részét a 300 reaktorban oldhatjuk fel. A 36 cső végpontja a 300 reaktorban alacsonyabban van, mint a 310 oldat folyadékszintje. A 300 reaktorhoz csatlakozó 48 csövön keresztül előnyösen a 310 oldatból távozó gázt 56 tartályban lévő lúgoldatba (példaképpen NaOH oldat) vezethetjük. Ezzel
15 megakadályozva a klór-dioxid légkörbe jutását, mivel az 56 tartályban lévő lúgoldatban a klór-dioxid diszproporcionálódik klorit- és klorationokra, továbbá a keletkező kloritionok esetlegesen újra felhasználhatók lehetnek klór-dioxid előállítására. A lúgoldatot tartalmazó 56 tartály anyaga előnyösen valamilyen lúgálló polimer. Az 56 tartályhoz előnyösen csatlakozik abszorbanciát mérő 58
20 szenzor, amellyel ellenőrizhető a klorition koncentrációja az 56 tartályban lévő oldatban.

A 300 reaktorban kezdetben – előnyösen folytonosan kevert – nagy tisztaságú víz van, amelyben felfogjuk a 200 reaktorból a 300 reaktorba átvezetett klór-dioxid veszteséget, így a 300 reaktorban lévő oldattal előnyösen pótolhatjuk a 200
25 reaktorból leengedett oldatot 44 csövön keresztül. A 44 csövön keresztül 46 áthajtó eszköz (pumpa) segítségével juttathatjuk a 310 oldatot a 200 reaktorba. A 300 reaktorhoz továbbá az 1. ábra szerinti elrendezésben nagy tisztaságú vizet tartalmazó 50 tartály csatlakozik; az 50 tartályból 52 csap nyitásával megtölthető a 300 reaktor. A 310 oldat folyadékszintjének kontrollálására a 300 reaktorba 54
30 folyadékszint mérő van csatlakoztatva.

A jelen kiviteli alakban tehát a végtermék 200 reaktor gázterébe a végtermék 200 reaktorban lévő vizes 210 oldatból kikerülő klór-dioxid gázt a végtermék reaktorból kisegítő 300 reaktorban lévő vizes 310 oldatba vezetjük, és az eljárás indításakor a végtermék 200 reaktort a kisegítő 200 reaktorban lévő vizes 210 oldattal töltjük fel. A jelen kiviteli alakban továbbá a kisegítő 200 reaktor gázterébe a kisegítő 200 reaktorban lévő vizes 210 oldatból kikerülő klór-dioxid gázt kisegítő 56 tartályban lévő lúgoldatba vezetjük.

A nagy tisztaságú víz lehet ivóvíz minőségű csapvízből előállított víz. A tisztítás célszerűen két fázisból áll. Az első fázisban a víz áthalad egy anion- majd egy kationcserélő gyantán. Ezt követően az előkezelt vizet egy kevertágyas oszlopon is átvezetjük. Ezen a víz minőségét példaképpen vezetésméréssel ellenőrizzük. A nem disszociáló komponenseket és a gyanta maradványait egy kétlépéses desztillációval távolítjuk el. Mind a két esetben atmoszférikus körülmények között desztillálunk, de az első lépésben kálium-permanganátos roncsolást végzünk a desztillálás során. A második lépésben pedig az előbb kapott desztillátumot desztilláljuk, hogy megszabadítsuk az oldatot az esetleges permanganát nyomoktól.

A 110 oldatból azért is szükséges a gázt eltávolítani, és a készterméket (klór-dioxid vizes oldata) egy másik reaktorban létrehozni, mivel a 110 oldatnak a pH-ja alacsony (0,5-1,5 között), továbbá tartalmazza a reagenseket és végtermékeket, mint nátrium-klorid, nátrium-szulfát és kis mennyiségben nátrium-klorát.

A 100 reaktor gázterében a klór-dioxid térfogatszázalékos összetétele előnyösen nem haladja meg a 20 térfogat%-ot, mivel 25-30 térfogat%-os összetétel felett a klór-dioxid gáz gyorsan bomlik az alábbi reakcióegyenlet szerint:



Láthatjuk a reakcióegyenlet alapján, hogy másfélszeres térfogat növekedés következik be a klór-dioxid bomlása során, amely a 100 reaktort szétfeszítheti. A bomlás következtében robbanás nem következik be. A legnagyobb veszélyt a kénsav reagenst tartalmazó 20 tartály sérülése jelentené. Az esetleges bomlás során keletkező klórgázt a reakciótérből el kell távolítani a klór-dioxid termelés újraindítása előtt, mert az a 200 reaktorban újraoldott klór-dioxidot szennyezheti. A

klór-dioxid bomlását a 2-4. ábrákon szemléltetett kiviteli alakokban kétféle módon kerülni el:

1. Az áramlási sebesség megfelelő értéken tartásával.
2. Ha túl nagy sebességgel keletkezik a klór-dioxid, akkor a 16 tartályból
5 valamilyen – előnyösen tömény – proton felvételére képes anyagot, például lúgot (nátrium-hidroxid, kalcium-hidroxid, kálium-hidroxid, bármelyik megfelel) juttatunk a 110 oldatba, ezzel növelve a reakcióelegy pH-ját. A csökkenő hidrogénion koncentráció következtében lassul a klór-dioxid keletkezésének a sebessége, valamint a lúgot hatására az oldott
10 gáz egy része diszproporcionálódik, klorit- és klorátra.

A találmány szerinti eljárásban a szabályozására három lehetséges módját szemléltetjük a következőkben a 2-4. ábrák segítségével. A 2-4. ábrákon szemléltetett vezérlés segítségével a találmány szerinti, klór-dioxid vizes oldatának előállítására szolgáló eljárás egyes kiviteli alakjaiban az előállítási
15 eljárás kontrollálható, újraindítható és leállítható.

A találmány szerinti eljárás egy kiviteli alakját szemlélteti a 2. ábra. A jelen kiviteli alakban négy paraméter vizsgálatával szabályozzuk a reaktor-elrendezést. A négy paraméter a következő:

- a klór-dioxid koncentrációja a 100 reaktor gázterében; ezt a 2. ábrán x-szel
20 jelöljük és az 1. ábra szerinti elrendezésben a 22 szenzorral mérjük;
- a levegő áramlási sebessége a 26 csőben; ezt a 2. ábrán y-nal jelöljük és az 1. ábra szerinti elrendezésben a 28 áramlásmérővel mérjük;
- a 110 oldat folyadékszintje; ezt a 2. ábrán z-vel jelöljük és a 23 folyadékszintmérővel mérjük; és
- 25 - egy kapcsoló állás (f) amelynek megfelelő beállításával a 100 reaktor tervezett leállása valósítható meg.

A 2. ábra szerinti kiviteli alakban tehát a kiindulási 100 reaktor gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához a klór-dioxid gáznak a kiindulási 100 reaktor gázterében mért gáztéri koncentrációját használjuk fel. A jelen kiviteli
30 alakban továbbá a klór-dioxid koncentrációját spektrofotométerrel a kiindulási 100 reaktor gázterében előre definiált hullámhosszon mérve a klór-dioxid moláris abszorbanciájának a mérési hullámhossztól való függése alapján határozzuk meg,

és a kiindulási 100 reaktor gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához továbbá a gázáram sebességét és a kiindulási 110 oldat folyadékszintjét használjuk fel.

5 Az x koncentráció példaképpen egy egy-hullámhosszon mérő spektrofotométerrel mérhető. A klór-dioxid moláris abszorbanációját a hullámhossz függvényében megadó grafikon az 5. ábrán van szemléltetve. Az 5. ábra szerinti spektrummal a vízben oldott klór-dioxid koncentrációját lehet közvetlenül meghatározni, de segítségével meghatározható a gáztérben mért klór-dioxid mennyiség is, mivel ismert a gáz megoszlási hányadosa levegő és víz között. Egy esetleges teljes
10 leállítás esetén, amelynek során a klór-dioxidot termelő folyamatot befagyasztjuk proton felvételére képes anyag hozzáadásával, nem szükséges a 100 reaktor tisztítása, mivel a keletkezett klorátionok nem zavarják a klór-dioxid keletkezését. A 110 oldat pH-jának megfelelő értékre állításával, például a 20 tartályból kénsav hozzáadásával a klór-dioxid gáz termelése tovább folytatódhat.

15 A találmány jelen kiviteli alakjában a klór-dioxid előállítására szolgáló reakció szabályozása a klór-dioxid gáztérbeli koncentrációján és az áramlási sebességen alapul. A 2. ábrán látható folyamatábrán a találmány szerinti eljárás szemléltetett kiviteli alakja a Starttal jelölt ponton kezdődik. Az eljárás egy ismétlődő első lépéseként a négy vizsgált paramétert, azaz x -et, y -t, z -t és f -et beolvassuk. Az f
20 paraméter egy kétállású kapcsoló, 0-ról 1-re történő átállításával a reakció menetközben leállítható az alábbiakban ismerttetendők szerint.

A 2. és a 3. ábrák szerinti kiviteli alakokban az 1. ábra szerinti 300 reaktor nincs használatban vagy nincs is csatlakoztatva a 200 reaktorhoz.

A vizsgált paraméterek beolvasását követően az x paramétert, azaz a klór-dioxid
25 100 reaktor gázterében mérhető koncentrációját vizsgáljuk meg. A és B az ábrákon a klór-dioxid koncentrációjának előre meghatározott alsó és felső határát jelölik. Elsőként azt vizsgáljuk meg, hogy $x \leq A$ teljesül-e. Amennyiben igen, azaz x koncentráció az előre megadott alsó határ alá került, megvizsgáljuk, hogy $y \leq C$ teljesül-e (a képletben C a levegő áramlási sebességének előre definiált alsó
30 határa, a következőkben D pedig a levegő áramlási sebességének felső határa). Ha y még nincs az alsó határ alatt, azaz a levegő áramlási sebessége még

csökkenthető, akkor y -t csökkentjük és visszatérünk az első lépéshez, tehát beolvassuk a négy vizsgált paramétert. Az eljárás ezen ágában a klór-dioxid koncentrációja nem éri el a megkívánt alsó szintet; a találmány jelen kiviteli alakjában ezt azzal korigáljuk – amennyiben lehetséges –, hogy a levegő

5 áramlási sebességét csökkentjük, azaz lassabban hajtjuk ki a 110 oldatból a klór-dioxid gázt, így tartjuk a gáz gáztérbeli koncentrációját az előre meghatározott A és B értékek között.

Ha az áramlási sebesség $x \leq A$ esetén nem csökkenthető tovább, azaz $y \leq C$ teljesül, akkor megvizsgáljuk, hogy a 110 oldat magassága meghaladja-e az előre

10 definiált maximális E értéket. Amennyiben meghaladja, megnyitjuk a 10 csapot és leeresztünk a 110 oldatból egy adott mennyiséget. Az $y \leq C$ teljesülése esetén fellépő szélsőséges esetben (az áramlási sebesség túl alacsony) tehát megvizsgáljuk a 110 oldat magasságát, és amennyiben a túl alacsony koncentráció mellett a 110 oldat szintje túl magas, a 110 oldatból leeresztünk egy

15 adott mennyiséget. Ezt követően visszatérünk az első lépéshez és beolvassuk az x , y , z és f paramétereket.

Amennyiben úgy találjuk, hogy nem teljesül a $z \geq E$ egyenlőtlenség, tehát a 110 oldat folyadékszintje nem haladja meg az előre definiált maximális E értéket (és mindemellett x az előre definiált minimális értéke alatt van), akkor az f paraméter

20 értékétől függ, hogy a 18 csap nyitásával leállítjuk, vagy a 14 és 22 csapok – bizonyos mennyiség beadagolásáig tartó – nyitásával a kiindulási anyagokból adagolunk még a 110 oldathoz és ezzel kíséreljük meg növelni x értékét. A reagensekből a beadagolandó mennyiség bejuttatását követően visszatérünk az

25 eljárás jelen kiviteli alakjának első lépéséhez, azaz beolvassuk a megvizsgálandó négy paramétert.

Az első lépést, azaz a négy paraméter beolvasását követően, amennyiben a $x \leq A$ reláció nem teljesül, akkor megvizsgáljuk, hogy az x koncentráció a B felső határnál alacsonyabb-e, azaz $x \leq B$ teljesül-e. Ezen az ágon x értéke nagyobb A-nál, ezért amennyiben az $x \leq B$ kifejezés igaz, akkor a reakció rendben folyik, az x

30 értéke be van állítva a két szélső értéket jelentő A és B közé.

- Amennyiben $x \leq B$ nem teljesül, azaz a koncentráció a kívánt felső határ felett van akkor közeledik a klór-dioxid állapota a puffanáshoz tartozó kritikus koncentrációértékhez, amit el kell kerülni, azaz x értékét vissza kell vezetni A és B közé. Ekkor megvizsgáljuk, hogy $y \geq D$ teljesül-e, azaz a levegő áramlási sebessége elérte-e az előre definiált felső határt. Amennyiben nem érte el, akkor a klór-dioxid gáztérbeli koncentrációja csökkenthető a levegő áramlási sebességének növelésével. Amennyiben tehát $y \geq D$ nem teljesül, akkor y értékét növeljük, majd visszatérünk az első lépéshez, azaz beolvassuk a négy vizsgált paramétert.
- 5
- 10 Ha y már elérte az előre definiált felső határértéket, azaz $y \geq D$ igaz, akkor a levegő áramlási sebessége nem növelhető már tovább, azaz az x koncentrációt más módon kell megkísérelni csökkenteni. Ebben az esetben a 18 csap segítségével adagolunk a 16 tartályban lévő, proton felvételére képes anyagból, ami előnyösen csökkenti az x értékét, valamint a klór-dioxid keletkezési sebességét. A vegyszer beadagolását követően ellenőrizzük a folyadékszintet a 100 reaktorban, és ha $z \geq E$ nem teljesül, akkor – visszatérve az első lépéshez – beolvassuk a négy paramétert, hogy meggyőződjünk arról, hogy a vegyszer beadagolása megfelelő hatással volt-e x értékére. Amennyiben $z \geq E$ teljesül, azaz a 100 reaktorban túl magas a folyadékszint, akkor a 10 csap segítségével eresztünk a 110 oldatból, majd ezt követően térünk vissza a négy paraméter beolvasásához tartozó első lépéshez.
- 15
- 20

A fentebb részletezett kiviteli alakban nehézségekbe ütközhet a klór-dioxid koncentrációjának meghatározása a 100 reaktor légterében, amennyiben nem garantálható megfelelő pontossággal a mérésre kiválasztott hullámhossz állandósága. A hullámhossz változása az eljárás végrehajtása során hibát okozhat a koncentráció meghatározásában.

25

A találmány szerinti eljárás 3. ábrán szemléltetett kiviteli alakjában a gáztérben mért koncentráció meghatározásából eredő hibák nem jelentkezhetnek, mivel a jelen kiviteli alakban a folyamat szabályozásához nem használjuk fel a klór-dioxid gáztérben mért koncentrációjának értékét, azaz az x paramétert. A szabályozást a jelen kiviteli alakban a következő paraméter értékek vizsgálatával végezzük:

30

- a klór-dioxid koncentrációja a klór-dioxid vizes oldatában; ezt a 3. ábrán c_n jelöljük és a klór-dioxid vizes oldatát tartalmazó 200 reaktorban mérjük (c_{oldat} -tal jelöljük az elérni kívánt koncentrációértéket);
- a levegő áramlási sebessége (a 2. ábra szerinti kiviteli alakhoz hasonlóan);
5 ezt a paramétert a 3. ábrán is y -nal jelöljük;
- a 110 oldat folyadékszintje; a 2. ábra szerinti kiviteli alakhoz hasonlóan ezen paramétert z -vel jelöljük;
- a 2. ábrán is f -el jelölt kapcsoló állás, amellyel a reaktor tervezett leállása valósítható meg;
- 10 - a 100 reaktorban mért belső nyomás és a külső nyomás hányadosa, amelyet a 3. ábrán p^* -gal jelölünk.

A 3. ábra szerinti kiviteli alakban tehát a kiindulási 100 reaktor gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához a klór-dioxidnak a klór-dioxid vizes oldatában mért oldati koncentrációját használjuk fel. A jelen kiviteli alakban
15 továbbá a kiindulási 100 reaktor gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához továbbá a kiindulási 100 reaktor gázterében mért nyomást és a kiindulási 100 reaktoron kívül mért külső nyomást, a gázáram sebességét, a kiindulási 110 oldat folyadékszintjét, és az oldati koncentráció egy mérési ciklussal korábbi értékét használjuk fel.

20 A jelen kiviteli alakban a c_n értékeket nem elegendő megmérni, hanem el is kell tárolni az egy mérési ciklussal korábbi értéket (az aktuálisan mért koncentráció értékét a 4. ábrán c_2 -vel, az előző ciklusban felvett értéket c_1 -el jelöljük, a két koncentráció különbsége pedig $\Delta c = c_2 - c_1$). A fentieknek megfelelően tehát az n -edik szabályozó ciklusban fel kell használni az $n-1$ -dik ciklusban mért
25 koncentrációadatokat is. A jelen kiviteli alakban előnyösen egyszerre szabályozzuk (kontrolláljuk) a 100 és a 200 reaktort, és a klór-dioxid koncentrációját oldat fázisban mérjük; ezen koncentrációérték nagyon nagy – 1-2%-os – pontossággal meghatározható.

A jelen kiviteli alakban az első lépés során a 2. ábra szerinti kiviteli alakkal
30 szemben a fentebb felsorolt paramétereket olvassuk be. A paraméterek beolvasását követően először azt vizsgáljuk meg, hogy a p^* , azaz a belső és a külső nyomás hányadosa ezen nyomásértékek előre definiált maximális P

- értékénél nem nagyobb-e ($p^* \leq P$ teljesül-e). Ha a nyomások hányadosa nagyobb, mint az előre definiált küszöbérték, akkor a 18 csap megnyitásával adagolunk a 16 tartályban található anyagból, majd megvizsgáljuk, hogy a 110 oldat szintje meghaladja-e az előre definiált maximális E értéket. Amennyiben nem haladja meg, újra beolvassuk a paramétereket, azaz megvizsgáljuk, hogy milyen hatással volt a paraméterekre a 18 csap megnyitásával a 16 tartályban tárolt anyag beadagolása. Amennyiben a 110 oldat szintje meghaladja az előre definiált maximális E szintet, akkor a 10 csap nyitásával eresztünk a 110 oldatból, majd visszatérünk az első lépéshez, azaz beolvassuk a vizsgálandó paramétereket.
- 5
- 10 Amennyiben $p^* \leq P$ igaz, azaz a nyomások hányadosa az előre definiált maximális érték alá esik, hogy $y \leq C'$ teljesül-e, azaz a levegő áramlási sebessége egy előre definiált C' paraméter alá esik-e. Ez a C' érték olyan kis áramlási sebességhez van rendelve, amely alatt le kell állnia a reaktornak. Amennyiben az $y \leq C'$ feltétel teljesül, akkor a 18 csap nyitásával leállítjuk a folyamatot.
- 15 Amennyiben a $y \leq C'$ feltétel nem teljesül, akkor megvizsgáljuk, hogy $y \leq C$ teljesül-e. Ezen és egy következő feltételben a C és a D a levegő áramlási sebességének előre definiált alsó és felső határai. Amennyiben $y \leq C$ teljesül, azaz az előző feltételnek megfelelően egy kritikus C' érték fölé, de az előre definiált minimum érték alá esik, akkor y értékét növeljük és visszatérve az első
- 20 lépéshez beolvassuk a vizsgálandó paramétereket, ha $y \leq C$ nem teljesül, akkor az $y \geq D$ feltételt vizsgáljuk meg, azaz, hogy az áramlási sebesség meghaladja-e a maximális értéket. Amennyiben $y \geq D$ teljesül, akkor y értékét csökkentjük és visszatérünk a beolvasási, azaz az első lépéshez. Ebben a két lépésben az y értékét megkíséreljük visszavezetni az előre definiált határok közé.
- 25 Amennyiben $y \geq D$ feltétel nem teljesül, azaz az ábra szerinti relációknak megfelelően az y értéke az előre definiált határok közé esik, akkor megvizsgáljuk, hogy a vizsgált koncentráció, azaz c_2 értéke nagyobb-e, mint az előre definiált c_{oldat} érték. Amennyiben a $c_2 \geq c_{oldat}$ reláció teljesül, azaz az aktuális koncentráció az előre definiált, elérni kívánt koncentráció fölé kerül, akkor a kész végtermék 210
- 30 oldatot leengedjük és a 200 reaktort vízzel töltjük fel. Amennyiben az aktuális koncentráció még nem haladta meg az előre definiált c_{oldat} értéket, akkor a koncentráció egy ciklussal korábban felvett értékéhez viszonyított változását

vizsgáljuk meg, tehát megnézzük, hogy az előző ciklusban mért koncentrációhoz képest a növekmény $\Delta c = c_2 - c_1$ -re, hogy pozitív értéket ad-e, azaz a koncentráció növekedett-e az előző méréshez képest. Amennyiben $\Delta c \geq 0$ teljesül, megvizsgáljuk, hogy a növekedés egy előre definiált (elvárt) G értéket meghalad-e, azaz $\Delta c \geq G$ teljesül-e. Amennyiben a koncentráció-növekmény meghaladja a G értéket, akkor visszatérünk az előző lépéshez és újra beolvassuk a vizsgálandó paramétereket. Ebben az esetben a koncentráció értéke a kész termékben az elvárásoknak megfelelően növekszik. A jelen kiviteli alakban tehát néhány paramétert a 200 reaktorban, néhányat pedig, mint például a kiindulási 110 oldat szintjét a 100 reaktorban vizsgálunk.

Amennyiben $\Delta c \geq G$ nem teljesül, akkor megvizsgáljuk, hogy a 110 oldat szintje meghaladja-e az előre meghatározott E értéket. Amennyiben meghaladja, a 10 csap nyitásával a 110 oldatból bizonyos mennyiséget leeresztünk, majd visszatérve az első lépéshez újra beolvassuk a vizsgálandó paramétereket. Amennyiben a 110 oldat szintje nem éri el az előre definiált E értéket, akkor a 14 és a 22 csapok nyitásával adagolunk a kiindulási anyagokból a 100 reaktorba, majd visszatérve az első lépéshez újra beolvassuk a paramétereket. A leeresztés esetén a 110 oldat szintje annak ellenére haladta meg az E értéket, hogy a c_{oldat} koncentráció értékében nem volt tapasztalható az előre elvárt növekmény, azaz a klór-dioxid gáz képződése nem megfelelően haladt a 110 oldatban. Ezért azzal, hogy eresztünk a 110 oldatból, azt próbáljuk elérni, hogy a kisebb mennyiségű 110 oldatban a klór-dioxid termelés egy megfelelőbb ütemre álljon be. Amennyiben a 110 oldat szintje még nem túl magas, azaz nem haladja meg az E értéket, akkor a kiindulási anyagok hozzáadásával kíséreljük azt elérni, hogy a c_{oldat} koncentráció növekedési üteme elérjen egy megfelelő értéket.

Annál a döntési pontnál, ahol megvizsgáljuk a $\Delta c \geq 0$ feltételt, a feltétel nem teljesülése esetén megvizsgáljuk az f paraméter értékét, és amennyiben $f = 1$, azaz a folyamat tervezett leállítása a kívánatos, akkor a 18 csap nyitásával annyi anyagot engedünk be a 16 tartályból a 100 reaktorba, ami elegendő a klór-dioxid termelés leállításhoz. Amennyiben $f = 0$, akkor a 110 oldat 100 reaktorban mért magasságszintjének értékétől függően a 10 csap nyitásával eresztünk a 100 reaktorban levő oldatból, vagy – amennyiben a szint nem éri el az E értéket – a

kiindulási anyagokból adagolunk a 14 és a 22 csapok nyitásával. Az esetleges eresztést vagy adagolást követően az első lépéshez térünk vissza és beolvassuk a vizsgálandó paramétereket.

5 A 4. ábra szerinti kiviteli alak, annyiban különbözik a 3. ábrán szemléltetett kiviteli alaktól, hogy a 200 reaktorhoz az 1. ábrán szemléltetett módon csatlakoztatva van a 300 reaktor, és a 300 reaktor segítségével biztosítható a 200 reaktor tartalmának utánpótlása. A 4. kiviteli alakban, amennyiben a végtermék 210 oldat klór-dioxid koncentrációjának értéke meghaladja az előre definiált c_{oldat} értéket, akkor a végtermék 210 oldat leengedését követően a 200 reaktort nem vízzel, 10 hanem a 300 reaktorból töltjük fel. A 200 reaktort azért a 300 reaktorban lévő 310 oldattal töltjük fel, mert az már tartalmaz valamennyi klór-dioxidot, így csökkenthetjük a klór-dioxid veszteséget. A klór-dioxid vesztesége tovább csökkenthető a 200 reaktor hűtésével, mivel a gázok hideg vízben sokkal jobban oldódnak. Egy másik lehetőség a veszteség csökkentésére, ha csökkentjük a 15 végtermék oldat elvárt koncentrációját, mivel így kevesebb klór-dioxid kerül át a 300 reaktorba, majd onnan a 48 csövön keresztül a nátrium-hidroxid oldatba.

Azt követően, hogy a 200 reaktort feltöltöttük a 300 reaktorban levő oldattal, a 300 reaktort feltöltjük nagytisztaságú vízzel, majd beolvassuk a vizsgálandó paramétereket visszatérve az első lépéshez.

20 Az előállított gáz mennyiségének folyamatos kontrollja lehetővé teszi ugyanis, hogy a gázáramlás valamely oknál kifolyólag történő akadályoztatása esetén az ún. klór-dioxid puffanás elkerülhető legyen. A szabályzó két fontos szerepet játszik azzal, hogy folyamatosan figyeli a fejlődő gáz mennyiségét: a) amennyiben a reaktor kimerülne, egy kritikus érték alá megy a fejlődő gáz mennyisége, akkor 25 előre meghatározott mennyiségű kiindulási anyagokat táplálunk a 100 reaktorba a 12 és 20 tartályokból b) ha a gáz koncentrációja megközelíti azt a határt, ahol a klór-dioxid puffanás bekövetkezne, akkor elindítja védelmi funkciót, amelyet a leírás első kiegészítésében részleteztünk. Ez a szabályzó tehát hosszú időn keresztül biztosítja, a folyamatos gyártást és kontrollt.

30 A 3. és 4. ábrákkal kapcsolatban leírtak szerint a klór-dioxid termelő folyamatot leállítjuk vagy lassítjuk, ha a belső és a külső nyomásérték hányadosa egy előre

meghatározott érték felé emelkedik, ezzel jelezve azt, hogy a gáz áramlás a reaktor elrendezésben akadályoztatott. A leállításra vagy lassításra használt proton felvételére képes anyag meglúgosítva az oldatot stabilizálja a kiindulási anyagot, így leállítja a klór-dioxid fejlődését (ilyenek lehetnek példaképpen az

5 alkálifém-hidroxidok, alkáliföldfém-hidroxidok, alkálifém-karbonátok, alkáliföldfém-karbonátok, vízzel elegyedő szerves bázisok). Alkalmazható olyan anyagok is, amelyek pillanatszerűen elreagálnak a klór-dioxiddal, így akadályozva meg a puffanást (ilyenek lehetnek az alkálifém-tioszulfátok, alkálifém-szulfitok, alkálifém-biszulfitok). Az első vegyületcsalád alkalmazása azonban előnyösebb abból a

10 szempontból, hogy a klór-dioxid az adott körülmények között diszproporcionálódik klorittá és kloráttá, így a megsemmisített klór-dioxid 50%-a visszanyerhető a későbbi újraindítás során. Azon túlmenően, hogy az alkálifém-tioszulfátok, alkálifém-szulfitok, alkálifém-biszulfitok a teljes klórmennyiséget kloriddá redukálják (további klór-dioxid fejlesztésére alkalmatlanná teszik), ez a reakció

15 jelentős hőfejlődéssel jár, ami mechanikus veszélyeket rejthet magában.

Példaképpen tehát alkálifém-hidroxid oldatot adagolunk a kiindulási oldathoz, amely elreagálva a klór-dioxiddal csökkenti annak koncentrációját, egyúttal növeli az anyalúg pH-ját, amelynek következtében csökken a gáz keletkezésének sebessége. Az alkálifém-hidroxid oldat (nátrium- vagy kálium-hidroxid)

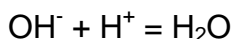
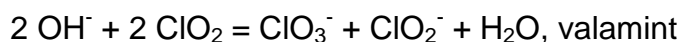
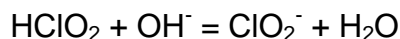
20 helyettesíthető valamilyen alkáliföldfém-hidroxid oldattal is (pl.: kalcium-hidroxid), mely ugyanolyan mechanizmus alapján állítja le a reakciót, mint az eredetileg javasolt alkálifém-hidroxidok. Második lehetséges módosítása ennek a védelemnek, hogy az alkálifém-hidroxid oldatot valamilyen alkálifém-karbonátra cseréljük. Ebben az esetben a leállítás mechanizmusa módosul (amint azt alább

25 részletezve is bemutatjuk). A karbonácion elreagál a savfelesleggel a 100 reaktorban, ezzel nő a pH-ja az oldatnak, így lassul a fejlődő klór-dioxid mennyisége. További előnye a karbonácionnak, hogy a savval való reakció során szén-dioxid keletkezik, mely távozva az oldatból csökkenti a gáztérben lévő klór-dioxid koncentrációt, így elkerülhető a puffanásveszély. A karbonátos védelem

30 kismértékű – példaképpen egy előre meghatározott nyomásérték felett kioldó nyomáscsökkentő szelep beépítésével – kezelhető nyomásnövekedéssel jár, azonban segítségével csökkenthető a klorátképződés.

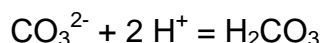
Az alábbiakban ismertetjük a fentiekben is érintett ún. hidroxidos védelem és a karbonátos védelem pontos hatásmechanizmusát. A hidroxidos védelem (példaképpen alkáli- vagy alkáliföldfém-hidroxid oldattal) a következőképpen működik. A bejuttatott hidroxidion az alábbi reakciók szerint reagál el az oldatban

5 jelenlévő komponensekkel:

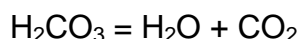


Mivel a reakció vizes oldatban zajlik a hozzáadott kénsav szolgáltatja a H^+ ionokat, és a hidroxidion képes reagálni a klór-dioxiddal. A fentieknek megfelelően tehát csökken az oldatban jelenlévő hidrogénion, a klór-dioxid fejlődéséért felelős klórossav koncentrációja és a jelenlévő ClO_2 mennyisége. A csökkenő hidrogénion mennyiség miatt a gáz fejlődési sebessége lecsökken, így a rendszerbe bepumpált levegő már képes felhígítani a reaktor légterében felhalmozódott ClO_2 , ezzel elkerülve a puffanást.

Az ún. karbonátos védelem (alkáli- vagy alkáliföldfém-karbonát oldattal) a következőképpen zajlik. A bejuttatott karbonátion az alábbi reakció szerint reagál el az oldatban jelenlévő komponensekkel:



20 a keletkezett szén-sav bomlékony, az alábbi reakcióban vesz részt:



Láthatjuk, hogy a karbonátos védelem a hidroxidossal szemben nem csökkenti az oldatban lévő klór-dioxid mennyiségét, csak a jelenlévő hidrogénionokkal reagál el, ezzel növelve a pH-t csökkentve a ClO_2 keletkezési sebességét. A további jelentős különbség a két reagens között, hogy a karbonátos védelem során fejlődő szén-dioxid távozva az oldatból hígítja a reaktortérben felhalmozódott klór-dioxid mennyiségét, így a levegő betáplálás megszűnése esetén is képes lehet megakadályozni a puffanást. Egy további előnye ennek a reagensnek, hogy nem csökkenti a már megtermelt klór-dioxid mennyiségét és a legnehezebben kezelhető végtermék (klorátion) nem keletkezik.

Az ábrákon, ha csapok nyitása szerepel, az minden esetben azt jelenti, hogy egy bizonyos mennyiségű oldatot engedünk be a reaktorba vagy ki onnan. Ezeket a térfogatértékeket a reaktor méretének ismeretében kell meghatározni. A 14 és 22 csapok vezérlése egy pH mérő beépítésével különválasztható.

- 5 A karbonátos védelem működése esetén megnövekvő nyomásnövekedés jóval kisebb mértékű, mint ami a puffanást kísérné. Előnye a karbonátos védelemnek, hogy a már keletkezett ClO_2 nem diszproporcionálódik, amennyiben a karbonát adagolása csak $\text{pH}=6.0$ -ig folytatódik, ami műszeresen szabályozható, automatizálható. A ClO_2 fejlődése a klórossav bomlásából ezen pH -n mérhetetlenül lassúvá válik, a reakció lényegében leáll.

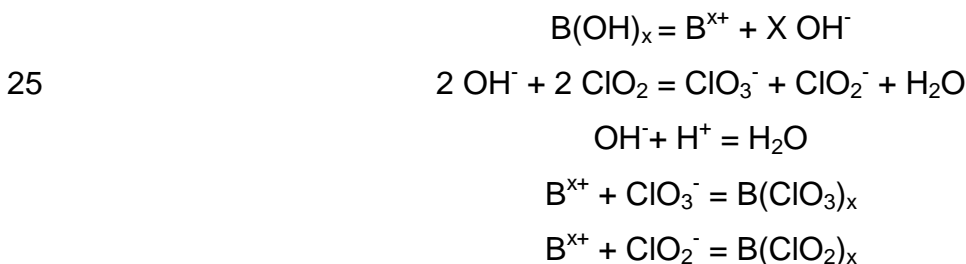
A puffanás elleni védelem során előnyösen nem áll le a reakció, nem is az a védelem elsődleges célja. A reaktorban fennálló koncentrációviszonyokat próbálja olyan határok között tartani, hogy a gáz biztonságosan körülmények között fejlődjön, távol attól a koncentrációtól, ahol a puffanás bekövetkezhetne.

- 15 Amennyiben valamilyen kritikus hiba lép fel, (leáll a levegő befűvés, valamelyik csap meghibásodik, és nagy mennyiségű reagens oldat kerül a reaktorba) akkor állítható le a lúgos védelemmel a reakció.

A 100 reaktorban történik a gáz fejlesztése, és a védelem esetén oda juttatjuk be a proton felvételére képes anyagot, így a 100 reaktorban játszódik le a védelem.

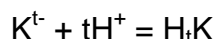
- 20 Amint a reaktor újra az optimális működési határok közé kerül, savoldat hozzáadásával a klorit ion újból protonálódhat, és fejlődhet belőle klór-dioxid gáz.

A szabályozásban tehát minden olyan bázis alkalmazható, amely hidroxidiont tartalmaz. Általános összegképletük $\text{B}(\text{OH})_x$, a mechanizmus a következő:



ahol B valamilyen szerves vagy szervetlen kation, x annak a töltése.

Minden olyan anyag, amely proton felvételére képes, alkalmas lehet a reakció lassítására így a puffanás megakadályozására. Jelöljük ezeket A_nX_y -al. Természetesen figyelembe kell venni egyéb paramétereket, mint sóképzés, anion, kation anyagi minősége, esetleges mellékreakciók, de mind ugyanolyan mechanizmus alapján lassítja a reakciót (ezen csoport egyik tagja a karbonátos reakció), tehát a mechanizmus:



Ezen általános mechanizmus alapján minden gyenge sav erős bázissal alkotott sója alkalmas lehet a puffanás megakadályozására. Ahol A egy szervetlen vagy szerves kation, melynek a töltése h, K pedig egy szervetlen vagy szerves anion, aminek a töltése t.

Ezen kívül vízzel elegyedő szerves bázisokkal is megakadályozható a puffanás, azokban az esetekben a mechanizmus a következő:



ahol Z egy szerves bázis, aminek j darab protonálható elektronpárja van.

A proton felvételére képes anyag alkalmazása a szabályozásban azért is előnyös, mert növeli a 110 oldat pH-ját, ezzel csökkenti a fejlődő klór-dioxid mennyiségét. Ha az adagolás addig folytatódik, amíg az oldat pH-ja erősen lúgossá válik (pH>13), akkor pillanatszerűen elreagál a jelenlévő klór-dioxid gáz egy részével, ezzel közvetlenül csökkenti annak koncentrációját. Ha nem következett be a klór-dioxid puffanása, akkor az eljárás lefutását akadályozó esetleges hiba elhárítása után a 100 reaktor tisztítás nélkül újraindítható a reakcióelegy újbóli átsavanyításával.

A végtermék oldat (az előállított klór-dioxid vizes oldat) tárolása és szállítása során az alábbiakat kell figyelembe venni:

1. A kész oldatot egy jól zárt üvegedényben kell tárolni (a klór-dioxid bomlását a fémionok elősegítik, valamint a műanyagban átdiffundál).
2. Az edény zárására érdemes lehet csiszolatos üvegdugót használni, amit kívülről egy műanyag gyűrűvel szorosan rögzítünk az oldatot tartalmazó tartályra.

3. A végtermék oldatot hosszú időn keresztül fény nem érheti, mivel fotokatalitikusan is bomolhat a hatóanyag, ezért az üveget kívülről műanyag- vagy fémborítással kell ellátni.
 4. A kész oldatot érdemes lehet hűtve tárolni a veszteségek minimalizálása érdekében.
 5. A lezárt palack nyitása klór-dioxid kiáramlással járhat, célszerű lehet feltüntetni a palackozás hőmérsékletét, így nyitáskor jelentősen csökkenthető a gáz kiáramlása, ha a nyitás és a zárás közel azonos hőmérsékleten történik.
- 10 A palackozás előtt az oldat koncentrációját ellenőrizni kell, erre alkalmas egy egyszerű abszorbanciamérés, így az 5. ábra szerinti spektrum segítségével pontosan meg tudjuk határozni a kész oldat koncentrációját. Ezen kívül még szükséges lehet az oldat tisztaságának ellenőrzése egy kloridion-szelektív elektróddal. Ezek után egyszerű hígítással a kívánt koncentrációjú klór-dioxid
- 15 vizes oldat előállítható. A hígítás során továbbra is figyelni kell, hogy ne érintkezzen fémmel az oldat, és kerülendő a műanyag használata is.

A találmány természetesen nem korlátozódik a részletesen bemutatott előnyös kiviteli alakokra, hanem további változatok, módosítások és továbbfejlesztések is lehetségesek az igénypontok által meghatározott oltalmi körben.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás klór-dioxid vizes oldatának előállítására, amelynek során klór-dioxid gázt állítunk elő és a klór-dioxid gázt gázárammal elszállítjuk, azzal jellemezve, hogy
 - 5 - a klór-dioxid gáz előállítása során a klór-dioxid gázt klórossav reakciójából kiindulási reaktorban (100) lévő kiindulási oldatban (110) állítjuk elő,
 - a klór-dioxid gáznak a gázárammal történő elszállítása során a klór-dioxid gázt a gázárammal a kiindulási reaktorból (100) végtermék reaktorban (200) lévő vizes oldatba (210) vezetjük, és
 - 10 - a kiindulási reaktor (100) gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányát a gázáram sebességének változtatásával és/vagy proton felvételére képes anyag adagolásával szabályozzuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kiindulási reaktor (100) gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához a klór-dioxid gáznak a kiindulási reaktor (100) gázterében mért gáztéri koncentrációját használjuk fel.
15

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a klór-dioxid koncentrációját spektrofotométerrel a kiindulási reaktor (100) gázterében előre definiált hullámhosszon mérve a klór-dioxid moláris abszorbanciájának a mérési hullámhossztól való függése alapján határozzuk meg.
20

4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kiindulási reaktor (100) gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához továbbá a gázáram sebességét és a kiindulási oldat (110) folyadékszintjét használjuk fel.
25

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kiindulási reaktor (100) gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához a klór-dioxidnak a klór-dioxid vizes oldatában mért oldati koncentrációját használjuk fel.
30

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kiindulási reaktor (100) gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányának szabályozásához továbbá a kiindulási reaktor (100) gázterében mért nyomást és a kiindulási reaktoron (100) kívül mért külső nyomást, a gázáram sebességét, a
5 kiindulási oldat (110) folyadékszintjét, és az oldatbeli koncentráció egy mérési ciklussal korábbi értékét használjuk fel.
7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a végtermék reaktor (200) gázterébe a végtermék reaktorban (200) lévő vizes oldatból (210) kikerülő klór-dioxid gázt a végtermék reaktorból kisegítő reaktorban (300) lévő vizes oldatba (310) vezetjük, és az eljárás indításakor a végtermék reaktort (200) a kisegítő reaktorban (200) lévő vizes oldattal (210) töltjük fel.
10
8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kisegítő reaktor (200) gázterébe a kisegítő reaktorban (200) lévő vizes oldatból (210) kikerülő klór-dioxid gázt kisegítő tartályban (56) lévő lúgoldatba vezetjük.
15
9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a proton felvételére képes anyag alkálifém-hidroxid, alkáliföldfém-hidroxid, alkálifém-karbonát vagy alkáliföldfém-karbonát.
10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a klórossavat nátrium-klorit és kénsav reakciójából állítjuk elő.
20
11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a gázáram levegőáram.
12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kiindulási oldatot (110) és/vagy a végtermék reaktorban (200) lévő oldatot (210) folytonosan keverjük.
25

KIVONAT

A találmány eljárás klór-dioxid vizes oldatának előállítására, amelynek során klór-dioxid gázt állítunk elő és a klór-dioxid gázt gázárammal elszállítjuk, és a klór-dioxid gáz előállítása során a klór-dioxid gázt klórossav reakciójából kiindulási reaktorban (100) lévő kiindulási oldatban (110) állítjuk elő, a klór-dioxid gáznak a gázárammal történő elszállítása során a klór-dioxid gázt a gázárammal a kiindulási reaktorból (100) végtermék reaktorban (200) lévő vizes oldatba (210) vezetjük, valamint a kiindulási reaktor (100) gázterében a klór-dioxid gáz térfogatarányát a gázáram sebességének változtatásával és/vagy proton felvételére képes anyag adagolásával szabályozzuk. (1. ábra)