

MŰSZAKI SZEMLE
66. szám, 2015.

Szerkesztőbizottság elnöke /
President of Editing Committee

Dr. Köllő Gábor

Szerkesztőbizottság tagjai /
Editing Committee

Dr. Balázs L. György – HU,
Dr. Biró Károly Ágoston – RO,
Dr. Csibi Vencel-József – RO,
Dr. Fedák László – UA,
Dr. Karácsony János – RO,
Dr. Kása Zoltán – RO,
Dr. Kászonyi Gábor – HU,
Dr. Majdik Kornélia – RO,
Dr. Nagy László – RO,
Dr. Péics Hajnalka – RS
Dr. Puskás Ferenc – RO,
Dr. Szalay György – SK,
Dr. Turchany Guy – CH
Dr. Sebestyén-Pál György – RO

Kiadja / Editor

Erdélyi Magyar Műszaki
Tudományos Társaság – EMT
Societatea Maghiară Tehnico-Științifică
din Transilvania
Ungarische Technisch-Wissenschaftliche
Gesellschaft in Siebenbürgen
Hungarian Technical Scientific Society
of Transylvania

Felelős kiadó / Managing Editor

Dr. Köllő Gábor

A szerkesztőség címe / Address

Romania
400604 Cluj, Kolozsvár
B-dul 21. Decembrie 1989., nr. 116.
Tel/fax: 40-264-590825, 594042
Levélcím: RO – 400750 Cluj, C.P. 1-140.

Nyomda / Printing

Incitato Kft.

ISSN 1454-0746

www.emt.ro

emt@emt.ro

Tartalomjegyzék – Content – Cuprins

Vasúti pályaszerkezetek

Railroad Track Systems

Structuri de căi ferate

KÖLLŐ Szabolcs Attila, Köllő Gábor

3

Az emberiség energiateljesítményének méret-
és eloszlásbeli különlegessége befolyásolja az éghajlatot
és felmelegedést okoz

The Specialty of Mankind Energy Release, Both by Size and by
Distribution, Affects the Climate and Causes Global Warming

Eliberarea din partea omenirii în condiții deosebite a energiei, mai ales în
funcție de mărime și distribuție, afectează clima prin încălzire globală

MUZSNAY Csaba

14

Oszlopos adszorpciós eljárás kidolgozása a Cu²⁺ ionok megkötésére

The Development of new Adsorption Column Method
for the Removal of Cu²⁺ Ions from Aqueous Solutions

Elaborarea unei metode pentru eliminarea ionilor de Cu²⁺
utilizând o coloană de adsorbție

NAGY Boldizsár, SILYE Anikó, MAJDIK Kornélia

21

Hasonló értékű sebességi együtthatók meghatározása
lineáris és nemlineáris időfelbontásos adatok elemzésével

Determination of Comparable Rate Coefficients
by Linear and Non-Linear Analysis of Time-Resolved Data

Determinarea constantelor de viteză cu valori comparabile
prin analiza liniară și neliniară a datelor dependente de timp

SABOU Dana-Maria, CSAVDÁRI Alexandra Ana

26

Gázolaj és biodízel tüzelőanyagok

Diesel-motorban történő égési folyamatának szimulációja
az AVL FIRE CFD szoftver segítségével

Combustion Simulation of Diesel Fuel and Biofuel
by the Help of AVL FIRE CFD software

Simularea proceselor de ardere ale motorinei și biodieselului
într-un motor Diesel cu ajutorul software-ului AVL FIRE CFD

SZABADOS György, LOVAS Máté

35

Kéttengelyű georácsok

Biaxial Geogrids

Geogrile biaxiale

URSU Ivett, NAGY Andor,
KÖLLŐ Gábor, GRIGERCSIK István

41

Vasúti pályaszerkezetek

Railroad Track Systems

Structuri de căi ferate

KÖLLŐ Szabolcs Attila, Dr. Köllő Gábor

Kolozsvári Műszaki Egyetem

ABSTRACT

In the process of designing railway structures, an important role is played by the selection of railway superstructures` type, since it directly influences the load bearing layers. In making this decision, the most important aspect is the technical condition of the railway system, which must be improved due to the increased speed and axle load of railway traffic. Mainly the increased traffic loads have forced the railway construction engineers to seek for alternative solutions in this issue, replacing the classical ballasted railway superstructures with a system which meets the needs of a high speed railway structure. This led to the development of ballasted railway systems, of which several types will be discussed below.

ÖSSZEFOGLALÓ

A vasúti pályaszerkezet kialakításánál nagyon fontos kérdés, a felépítmény szerkezetének meghatározása, amely közvetlen hatással van az alépítmény (a teherviselő rétegrendszer) megtervezésére.

Természetesen ennek a kérdésnek a megválaszolásában a legfontosabb szempont a vasút üzemvitele, amely a vasút fejlődésével, a közlekedő vonatok sebességének és terhelésének növelését igényli.

A forgalmi igénybevételek növekedése volt az a pont, amely arra ösztönözte a vasútépítő mérnököket, hogy egy alternatív módszert dolgozzanak ki, annak érdekében, hogy a hagyományos keresztaljas felépítményeket helyettesíthessék a nagysebességű vasutak igényeit kielégítő pályaszerkezetekkel. Így jelentek meg az ágyazatonkívüli felépítményrendszerek, amelyeknek egyes típusaival az alábbiakban ismerkedhetünk meg.

Kulcsszavak: zúzottkő ágyazat, ágyazatonkívüli felépítményrendszer, pontszerű alátámasztás, folytonos alátámasztás.

1. BEVEZETÉS

A vasúti felépítményeket az ágyazat típusa szerint két kategóriába sorolhatjuk:

A). Zúzottkő ágyazatos felépítmény

B). Merevlemezes (zúzottkő ágyazat nélküli) felépítmény

Aa zúzottkő ágyazatú, keresztaljas vágány az idők folyamán jól teljesített, és a korszerűsítéseknek köszönhetően ma is széles körben használják világszinten. Az utóbbi évtizedek megnövekedett igénybevételeinek köszönhetően, több alkalommal is felmerült e pályaszerkezet megváltoztatásának az igénye. Főleg a sebesség növekedése kényszerítette gyors lépésre a vasútépítő mérnököket.

Így alakult ki az ágyazat nélküli, merevlemezes pályaszerkezet fogalma, amelynek lényege, hogy a pályalemez biztosítja a vágányok vízszintes és függőleges megtámasztását, illetve biztosítja a sínek szilárd rögzítését megakadályozva, hogy a pályaszerkezet elmozduljon a közlekedő járművek hatására. És ezzel sikerült kiküszöbölni a zúzottkő ágyazatos felépítmény rendszerek legkedvezőtlenebb tulajdonságát, a térben és időben egyaránt jelentkező, terhelések hatására bekövetkező egyenlőtlen mértékű és maradandó alakváltozásokat, amely a pályageometria fokozatos romlásához vezet [1,3,4,8].

2. A VASÚTI PÁLYASZERKEZETEK OSZTÁLYOZÁSA A FELÉPÍTMÉNY FÜGGVÉNYÉBEN

A vasúti pályák felépítményszerkezetéhez tartozó aljak szerepe a nyomtávolság biztosításában, a sínek alátámasztásában, azok eldőlésének biztosításában illetve a vágányt érő hossz- és keresztirányú erők egyenletes elosztásában nyilvánul meg.

A felépítmény függvényében a pályaszerkezeteket a következőképpen csoportosíthatjuk [1,2,7]:

- A) Zúzottkő ágyazatos felépítmény:
- Keresztaljas pályaszerkezet;
 - Magánaljas pályaszerkezet;
 - Hosszaljas pályaszerkezet;
 - Rácsos (vegyesaljas) szerkezet;
- B) Merevlemezes (zúzottkő ágyazat nélküli) felépítmény:
- Pontszerű (diszkrét) alátámasztás
 - Keresztaljas pályaszerkezet;
 - Keresztalj nélküli pályaszerkezet.
 - Folyamatos sínalátámasztás
 - Kiöntött síncsatornásrendszer;
 - Megtámasztott sínszál.

3. ÁGYAZATOS ÉS ÁGYAZAT NÉLKÜLI, MEREVLEMEZES FELÉPÍTMÉNY-SZERKEZETEK ÁLTALÁNOS JELLEMZŐI

3.1. Ágyazatos felépítményszerkezetek

Napjainkban is, a felépítményszerkezetek alaptípusa a zúzottkő ágyazaton fekvő keresztalj maradt, amely a járműteher áthaladásakor keltett dinamikus terheléseket az ágyazatra vezeti. Az ágyazat legfontosabb szerepe abban nyilvánul meg, hogy a vasúti pályán, a járműteher hatására megjelenő terheléseket az aljakról az alépítményekre továbbítsa, és elnyelje a dinamikus terhelésekből adódó energiát.

Ugyanakkor fontos szerepe van a pályageometria, a vágányok függőleges és vízszintes geometriájának megfelelő biztosításában, illetve, abban, hogy a forgalomsűrűség és egyéb külső hatások következtében megjelenő hibákat, stabil, állandó vágányszabályozási munkákkal könnyen, pontosan lehessen kijavítani [2,5,6].

3.2. A zúzottkő ágyazat jellemző tulajdonságai

Az ágyazat anyagát tekintve többféle anyagot használtak a különböző vasúttársaságok az idők folyamán, az éppen rendelkezésre álló közettípusok függvényében: homokos kavics, salak anyag, zúzottkő.

Azonban a korszerű vasúti közlekedésnél egyre jobban növekednek az ágyazattal szembeni követelmények, amelyeknek szinte kizárólagos jelleggel csak a zúzottkő ágyazatok feleltek meg és itt is döntően a vulkanikus eredetű kőzeteket lehet kiemelni (bazalt, gránit, andezit, gabbrót, porfirt).

A legelterjedtebben használt zúzottkő ágyazatos, keresztaljas vágány előnyei között említhetjük a következőket:

- kedvező teherelosztás;
- jó nyomtávartás, síndőlés biztosítás;
- kedvező keretmerevség;
- a vágány teherbírása az aljak sűrítésével nő;
- a vágányfektetési és a szabályozási munkák könnyen elvégezhetők és gépesíthetők;
- a vízelvezetés jól megoldható.

Azonban az éles törésű, poliéderes alakú zúzottkőből álló ágyazatoknak nagy hátrányt jelent az elaprózódás és elszennyeződés folyamata. Az elaprózódás folyamata az üzemi terhelés közben megjelenő ütőerők hatására, vagy az aláverési munkák során a kalapácsok lesüllyesztésekor a szemcsék roncsolódásával kezdődik el, míg a hézagterfogatok feltöltődését ágyazatidegen anyagokkal, azaz az elszennyeződést, a szél hordta anyagok, növényi maradványok, esetleg a szállítójárművekből a pályatestre lehulló anyagok ágyazatba jutása, illetve az alépítményből, az ágyazatba felnyomódó finomszemcsék (nem megfelelő alépítményi védőréteg esetén) indíthatják el.

Ha a fent említett két negatív jellegű folyamat során megjelenő töltőanyag olyan mennyiségben van jelen, hogy nem csupán „úszik” az anyagszemcsék között, hanem részt vesz a teherviselésben, a zúzottkő ágyazat tulajdonságai megváltoznak, szimulációs kísérletek szerint az ágyazat tulajdonságai akár 50–70%-al romlanak, amelyek közvetlen kihatással vannak a pályageometriára és a közlekedési feltételekre [2,3,6].

3.2. Az ágyazat nélküli (mrevlemezes) felépítményszerkezet jellemzői

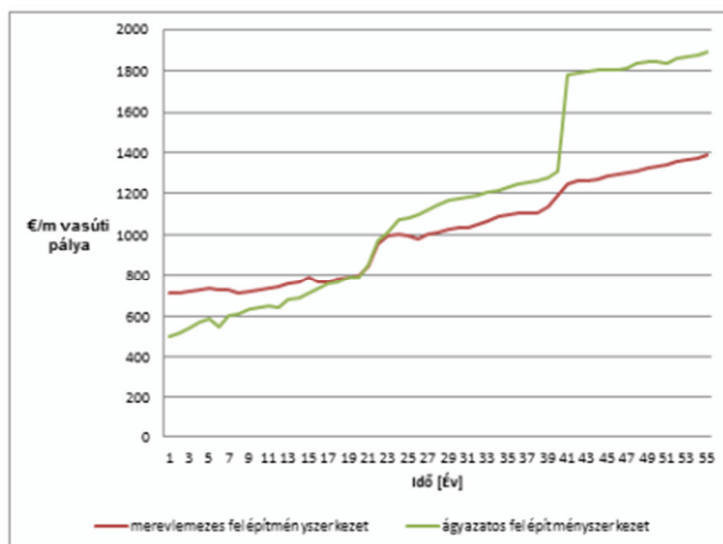
A vasúti közlekedés fejlődésével az ágyazattal kapcsolatban egyre gyakrabban merültek fel az ágyazatellenállás, az anyagminőség, az alakváltozások, a pálya – jármű dinamikus kölcsönhatása, a szennyeződés kérdései, és amint az előző részben is látható, mai napig fejtörést okoznak a vasútépítő mérnököknek ezek a kérdések, így egy alternatív megoldást az ágyazat nélküli (mrevlemezes) felépítményszerkezetek bevezetése jelentett, amelyek számos előnyös tulajdonsággal bírnak a hagyományos, ágyazatos pályaszerkezetekkel szemben [1,3,4]:

- A hagyományos kialakítású vágányokhoz képest kedvezőbb vonalvezetés alakítható ki, ugyanazon tervezési sebesség esetén, és a síneket alacsonyabb hőmérsékleten is le lehet fektetni;
- A fekszint, irány és tülemelés jellemzők változásmentesen megvalósíthatóak, ez a vágányszabályozási munkák elmaradását illetve a pálya és a járművek kopásaiának csökkenését eredményezi;
- Kisebb a szerkezeti önsúly és magasság;
- Nagyobb oldallellenállást biztosít a vágánynak, így magasabb az üzembiztonság, mivel a dinamikus igénybevételekből, illetve a hőmérsékleti hatásokból származó oldalirányú erők felvétele íves szakaszokon is megfelelő mértékű;
- Kedvezőbb feszültségviszonyokat teremt az alépítményben, a feszültségeloszlás egyenletesebb, a feszültségcsúcsok is elmaradnak;
- A növényzet nem képes átnőni, nem kell tartani a szennyeződés folyamatától így az ezekre fordított pályafenntartási költségek elmaradnak;
- A szerkezet üzemi élettartama 50–60 év körül van, ami jóval meghaladja a zúzott kőágyazatok 30–40 éves élettartamát;
- A kedvező állékonyságnak köszönhetően nagyobb az utazási komfort az egyenletes járműfutások miatt;
- Lehetővé teszi az örvényáramú fékek használatát, a rövidebb fékezési távolság biztosítása érdekében, a vágány stabilitásának veszélyeztetése nélkül;
- Lehetséges a zúzottkőes felépítményre meghatározott 150 mm-es értéknél jóval nagyobb (180-200 mm) tülemelés kialakítása is, ami kisebb sugarú körívek építését eredményezi.

Viszont szerkezetükből adódóan, ezeknek a pályaszerkezeteknek is vannak hátrányaik a hagyományos zúzottkő ágyazatú pályaszerkezetekhez képest:

- Kivitelezés szempontjából nagyobb az időigénye és költségesebb, illetve nagyon pontos kivitelezési munkát igényel, ugyanis az esetleges hibák kijavítása utólag hatalmas költségekkel járhatnak, esetenként a szerkezeti elemek teljes cseréjét teszi szükségessé;
- Bár a várható üzemi élettartamát 50–60 évre becsülik, ez a kivitelezési előírások pontos betartását igényli, illetve, hogy ne ériék a szerkezetet olyan váratlan hatások, amelyek nehezen kijavítható károkat okozhatnak (pl.: kisiklás), ugyanis ezek ugyancsak a szerkezeti elemek teljes cseréjét, és hosszabb idejű pályalezárásokat igényelnek;
- A pályageometria jellemzőinek (fekszint, irány, felfekvés, stb.) szabályozási lehetőségei vízszintes és függőleges irányban sokkal korlátozottabbak, mint a hagyományos felépítményszerkezetek esetén, ezért nagyon kell figyelni az alépítményeknél jelentkező talajsüllyedésekre;
- Földrengéses vagy gyenge talajjal rendelkező övezetekben nem javasolt ezeknek a szerkezeteknek a használata;
- Rezgés- és zajcsillapítás megoldása (5dB);
- Átmeneti szakaszokat kell kialakítani a mrevlemezes és hagyományos pálya találkozásánál.

Amikor a két pályaszerkezet közötti különbséget vizsgáljuk, a legfontosabb kérdés, amire választ kell keresni: melyik rendszer hol és mikor teljesít jobban? (1. ábra)



1. ábra

A fenntartási költségek változása az idő függvényében [3]

4. AZ ÁGYAZAT NÉLKÜLI FELÉPÍTMÉNYSZERKEZETEK

Először a földalatti vasutaknál vált szükségsszerűvé egy alternatív módszer megalkotása a zúzottkő ágyazat helyettesítésére. Ennek oka, hogy az alagutakban, a zúzottkő ágyazat kedvezőtlen tulajdonságai fokozottabban jelentkeztek.

A városi vasutaknál szerzett tapasztalatokat felhasználva, több vasúttársaság is felismerte a merevlemez pályaszerkezetek lehetőségének alkalmazását a nagyvasutak esetén is, elsősorban a nagysebességű vasutak körében bizonyultak előnyösnek.

Jelenleg is tart világszerte a merevlemez pályaszerkezetek a korszerűsítése, egyre több és speciálisabb igényt kielégítve. Amint a fentiekben is látható volt, két fő típusuk van: a pontszerű (diszkrét) sínalátámasztást biztosító-, és a folyamatos sínalátámasztást biztosító rendszerek [1,3].

4.1. A legnépszerűbb ágyazat nélküli rendszerek napjainkban

4.1.1. A Rheda-rendszerű ágyazat nélküli felépítmény

A Német Szövetségi Vasutak (DB) szakemberei az 1970-es években kezdték el az ágyazat nélküli felépítményszerkezetek intenzív fejlesztéssorozatát, amelynek egyik, világszinten is legelterjedtebb típusa a Rheda – rendszer.

Ennek a típusnak egyik kedvező tulajdonsága, hogy hosszú ideje használatban vannak, így rengeteg kísérlet és tapasztalat áll a szakemberek rendelkezésére, hogy a legszigorúbb elvárásoknak is megfeleljenek. Így az idők folyamán több típusa is megjelent, különféle elvárásoknak megfelelően.

Ennek is köszönhető, hogy jelenleg, világviszonylatban a legelterjedtebb rendszernek számít, 400 km-en építették be Németországban, 150 km-en Hollandiában, 52 km-en Tajvanon, 56 km-en Spanyolországban, 40 km-en kísérleti szakasz formájában Kínában, 22 km-en Görögországban.

Az első Rheda-rendszert (Rheda Classic) 1972-ben fektették le Németországban, a Bielefeld–Hamm vasútvonalon, és napjainkban is használatban van.

A síneket B 70 jelű, 60 cm-es kiosztással fektetett, feszített betonlajokra kötötték le. A pályaszerkezet teherhordó lemeze egy 14 cm vastag, legalább C30/35-ös minőségű betonlemez, hossz- és keresztirányú lágyvasalással, amely az ívben az emelést is megadó helyszíni betonra került. Az építés során a teherhordó pályalemezre helyezett betonlajkat a kiszabályozás után kiékelik, ezután történik a keresztaljak alatti hézag és a keresztalj közötti tér kibetonozása.

A betonlajak, a közöttük levő kitöltőbeton, és a vasbeton alaplemez együttdolgozását, az alaplemezről kinyúló acélfülek, valamint a betonlajakon átfűzött 3db huzal biztosítja. (2. ábra)

Az alaplemez alatt 20 cm vastag Styrofoam hőszigetelő könnyűbeton réteget és 15cm vastag cementes stabilizációt építettek be. Rugalmas leerősítést a sínaljak alatt elhelyezett közbetétek biztosították. A pályaszerkezet hosszanti mozgását a két végén, az altalajba alapozott ellenfalak akadályozták meg [2,3].

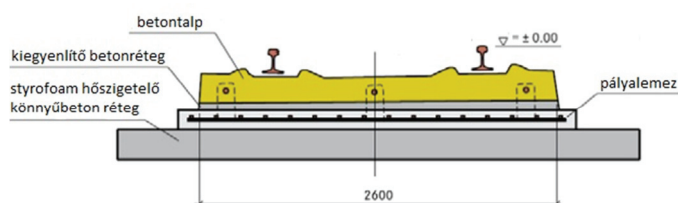


2. ábra

Az első, 1972-ben lefektetett Rheda-rendszer [6]

A rendszer megalkotói a következő alapelveket követték:

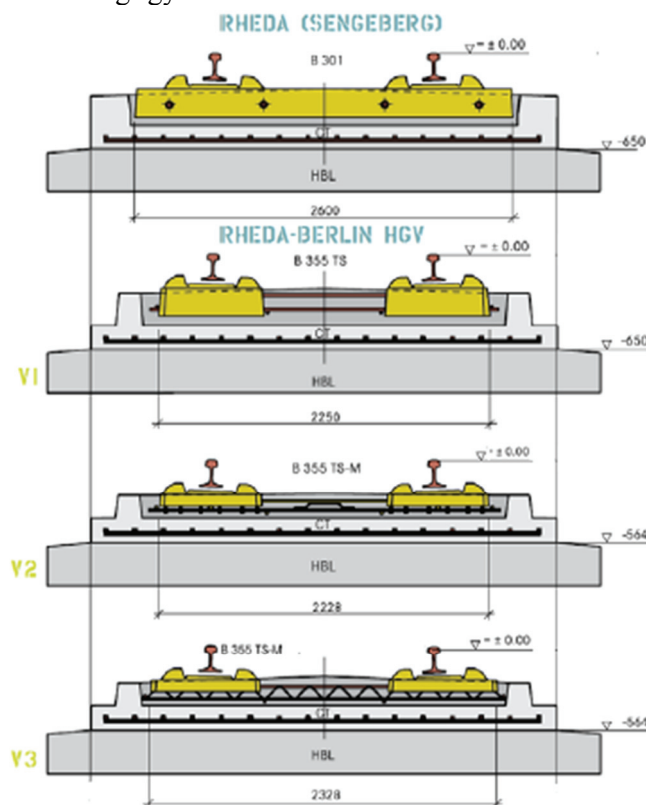
- A hajlításra igénybe vett pályalemezek a terhelést egyenletesen osszák el;
- A sínek rugalmasan legyenek alátámasztva;
- 50 mm-ig lehetséges legyen a magassági korrekció;
- A nyílt szakaszokon, hidakon és alagutakban használt szerkezeti megoldások azonosak legyenek az átmeneti szakaszok kiküszöbölése érdekében.



3. ábra

Rheda (Classic) 1972

Az első igazán nagy változás az alapréteg szerkezeti összetételében következett be, amely egy 30-35 cm hidraulikusan kötött teherhordó réteget és egy 20-25cm vastag fagyvédő réteget foglalt magába. Az alapréteg szerkezeti felépítése megmaradt napjainkig ebben a formában, viszont a felépítmény szerkezete több változáson is átesett, amint ez a 4. ábrán megfigyelhető.

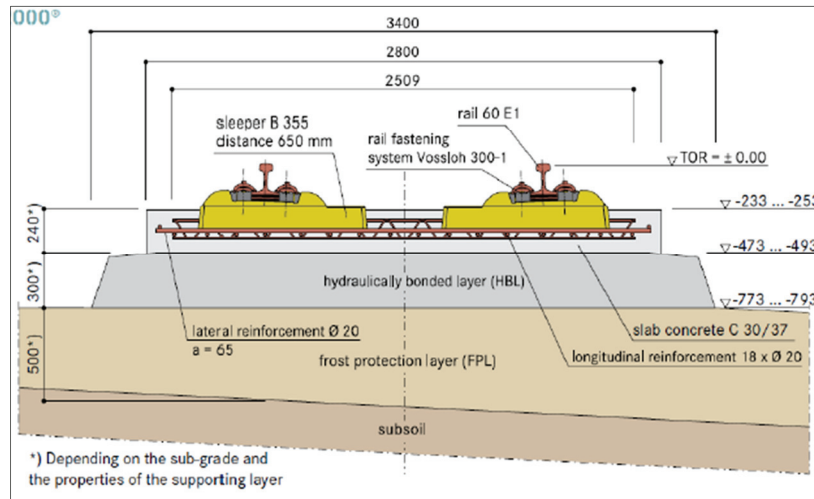


4. ábra

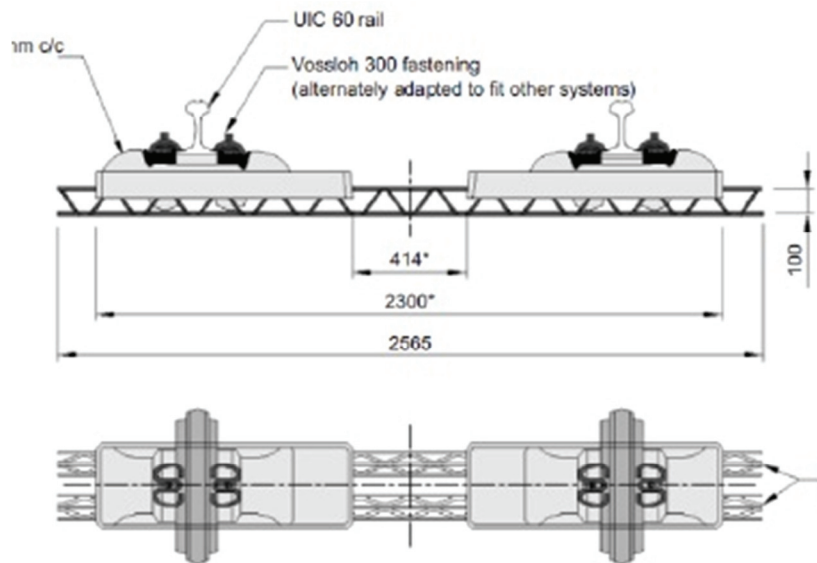
A Rheda-rendszer fejlődése [6]

Jelenleg a rendszer legfejlettebb típusa a Rheda 2000, amely az 5. illetve 6. ábrákon látható. Ez a rendszer nagyon rugalmasnak bizonyul a különböző tervezési feltételek teljesítésében. Főbb jellemzői:

- A B 355 W60M SBS típusú kétblokkos aljak egy rácsos szerkezetű, acél keresztartóval vannak merevítve;
- Az aljak a szerkezet, monolit, teherviselő alaplemezeire beágyazva fekszenek fel;
- A jobb teherelosztást az alépítményre illetve a rezgéscsillapítást és ezáltal a jobb utazási komfort biztosítását a rugalmas, Vossloh 300 típusú sínleerősítések biztosítják.



5. ábra:
A Rheda 2000 rendszer [6]



6. ábra
A Rheda 2000 rendszerénél használt B 355 W60M kétblokkos aljak [6]

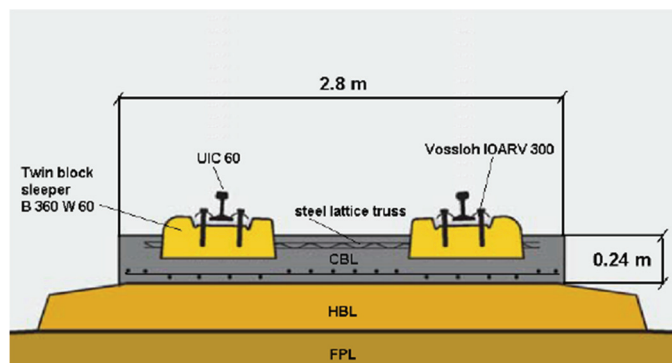
4.1.2. Züblin-rendszerű ágyazat nélküli felépítmény

Ennek a rendszernek a fejlesztése szintén az 1970-es évek elején kezdődött Németországban, amelynek legfőbb célja, hogy gyorsítsa a kivitelezési és összeszerelési munkákat célgépek segítségével és ezzel csökkentse a költségeket.

A beton aljakat fektetőgéppel, egyesével, 65 cm-es kiosztással, pontos fektetés mellett vibrálják be a betonlemezbe (20–28 cm vastag és 2,8 m széles) elterített friss betonba, miután az kellően megkeményedett.

A lemez egy 30 cm vastag hidraulikusan kötött teherhordó rétegre fekszik fel, amely alatt egy 50 cm vastag fagyvédő réteg található.

A 7. ábrán látható a legújabb Züblin-rendszerű pályaszerkezet, amelyet 2005-ben Kinában, 460 km-es kétvágányú, gyorsvasúti pálya építésénél használtak [1,3].



7. ábra
Züblin – rendszerű ágyazat nélküli felépítmény [6]

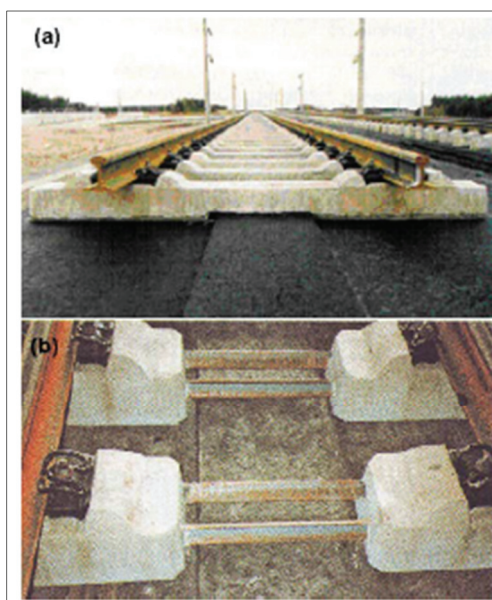
4.1.3. ATD-rendszerű ágyazat nélküli felépítmény

Az ATD rendszert tulajdonképpen a Rheda-rendszerből fejlesztették ki, szintén Németországban. Az előszerelt beton-aljakat, aszfaltbeton teherviselő rétegre fektetik, amely a hidraulikus kötésű rétegen fekszik.

Ezeknek a típusú rendszereknek a legnagyobb előnye, hogy a pályageometriai beállításokat, vagy a vágányszerkezeti hibákat könnyebben és gazdaságosabban lehet kijavítani, mint a betonlemezbe ágyazott rendszerek esetén, ahol sokszor a szerkezeti elemek teljes cseréje szükséges ilyen jellegű hibák kijavításához.

Az aszfaltreteget lézeres kitűzéssel ± 2 mm-es magassági tűréssel készítik, amelyeknek becsült műszaki élettartamuk, rossz időjárási körülmények között is 60–65 év.

A beton-aljak lehetnek egy blokkosak (B320W54), illetve két blokkosak (B350W60), amelyeket az oldalirányú stabilitást elősegítő acélrudak kapcsolnak össze, illetve az aljak között kialakított gerincvonulat (8. ábra). Azért, hogy a gyorsvasutakra jellemző nagy vízszintes és oldalirányú terhelések ne jelentsenek problémát, a betonaljak körül zúzottkő ágyazatot alakítanak ki, ezzel is elősegítve a pályaszerkezet stabilitását [1,3].



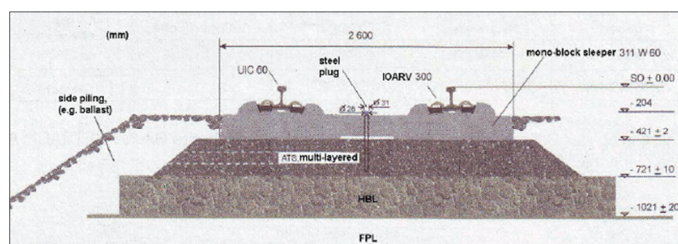
8. ábra

ATD-rendszerű ágyazat nélküli felépítmény, a) egy blokkos aljak, b) két blokkos aljak [6]

4.1.4. A BTD és Walter-rendszerű ágyazat nélküli felépítmény

A két rendszer közötti különbség abban áll, hogy amíg a BTD-rendszerben beton teherviselő lemezt használnak, addig a Walter-rendszer aszfaltretegre fekteti a beton-aljakat, de a vágánymezők egyik esetben sem részei a teherhordó rétegnek.

Mindkét esetben monoblokk-aljakat használnak, amelyeket a teherviselő lemezhez speciálisan kialakított acél csavarokkal horgonyoznak le, a betonaljak közepén erre a célra kialakított üreget keresztül [1,3,6].



9. ábra

BTD és Walter-rendszerű ágyazatnélküli felépítmény [6]

4.1.5. FFC-rendszerű ágyazatnélküli felépítmény

A monolit vasbetonlemez szerkezetek csoportjába sorolható ez a felépítményrendszer.

A helyszínen kiöntött teherviselő lemezre fektetik le a síneket, nem használva betonaljákat, ezáltal csökken a szerkezet önsúlya és magassága, így jól alkalmazható hidak és alagutak esetén.

Ugyanakkor terhelés alatt úgy viselkedik, mint egy folytonosan alátámasztott gerenda, amely kivitelezési módjának köszönhetően elég rugalmas ahhoz, hogy gyenge, mélytalajok esetén is alkalmazható legyen, hiszen a terheléseket egyenletesen, nagy terhelési felületekre leosztva továbbítja. Azonban nem javasolt alkalmazásuk a földrengéses övezetekben.

Az alépítmény rétegződése a megszokott módon egy fagyvédőréteget illetve egy hidraulikusan kötött teherviselő réteget foglal magába, amelyre jön egy 6cm vastagságú bitumines kavicsréteg, majd erre fekszik fel a 30–35 cm vastag monolit vasbetonlemez, amelyet nagy pontossággal gépesítve öntenek ki.

A sínek rögzítéséhez szükséges leszorítólemezeket vagy a frissen öntött betonba vibrálják be, vagy pedig a már megkötött betonlemez felületére erősítik csavarok segítségével. Ezután következik a sínek lefektetése a többnyire rugalmas sínleszorító elemek segítségével.

A monolit vasbetonlemez szélessége 2,4 m, hosszanti irányban pedig 3 méterenként hagynak bevágásokat a lemezben, biztosítva a víz lefolyását a lemez felületéről (10. ábra). A monolit vasbetonszerkezeteknél különösen nagy figyelmet kell fordítani a repedések megjelenésére [1,3].



10. ábra

FFC-rendszerű ágyazatnélküli felépítmény

4.1.6. Shinkansen-rendszerű ágyazatnélküli felépítmény

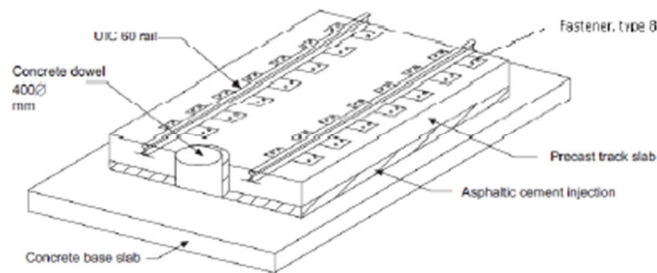
A japán vasutak felismerve, hogy a nagysebességű vonalszakaszokon a rendkívüli nagy igénybevételek következtében a hagyományos zúzottkő ágyazatos vágányrendszerek fenntartása sokkal több időt igényelne, mint amit a vasúti forgalom sűrűsége lehetővé tesz, így, már 1955-ben elkezdte az ágyazatnélküli felépítményrendszerek fejlesztését.

1970-ben összesen 16 km hosszú kísérleti pálya létesült, főleg műtárgyakon. Az eredmények alapján a rendszernek két típusa terjedt el Japán szerte, amelyeket napjainkban is használnak [1,3]:

A) Injektált ágyazású, előregyártott betonlemez felépítmény

Az alépítményre, amelyet a fagyvédőréteg és a hidraulikus kötésű teherviselő réteg alkot, beton alaplemez épül, meghatározott felső szinttel. Erre kerül rá az 5,00x2,34x0,16 m méretű előregyártott vasbeton pá-

lyalemez. Az alaplemez és a pályalemez közé 40 mm vastag bitumenes–cementes habarcsot injektálnak, amely nagy pontosságot igényel, ez biztosítja a vágány pontos és tartós fekszintjét. A pályalemezek stabilitását a 25 cm magas és 40 cm átmérőjű, az alaplemezből felfelé kinyúló betoncsapok adják.



11. ábra

Injektált ágyazású Shinkansen-rendszer [3]

B) Rugalmas ágyazású, keresztaljas pályaszerkezet

A Shinkansen hálózatának városkörnyéki szakaszaira kedvezőbb rezgés- és zajcsillapítás céljából a pályalemezes pályaszerkezeteket rugalmas ágyazású, keresztaljas pályaszerkezetekkel helyettesítették.

A rezgés- és zajelnyelés feladatát, egyrészt, a 7,50 m hosszú, előregyártott betonlemezbe bebetonozott, 500kg tömegű, poliuretán sapkával ellátott feszített betonaljakk látják el, másrészt pedig a bebetonozott betontalpak közé, a betonágyazat felszínére elhelyezett zúzottkő réteg.



12. ábra

Rugalmas ágyazású, keresztaljas, Shinkansen rendszer

4.1.7. Edilon-rendszerű ágyazat nélküli felépítmény

Az Edilon-rendszer fejlesztése 1970-ben kezdődött el Hollandiában, és az első tesztek 1976-ban végeztek, Deurne mellett. A fejlesztések legfőbb célja a zaj- és rezgés csökkentés volt.

Az Edilon rendszer és az ehhez hasonló felépítménytípusok (Infundo, BBERS) folyamatos, rugalmas sáncelátást biztosítanak, ahol a sínzsalak kiöntőanyagokkal vannak megtámasztva.

Az Edilon termékek alkalmazása meghatározott feltételek mellett történhet. Ezek a feltételek: a környezet és a beton vagy acél sínzatorna hőmérséklete, a levegő páratartalma, harmatpont, a sínzatorna nedveségtartalma, a sínzatorna tisztasága. Nem megfelelő időjárási körülmények esetén fóliatakarást kell alkalmazni, illetve fűtött sátor alatt kell a kiöntést végezni.

A sínzatorna alját és falait homokszórással elő kell készíteni. A csatorna falának érdesnek, tisztának és száraznak kell lennie. Felületén nem lehet szennyeződés, szemét, olaj, zsír vagy víz.

A gumicsíkok leragasztása után a sínzatornában 1,5–2,0 m-enként elhelyezik az alátétlemezeket és a sín dőlését biztosító ékeket, amelyekkel a függőleges beállítás történik.

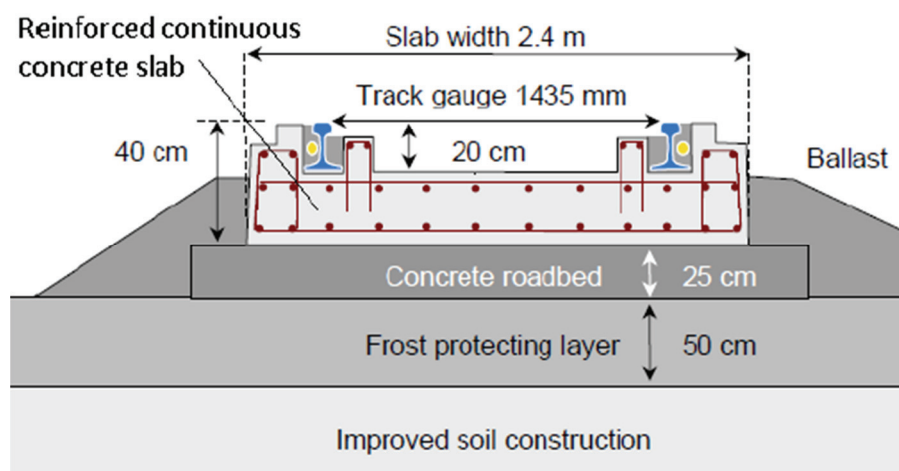
Ezután következik a sín beemelése a sínzatornába, majd pedig a sín vízszintes irányú beállítása a PVC-csőkre erősített bilincsek és a Corkelast kontra ékek segítségével.

Végezetül pedig az Edilon Corkelast kétkomponensű kiöntőanyag beöntése a síncatornába. A kiöntéshez az Edilon cég speciális gépet szerkesztett. A kiöntőanyag összetevői arányának változtatásával különböző ágyazási rugalmasságot tudnak kialakítani.

A alépítményre felfekvő betonlemez 40 cm vastag, 240 cm széles és fugák nélkül a helyszínen alakítják ki, csúsztatóval módszerrel. A lemez mindkét irányban vasalt. A reá hulló vizeket adott távolságban a vágánytengelybe beépített elnyelővel vezetik el. A síncatornába elhelyezett sánt ±5mm mértékben lehet irányra és fekvésre szabályozni [1,3].

A megoldás előnyei:

- egyszerű szerkezet, hosszú élettartam;
- vágányszabályozási munkák elmaradása, a sinkopás intenzitása csökken;
- rugalmas, folytonos sálatámasztás;
- jó rezgés és zajcsillapítás;
- jó villamos szigetelő hatás;
- a pálya néhány óra elteltével átadható a forgalomnak.



13. ábra
Edilon-rendszer [6]

4.1.8. Vanguard Pandrol-rendszerű ágyazatlanú felépítményrendszerek

A Vanguard-rendszer érdekessége, hogy a sínszálak nem fekszenek fel a betonlemezre, hanem speciális sínleszorító elemeket használnak (Pandrol), amelyek a sínszálak gerincéhez szorosan csatlakozva, azokat teljes hosszúságban, függesztve tartják a pályalemez fölött. A pályalemez és a sántalpak között megjelenő rést pedig kiöntőanyaggal kitöltik, ezzel biztosítva a nagyobb rezgés- és zajcsillapítást. Ezeknek a rendszereknek az előnye, hogy jóval nagyobb függőleges lehajlást tesznek lehetővé, illetve a járműteherből adódó dinamikai terheket kiválóan semlegesítik.

A Vanguard-rendszer fejlesztése Angliából indult el, városi vasutak esetén használják a nagyon jó zaj- és rezgés csillapító képessége miatt. Nagyvasutak esetén nem alkalmasak [1,3].

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A vasúti közlekedés fejlődésével megnőtt az igény a nagysebességű vonatokról, ugyanakkor a vasúti teherszállítás is egyes országokban újabb fejezetbe lépett, nagyobb műszaki követelményeknek kitéve a felépítményszerkezeteket.

Ezzel párhuzamosan szemléletváltás történt a felépítményszerkezetek megítélését tekintve, ugyanis kezdetben a építési szempontokat tekintették irányadónak a biztonság mellett, a pályafenntartási munkákat háttérbe szorítva, míg az utóbbi időben a szerkezetek teljes műszaki élettartamát vizsgálják gazdasági, biztonsági és környezetvédelmi feltételeket is figyelembe véve.

A gazdaságosság feltétele építési és fenntartási költségek együttes alakulását foglalja magába, ami azt jelenti, hogy a vasúttársaságok vállalják akár a magasabb építési költségeket is, ha aztán az üzemi évek alatt lehetőség van jelentősen csökkenő fenntartási költségekkel egy gazdaságosabb szerkezetet építeni.

A biztonsági szempontok tekintetében a pálya mellett a járműveknek és a közlekedést segítő rendszernek is fontos szerep jut. A különböző területeken végzett fejlesztéseknek köszönhetően a felépítmény-szerkezetek szempontjából nincsenek nagy különbségek egészen addig, amíg nem a gyorsvasutak támasztotta követelményeknek kell megfelelni, mert a hagyományos felépítmények itt jelentős hátrányba kerülnek, mivel jóval rövidebb ideig tudják biztosítani a szükséges műszaki követelményeket, ezzel pedig gazdaságosság szempontjából is hátrányba kerülnek.

A harmadik feltétel pedig a környezetvédelemhez kapcsolódik.

Mára már világossá vált, hogy a vasúti közlekedés képes a leghatékonyabb környezetkímélő módon működni.

A vasútnak több környezeti előnye is ismert a helyigény, az energiafelhasználás és a CO₂ kibocsátás területén.

Ami viszont megoldásra vár, a rezgés- és zajterhelések csökkentése. A felépítmény-szerkezetekre itt is fontos szerep hárul. A merevlemez felépítmény-szerkezetek ebben a témakörben kezdetben nagy hátrányban voltak a hagyományos szerkezetekhez képest, viszont a sínleerősítéseken végzett korszerűsítéseknek köszönhetően, ma már nagyon jó rezgés- és zajelnyelő szerkezeteket alkottak. Jó példa erre Hollandia és az Edilon-rendszer, amely szép sikereket ért el ebben a tekintetben, de lehetne említeni több nyugati európai országot, vagy éppen Japánt, ahol lassan törvények szabályozzák a megengedett zajhatásokat.

A leírtakból jól kivehető, hogy a felépítményrendszerek megválasztásánál több szempontot is vizsgálni kell.

Látható, hogy a zúzottkő ágyazatú vágányok megtartják az alkalmazási területüket az ágyazat nélküli felépítmények biztosította előnyök ellenére is, de valószínű, hogy ennek a pályaszerkezetnek a kizárólagossága megszűnik.

Kijelenthető, hogy a hagyományos felépítménnyel szemben az ágyazat nélküli felépítmény alternatív megoldást jelent, de különleges igények esetén csak az utóbbi felépítményi rendszer alkalmazása bizonyul célszerűnek.

HIVATKOZÁSOK

- [1] C. Esveld, *Modern Railway track*, 2nd ed., MRT-Productions, Delft, 2001.
- [2] Sz. A. Köllő, A. Puskás, G. Köllő, *Ballasted Track versus Ballastless Track*, International Conference on Innovative Research., 2015. május 14-15., Jászvásár.
- [3] Mezei István, id. Dr. Horváth Ferenc, Pál József, „*Vasútépítés és pályafenntartás*” I kötet, Magyar Államvasutak Rt., Budapest, (1999)
- [4] S. Kaewunruen, A. M. Remennikov, *Effect of improper ballast packing / tamping on dynamic behaviors of no-track railway concrete sleeper*. International Journal of Structural Stability and Dynamics, vol. 7, no. 1, pp.167-177.
- [5] J. Teherinezhad, M. Sofi, P.A. Mendis, T. Ngo, „*A review of behaviour of prestressed concrete sleepers*”, Electronic Journal of structural engineering, Melbourne, Australia, (2013)
- [6] Michas, *Slab track systems for high speed railways*, Stockholm, 2012.
- [7] Köllő Szabolcs Attila, Köllő Gábor, „*Vasúti betonlajak*”, Műszaki szemle, 64 2014, Kolozsvár.
- [8] Mihai Nechita, Köllő Gábor, „*Căi Ferate*”, Kolozsvár, Műszaki Egyetemi Kiadó, 1982.

Az emberiség energiafelszabadításának méret- és eloszlásbeli különlegessége befolyásolja az éghajlatot és felmelegedést okoz

The Specialty of Mankind Energy Release, Both by Size and by Distribution, Affects the Climate and Causes Global Warming

Eliberarea din partea omenirii în condiții deosebite a energiei, mai ales în funcție de mărime și distribuție, afectează clima prin încălzire globală

Dr. MUZSNAY Csaba ny. előadótanár, kutató vegyész

Babeș-Bolyai Tudományegyetem, Kémia Kar, Kolozsvár-Cluj-Napoca,
cmuzsnay@chem.ubbcluj.ro,
Otthoni cím: 400275 Str. Horea Nr. 56-58/4, cmuzsnay2000@yahoo.com

ABSTRACT

Anthropogenic influences are diverse. It was investigated previously the water vapor resulted by human activities, which forcing so far have not been taken into account. From the industrial revolution produced large cumulative amounts of energy in industrial centers, and urban areas are induced climate changes. This is the basis of present study, which implies global warming.

ÖSSZEFOGLALÓ

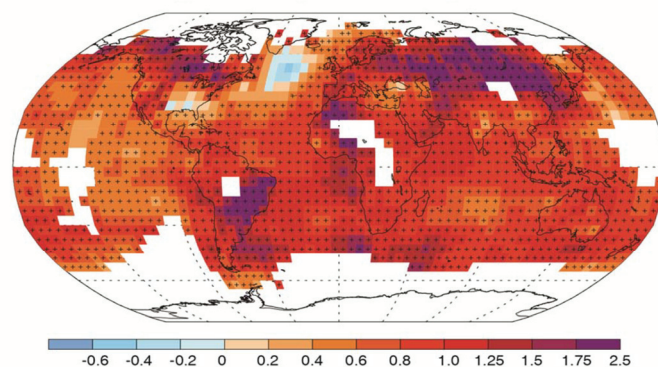
Az antropogén hatások sokfélék. Az eddig figyelembe nem vettek közül már vizsgáltuk az emberi tevékenységből származó vízgőzt. Jelen írás alapját az ipari forradalomtól kezdve termelt hatalmas, kumulált energiamennyiségek (ipari központokban, agglomerációkban) kiváltott éghajlat változtatások képezik, melyek globális felmelegedéssel járnak.

Kulcsszavak: energiatermelés/felszabadítás, energia hővé alakulása, energiamegmaradás elve, energiák kumulálódása, TSI (total solar irradiance), antropogén eredetű globális felmelegedés, az energiák típusai (primer, szekunder, megújuló, fosszilis energia), nyilvántartott energiafogyasztás, nyilván nem tartott energia felszabadulás, sugárzási kényszerek.

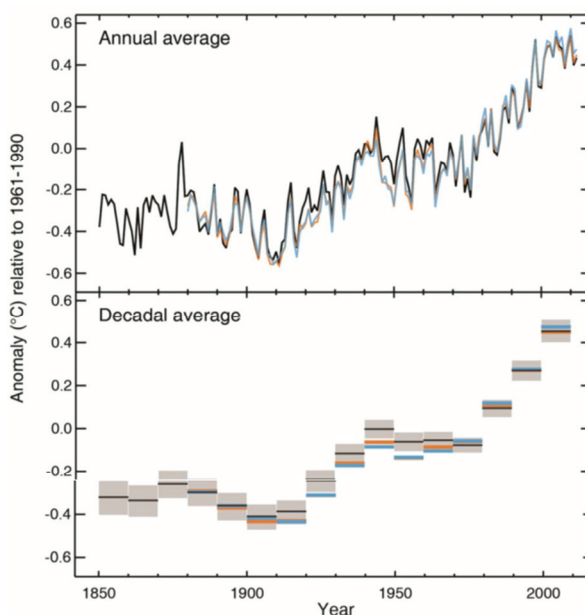
1. BEVEZETÉS

Ma már általánosan elfogadott az emberi tevékenységekhez kapcsolódó, antropogén eredetű globális felmelegedés. A magyarázatok főleg az üvegházhatású gázok (ÜHG) mennyiségének növekedése alapján történnek. A rendkívül kiterjedt és rendszeres mérések nagyon sok bizonyító adattal szolgálnak, melyek túllépik e dolgozat kereteit. Mindössze az IPCC legújabb eredményeire hivatkozva [1] mutatom be a felületi hőmérséklet átlagolt változását 1901-2012 között (1. ábra). A Földfelszín különböző pontjai más-más felmelegedést mutatnak. Észlelhető, hogy főleg az Északi Félteke egyes szárazföldjein 2.5 °C-t kitevő felmelegedés is történt. A Déli Féltekén csak Braziliában volt hasonló hőmérséklet emelkedés. Az óceánok felületi hőmérséklete is növekedett ezen bő évszázad alatt. A 2. ábra 50 évvel hosszabb periódusra kiterjedően mutatja be az átlagolt globális, szárazföldi és óceáni felületi hőmérsékleti anomáliát évenkénti (annual average) és tízévenkénti (decadal average) átlagolással.

* A dolgozat szövegének alapját a nagybányai XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencián 2013. november 23-án tartott előadás képezi.



1. ábra
*A felületi hőmérséklet átlagolt változásai °C-ban 1901-2012 között
 (Az IPCC legújabb feldolgozásai alapján)*

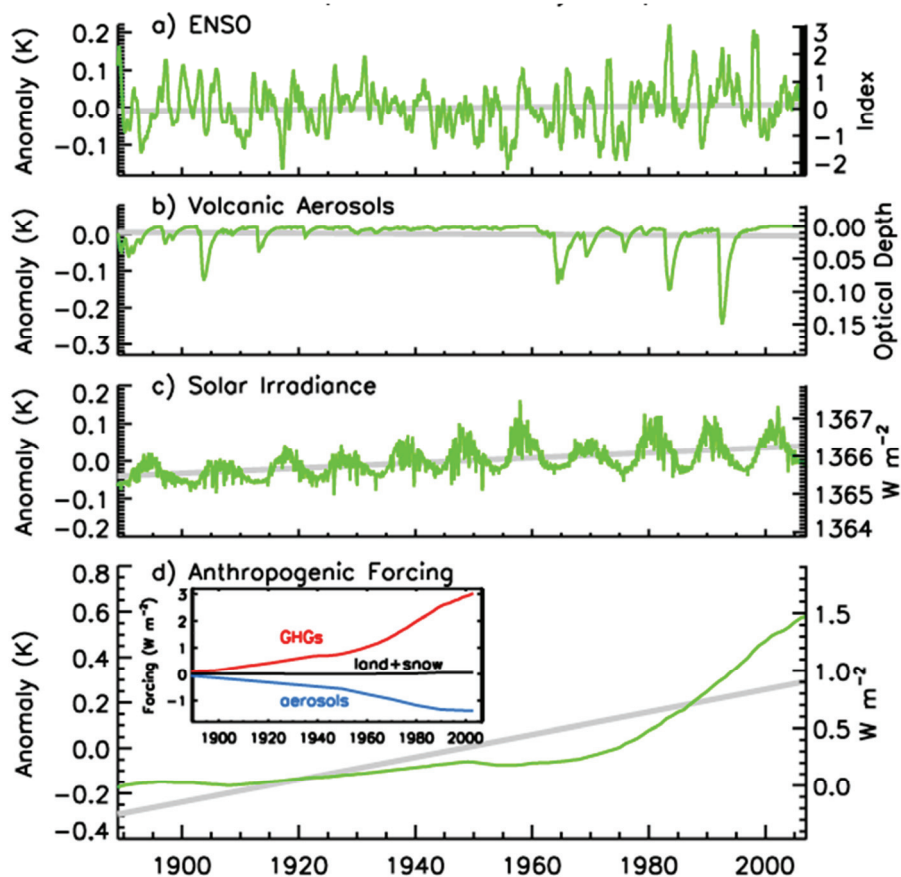


2. ábra.
*Az átlagolt globális, szárazföldi és óceáni felületi hőmérsékleti anomáliák 1850-2012 között
 (Az IPCC legújabb eredményei)*

2. FÖLDI SUGÁRZÁSI KÉNYSZEREK

Az antropogén hatások sokfélék, és ezeket a globális felmelegedés okozóinak tekintik, ezen belül a CO₂-nak és a többi ÜHG-nak elsődleges szerepet szánnak. A különböző kényszerek (forcings), s közülük főleg az állandóan növekvő ÜHG-oknak és az aeroszoloknak hatására a Föld már 1,85 W/m²-rel több Napenergiát nyel el, mint amennyit az űrbe kisugároz, mely megbontja a földi éghajlatrendszer egyensúlyát [2].

A sugárzási kényszer (ΔF) hatására a felszíni globális egyensúlyi hőmérséklet (T_{ef}) változik a $\Delta T_{ef} = \lambda \cdot \Delta F$ lineáris összefüggés alapján, ahol a λ arányossági tényező klímaérzékenységi paraméterként ismeretes. Sajnos a szférák mentén összekapcsolódó földi éghajlatrendszer bonyolultsága és az egyensúly beállási sebességének különbözősége miatt λ értéke a sugárzási kényszer típusa szerint különböző, s talán leginkább 0,5-1,5 m²KW⁻¹ tartományban található. Az utóbbi néhány évtized természeti és antropogén kényszereinek tulajdonított felszíni átlaghőmérséklet-növekedése, további számításokat tett lehetővé. Lean-nek és Rind-nek az 1880-2008, majd 2012 között megfigyelt globális és regionális felszíni hőmérséklet változását négy különböző jellegű komponensre sikerült felbontania [3, 4]. Az ábra jobb oldali tengelyén az egyes összetevők hatásainak eredeti skálái szerepelnek, míg a baloldali tengelyen a többváltozós regressziós analízis eredményei alapján az összetevőkre kapott/megfeleltetett hőmérséklet-változások láthatók. A szürke vonalak az egész időintervallumra átlagolt lineáris hőmérsékletváltozásokat jelzik.



3. ábra

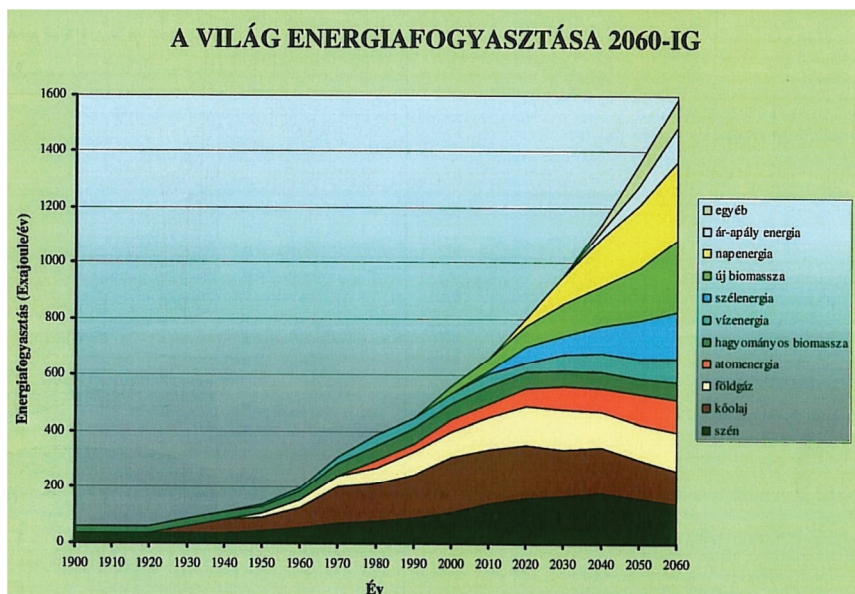
A felületi hőmérsékletet módosító komponensek. a) ENSO (trópusi területek időjárásának, jellemző és nagyon fontos jelensége az El Niño – Déli Oszilláció – angol rövidítés), b) vulkanikus eredetű aeroszolak, c) a naptevékenység, és d) antropogén hatások: felső görbe – ÜHG-k hatása, középső görbe – a szárazföld és a hó albedójának (fény visszaverő képességének) a hatása, alsó görbe – aeroszolak negatív kényszere.

A Föld felszínének és légkörének fő energiaforrása a Nap. Ismeretes, a Föld egységnyi felületére eső napsugárzás átlagértéke (TSI): $1360.8 \pm 0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ [5], illetve $21,55 \cdot 10^{24} \text{ J/év}$, $4 \cdot 340,2 \text{ J/s}$. A 3c. ábra a TSI-nek időbeni változását, lassú növekedését mutatja (L. szürke egyenest), de 11 évenként ismétlődően hullámzó, növekedő majd csökkenő, értékeket vesz fel.

Az energia kiegyensúlyozatlanságot és a globális felmelegedést az antropogén hatások okozzák (3d. ábra). Ezt bizonyítják az utóbbi években mért óceáni hőtartalom növekedések is, melyek az átlaghőmérséklet emelkedésében és a sarki jég oladásában mutatkoznak [2], Megállapítható, hogy ezen antropogén hatások között nem szerepel az emberi tevékenységből származó vízgőz, mely a CO_2 -nál erősebb felmelegedést okoz és értelemszerűen nagyobb sugárzási kényszert képviselhet [6-8]. Eddig ebből a szempontból nem nagyon vizsgálták az emberi tevékenységek által felszabadított sokféle energiának időjárásra, éghajlatra és globális felmelegedésre gyakorolt hatását.

3. AZ ENERGIA FELSZABADULÁSKOR MINDEN HŐVÉ ALAKUL, MELY LEGFONTOSABB ANTROPOGÉN KÉNYSZER

Jelen dolgozatban az állandóan növekvő energiatermelést és felhasználást a legjelentősebb antropogén kényszerként és globális felmelegedést okozó tevékenységként mutatjuk be. A statisztikai adatok és grafikonok is (4. ábra) bizonyítják, hogy állandóan növekszik az energia felhasználás [9-12], évente 2-3%-al.



4. ábra.

A világ energiafogyasztásának növekedése 2060-ig. 2006-tól becsült értékek alapján történt az ábrázolás [13]



5. ábra

A Minuteman I rakéta robbantása

Az energia – eredetére való tekintet nélkül – átalakulásokon megy át, főleg hővé alakul, de végső soron is hővé alakul vagy átalakítja a Föld felszínét [14], de ezen változásoknak is vannak hőhatásai.

4. ENERGIAHORDOZÓK

Az energiaigények különböző módon történő kielégítésére szolgálnak a sokféle (primer, szekunder, hagyományos és megújuló) energiahordozók [13]:

1) *Primer, közvetlenül hasznosított, hagyományos, meg nem újuló energiahordozók:* • gáznemű (földgáz, metán), • folyékony (kőolaj), • szilárd (fa, szénféseségek, uránérc).

2) *Primer, megújuló energiahordozók:* • sugárzással érkező (napenergia), • Föld-hőből származó (geotermikus energia, termálvíz) • éghajlatfüggő (biomassza, szél), • víz mozgási energiájából nyert források.

3) *Szekunder, átalakítással hasznosított energiahordozók:* • szilárd biomasza hasznosító technológiák, • hasadó anyagú fűtőelemek, • villamos energia, • kőolajtermékek, benzinek, • hőenergia, • gőzenergia, • biogáz, fagáz.

4) *Szekunder, többszöri átalakítással hasznosított energiahordozók:* • hulladék hő, • kőolaj termékek (benzin, etilén, propilén, propán, bután).

Elterjed felhasználásnak örvend, főleg statisztikai feldolgozások esetén a fontossági sorrend szerinti nyolcas osztályozás:

- (1) kőolaj,
- (2) földgáz,
- (3) szén
- (4) atomenergia – radioaktív nuklidok átalakulásai,
- (5) vízi energia,
- (6) szélenergia,
- (7) megújuló energia csoportjába sorolható pl. bio- és hulladék-fűtőanyagok vagy (7a) a tüzelő fa,
- (8) geotermikus energia és mások (pl. foto-voltaikus napenergia, hőenergia).
- A nyolc energiaforrás a felhasználásuk során kibocsátott vízgőz alapján két osztályba sorolható:
- (9) vízgőz felszabadulással kísért elektromos energia termelés (1-4 és 7 számú energiahordozókkal),
- (10) vízgőz felszabadulás mentes elektromos energia termelés (5, 6 és 8 számú energiahordozókkal).

A bemutatott fontossági sorrend változásokat mutat, újabb és újabb energiahordozók válnak mind jelentősebbé – pl. földgáz, szélenergia, valamint fotovoltaiikus és foto--elektroízises napenergia felhasználás.

5. NYILVÁN NEM TARTOTT ENERGIA FELSZABADÍTÁSOK

Megfigyelhető, hogy az emberi tevékenységekhez minden évben jóval nagyobb energia felszabadítás történik mint amire a statisztikai adatok alapján számítani lehetne. Legalább négyféle figyelembe nem vett energiaforrással kell számolni (1. táblázat). Nagyon gyakoriak a tüzesetek közvetlen emberi környezetben (6. ábra) (házak külső és belső égése, ipari berendezések égése, földgáz-, kőolajkutak és szénrétegek égése) és természeti környezetben (tarló- és erdőtüzek 7-9. ábra). Az erdőtüzek által a légkörbe juttatott szén-dioxid mennyiségét jelenleg a fosszilis tüzelőanyagok elégetéséből származó kibocsátás 40 százalékára becsülik [17-19]. Elkészültek szemléletes ábrák az erdőtüzek földi eloszlására és gyakoriságára (10. és 11. ábra).



6. ábra
A kuwaiti háború, 1991.



7. ábra
Fenyves erdő és bozótos égett Litéernél [15].

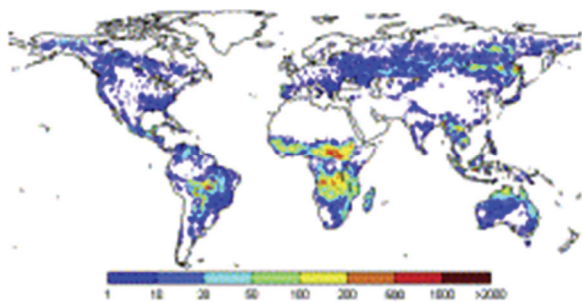


8. ábra
Az égő Kalifornia [16]



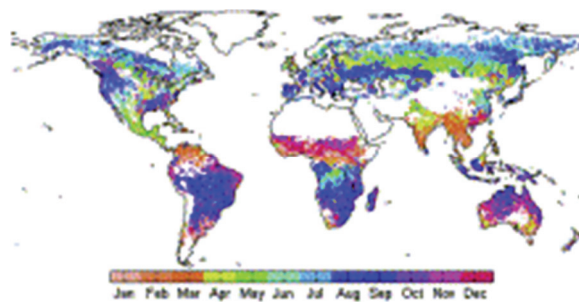
9. ábra

A robbanószerek is hatalmas mennyiségű energiát és gázt szabadítanak fel (5. ábra, [20]). Mivel nagy részük titkos felhasználású, pontos mennyiségük nem ismeretes. Első közelítésben energiaszabadításuk összemérhető a tüzesetekével és az erdőtüzekével (l. 1. táblázat). Gyakran pazarló és értelmetlen a robbanóanyagok és rakéta hajtó anyagok felhasználása. Az erdőtüzek és a robbantások energia, vízgőz és CO₂ bombának tekinthetők.



10. ábra

A növényzet évi erdőtűz miatti kibocsátásai 1997-2006-ra átlagolva, $g C m^{-2} év^{-1}$ -ben



11. ábra

Erdőtűz csúcshónapok 1997-2006-ra átlagolva

1. táblázat.

A nem regisztrált energiaforrások viszonylagos nagysága a számításba vett éves energiatermeléshez (100 %) képest

<i>Hulladék biomasszájának és igavonó állatoknak az energiája</i>	<i>Az erdőtűzek okozta hőenergia fejlesztés. KőOl, FG Kutak külső gyulladása</i>	<i>Energiatermelő (robbanó) anyagok használata</i>	<i>31-32 milliárd melegvérű élőlény Hősugárzása</i>	<i>Összeg</i>
8%	40%	40%	15%	103%

6. ENERGIAKÉTSZEREZÉS, MEGMARADÁS ÉS KUMULÁLÁS

Az 1. táblázat eredményei alapján levonható az a következtetés, hogy a nem regisztrált energiaforrások közel ugyanannyi energiát szabadítanak fel, mint amennyi a hivatalos nyilvántartás alapján tudomásunkra jut. A hiteles energiatermelés figyelembevételéért az éves statisztikai energiafogyasztás megkétszerezendő.

Megszokott, hogy az energiafogyasztás évi mennyiségéről esik szó, ilyenszerű a nyilvántartás. A fogyasztás állandó növekedése miatt 2012-ben az energiafelhasználás (12500 Mtoe) több mint tízszerese az 1900-as éveknek (1200 Mtoe), illetve J-ban kifejezve 525 EJ és 50 EJ. Még a 2012-es fogyasztás is a Napból származó $22 \cdot 10^{24}$ J-nyi energiánál több nagyságrenddel, $4,11 \cdot 10^4$ -szer kisebb.

Az évenként elfogyasztott energia azonban nem tűnik el Föld-légkör rendszerből, csak átalakul más energiatípusokká, végül pedig az energiamegmaradás elvével összhangban hőenergiaként jelentkezik. Következésképpen a termelt energiát a továbbiakban a légkörbe kerülő CO_2 -hoz hasonlóan összeadódónak/ kumulálódónak l. 4. ábra – amelytől megbízható energiafogyasztási adat áll rendelkezésre. A XX. század elejétől 2013-ig kb. $30000 EJ = 30 ZJ$ nyilvántartott energiát használt fel az emberiség. Megkétszerezve ezt az energiát első közelítésben minden földi energiaforrásnak (a nem regisztráltak is) kumulált energiafelszabadítása: $60 \cdot 10^{21}$ J. Hatalmas energiamentiségéről van szó, és ez az elkövetkező években gyors ütemben fog növekedni.

Összehasonlítva a 2012-es kumulált energiát, a $60 ZJ = 6 \cdot 10^{22}$ J-t, a Föld felszínére jutó Napenergiával, a TSI-vel, mely $5,5 \cdot 10^{24}$ J. a TSI már csak $550/6 = 93,3$ -szor nagyobb a $2 \Sigma E$ -nél.

A számított energiák az egész Földfelületre vonatkoznak. Az energiaforrások az iparilag fejlett országokban koncentrálnak, helyileg túlléphetik a TSI értékét az általános légkörzés módosulását, az illető vidékek sőt a földi éghajlat megváltozását és így régóta már globális felmelegedést okozva.

A városok és agglomerátumok melegedése az antropogén hőtermelés lokális következménye városi hősziget-hatás néven régóta ismeretesek.

A felmelegedés mértékének meghatározását elvileg a kalorimetrikus egyenlet teszi lehetővé: Ha m tömegű anyag (test) hőmérséklete t_1 -ről t_2 -re (Δt -vel) megváltozik, akkor az anyag/test által felvett/leadott hőmennyiség Q (vagy ΔQ):

$$\Delta Q = mc\Delta t, \text{ illetve } \Delta t = \Delta Q / (mc).$$

7. KÖVETKEZTETÉSEK:

1.) Az energiatermelés és -fogyasztás végső soron hőtermeléssel jár, mely a globális felmelegedés elsődrendű és alapvető okozója. 2.) Nagy számú a nyilván nem tartott energiaforrás, és értéke közel ugyanannyi mint a nyilvántartottaké. 3.) A felhasznált energiák összeadódnak, a globális felmelegedés szempontjából a kumulált energia az irányadó. 4.) Az energiatermelés és -fogyasztás jelentős emberi tevékenységből eredő kényszert képvisel a Földfelszín-troposzféra rendszerben. 5.) A globális felmelegedés ütemének mérséklésére nagy mértékben csökkenteni kell az energiafelhasználást.

Nagyon sokat kell tenni az energiamegtakarítás növelésére minden területen. Nagyon sokat lehetne tenni a lakosság fűtés technikájának változtatásával. Szinte ideális szigeteléssel talán az is elérhető lenne, hogy test meleggel fűtsünk. (passzív ház, Napház).

Felelőtlenül pazarolták és használták egyesek az energiát, amit egyelőre nem lehet lenullázni. Unokáink is megszenvedik ezt a felelőtleniséget. Módszert kell találni arra, hogy érezhető mértékben növeljük a napsugarak visszaverődését a felszínről a világűrbe. Ezzel kevesebb energiát kapnánk, kis mértékű lehűlés következne be, és kompenzálná az emberi tevékenység melegítő hatását. A hosszú hullámú sugárzásnak a spektrális ablakon való világűrbe irányítása egy másik módja volna Földünk hűtésének.

Ahogy ma élünk, fogyasztunk és termelünk hosszú távon nem folytatható. Nem tartható fenn az erőforrások elhasználásának üteme, a környezet állapotának folyamatos rongálása. Meg kell szüntetni a Föld erőforrásainak pazarló felhasználását. Az energiafelszabadítás és -felhasználás során, valamint a korszerű mezőgazdasági termelés során nagy mennyiségű vízgőz is képződik, mely mint leghatékonyabb ÜHG, fokozza a felmelegedést [6-8]. A vízgőz a globális felmelegedés elsődrendű kiegészítő anyaga. A felhők is elsősorban vízgőzből állnak – hatásuk kettős.

Az égési és izzítási folyamatok során CO₂ is képződik, mely mint ÜHG hozzájárul a felmelegedéshez. A CO₂ a globális felmelegedés nem elsődleges okozója és csak másodrendű kiegészítő anyaga, nincs érdemleges termosztáló hatása.

8. IRODALMI UTALÁSOK

- [1] Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Summary for Policymakers* (IPCC WGI AR5 SPM 27Septemb 2013)
- [2]. Hansen J., L. Nazarenko, R. Ruedy, M. Sato, J. Willis, A. Del Genio, D. Koch, A. Lacis, K. Ken Lo, S. Menon, T. Novakov, J. Perlwitz, G. Russell, G. A. Schmidt, N. Tausnev (2005) *Earth's Energy Imbalance: Confirmation and Implications*, *Sci.V.308*, p.1431-5.
- [3] Lean, J. L., and D. H. Rind (2008): "How natural and anthropogenic influences alter global and regional surface temperatures: 1889 to 2006", *Geophys. Res. Lett.*, 35, L18701, doi:10.1029/2008GL034864, 6 old.
- [4] Lean, J. L., and D. H. Rind (2009): "How will Earth's surface temperature change in future decades? *Geophys. Res. Lett.*, VOL. 36, L15708, doi:10.1029/2009GL038932, 5 old.
- [5] Kopp, G. and Lean, J.L. (2011): "A New, Lower Value of Total Solar Irradiance: Evidence and Climate Significance", *Geophys. Res. Lett. Frontier article*, Vol. 38, L01706, doi:10.1029/2010GL045777,.
- [6]. Muzsnay, Cs. (2011): "A földi felmelegedésnek és nem várt éghajlatváltozásainak egyik fő oka lehet az emberi tevékenységből származó légköri vízgőz" I. és II. rész, *Magy. Kém. Lapja V.66(9)* p. 265-271, (10) p. 301-306.
- [7]. Muzsnay, Cs. (2012): "Az ember sokrétű tevékenységből származó légköri vízgőz a földi felmelegedés fő oka Az elmélet további bizonyítékai" *Műszaki Szemle, Kémia V59* p 28-38.
- [8]. Muzsnay, Cs. (2013): "New criteria and requirements for reducing and stopping the global warming" *Eur. Chem. Bull.* 2(7), 485-489.
- [9] BP Statistical Review of World Energy June 2011, bp.com/statisticalreview .
- [10] BP Statistical Review of World Energy June 2012, bp.com/statisticalreview
- [11] Key World Energy Statistics,2011,International Energy Agency.
- [12] BP Statistical Review of World Energy June 2013, bp.com/statisticalreview
- [13] Dr. Unk Jánosné (2005): "Műszaki infrastruktúra, energetika", BME, PYLON Kft, Budapest.
- [14] M. Myers (2008) *Earth resources: Threat or Treat?* International Year of Planet Earth Launch Event, 12-13 February 2008 UNESCO, Paris.
- [15] Tomboltak az erdőtüzek júliusban (2007) [<http://index.hu/bulvar/tuz0802/>].
- [16] Magyarokat is kitelepítettek Kaliforniában (2007 okt.) [<http://index.hu/bulvar/kal1024/>].
- [17] Westerling A. L., H. G. Hidalgo, D. R. Cayan, and T. W. Swetnam (2006): „Warming and Earlier Spring Increase Western U.S. Forest Wildfire Activity”, *Science V. 313 no. 5789 pp. 940-943 DOI: 10.1126/science.1128834*.
- [18] G. R. Van der Werf, J. T. Randerson, G. J. Collatz, and L. Giglio, (2003): „Carbon emissions from fires in tropical and subtropical ecosystems”, *Gl. Chang. Biol. V. (4)* p. 547–562, DOI : 10.1046/j.1365-2486.2003.00604.x,
- [19] B Langmann B, B. Duncan, C Textor, J. Trentmann, G, R. van der Werf,(2009): „Vegetation fire emissions and their impact on air pollution and climate”, *Atm. Env. V. 43(1)*, p. 107–116. [20] B. N. Kondrikov, (2010): „The Great Soviet Encyclopedia”, 3rd Edition (1970-1979).

Oszlopos adszorpciós eljárás kidolgozása a Cu^{2+} ionok megkötésére

The Development of new Adsorption Column Method for the Removal of Cu^{2+} Ions from Aqueous Solutions

Elaborarea unei metode pentru eliminarea ionilor de Cu^{2+} utilizând o coloană de adsorpție

NAGY Boldizsár, SILYE Anikó, MAJDIK Kornélia

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
400028-RO, Arany János u. 11, Kolozsvár, Románia

ABSTRACT

*The aim of the present study is to elaborate a new adsorption method for the removal of copper ions from aqueous solutions. The applied biosorbent was the immobilized fir tree (*Abies alba*) sawdust using Na-alginate. With the optimization of the adsorption parameters allowed to develop a new technological process.*

ÖSSZEFOGLALÓ

*A jelen kutatás fő célja egy adszorpción alapuló módszer kidolgozása a réz ionokkal szennyezett víz tisztítására. Az alkalmazott biosorbens Na-algináttal immobilizált fenyőfűrészpor (*Abies alba*) volt. A paraméterek optimalizálása lehetővé tette egy technológiai eljárás kidolgozását.*

Kulcsszavak: réz ion, adszorpciós oszlop, fenyőfűrészpor (*Abies alba*)

1. BEVEZETŐ

A fémek fontos szerepet töltenek be életünkben. A mikrotápanyagok, vagy nyomelemek között is találunk fémeket, melyek nélkülözhetetlenek, mert hiányuk esetén a szervezet képtelenné válik az életfolyamatok zavartalan fenntartására, makromolekulák szintézisére (pl. Fe, Zn, Cu és Mn). A leggyakrabban előforduló, és veszélyességük miatt vizsgált toxikus fémek a következők: As, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn [1]. A víz minőségének kérdése a felhasználás szerint változik. A vízminőségi problémák egyik legfontosabb jellemzője a mérgező fémtartalom mennyisége és minősége. A szennyvíz, ha alacsony koncentrációban is tartalmazza a fémszennyezéseket, ezek a biológiai folyamatokban megkötődnek, és a termelődött biomasszában lényegesen nagyobb koncentrációban fordulnak elő. Ezzel magyarázható, hogy a tápláléklánc végén lévő élőlényekben a bioakkumuláció révén nagy dózisú fém halmozódhat fel.

A fémek meghatározhatatlan ideig megmaradnak egyik vagy másik formában, és a környezetbeli tartózkodási formák egymásba alakulása miatt bármikor megjelenhetnek a környezetre és az élőlényekre káros formában. Így végső soron a fémek a környezetre sokkal szennyezőbb hatással vannak, mint a tartósan fennálló, vagy nehezen lebomló szerves anyagok, és gyakran bioakkumulációhoz vezetnek. A fémek környezeti rendszerekben való mozgását főként az oldhatóság, ionerősség, a kémhatás és az oxidációs-redukációs viszonyok határozzák meg [2].

A réz a természetben főleg szulfidjainak formáiban fordul elő, de jelen van oxidos, arzenides, kloridos ércekben is. Az ipari rézszennyezés különböző iparágakból származhat. A rézszennyezés leggyakrabban a galvanizálással foglalkozó üzemek által történik, de fontos szerepe van a különböző védőrétegek felvitelének technológiáját alkalmazó iparágaknak is. Réz kerül környezetbe bányászati okokból valamint a réztartalmú permetező- és fertőtlenítőszeres használatával, papír- és kőolaj-feldolgozó ipar közreműködésével [3].

A réz számos fiziológiai hatással rendelkezik. Egy felnőtt szervezet egészséges működésének fenntartásához napi 2–3 mg rézre van szükség. A réz a szuperoxid–dizmutáz kofaktora a vörös vörösvérsejtekben, így jelentős szerepet játszik a vérvégzésben, valamint a szabályozás, a sejtlégzés és az enzimháztartás folyamatában is. A megemelkedett rézkoncentráció veszélyes lehet az egészségre. A rézmérgezés hemolitikus anémiát, hányást

és hasmenést okozhat. A Wilson-betegség a rézmérgezés specifikus tünetei mellett együtt jár a máj, a vese és a központi idegrendszer rendellenességeivel [4].

Romániában a nehézfémek felszíni és felszín alatti vizekben megengedett határértékeit a STAS 7795-80 szabályozza. Ez szerint a megengedett réztartalom a szennyvizekben 0.2 g/L és az ivóvízben 0.05 g/L [5].

Jelen kutatás célja egy új, alternatív adszorpción alapuló módszer kidolgozása, mely alkalmazható Cu ionok megkötésére vizes oldatokból. A javasolt technológiai eljárás az adszorpciós oszlop alkalmazásán alapul, az adsorbens az immobilizált fenyőfűrészpor.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. Alkalmazott bioszorbens

A bioszorbens az ezüstfenyő (*Albies alba*) fűrészpor, mely a bánffyhunyadi fafeldolgozó üzemből származik. A desztillált vízzel történő mosás után a fűrészport 24 órán át 105°C-on szárítottuk. A megfelelő szemcseméret kiválasztása örléssel és szitálással történt (400-600 nm). Az adszorbens rögzítése gélbezárásos technikával történt, Na-alginát segítségével gélyöngyöket formálva. A fűrészpor, Na-alginát és desztillált víz (1 g bioszorbens, 0,5 g nátrium-alginát, 30 mL desztillált víz) elegyéből gélt készítettünk, majd a gélt egy fecskendő segítségével 0,2 M-os CaCl_2 -oldatba csepegtetve folytonos kevertetés (300 rpm) közben, 2,5 mm átmérőjű gyöngyöket kaptunk. A megszilárdult gyöngyök 24 órás pihentetés után alkalmasak a felhasználásra. Kutatásaink igazolták a fenyőfűrészpor alkalmazhatóságát Cd^{2+} ionok megkötésére is, vizes oldatokból [6].



(a)



(b)

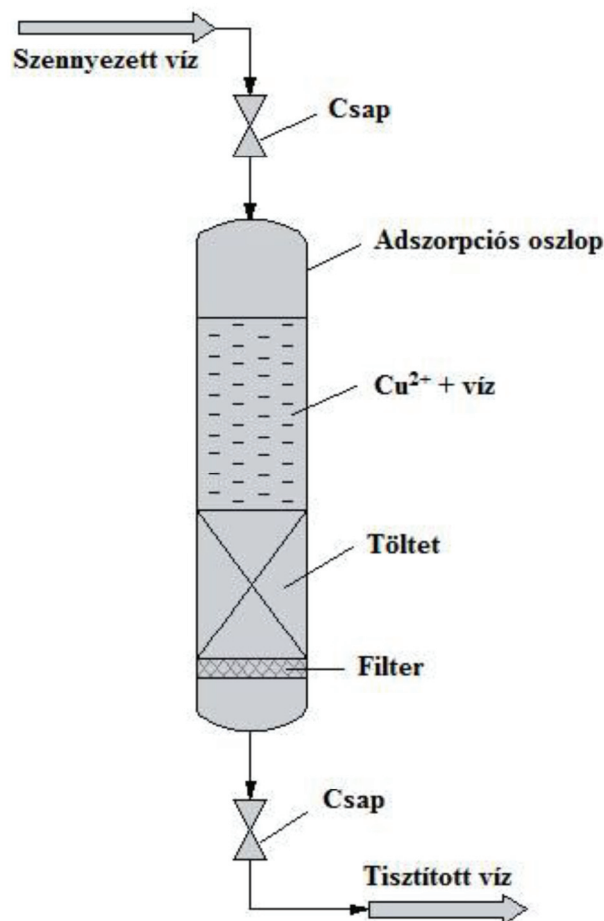
1. ábra

Fenyőfűrészporból előállított bioszorbens immobilizálás előtt (a) és után (b)

2.2. Adszorpciós oszlop

Az alkalmazott adszorpciós oszlop méretei: magasság 60 cm, belső átmérő 3,5 cm, töltet magasság 5 cm.

Az oszlop töltete a Na-algináttal immobilizált bioszorbenssel történt. A kísérletek során különböző hozammal és különböző kezdeti koncentrációjú szintetikus Cu^{2+} oldatokat használtunk. A távozó, tisztított víz hozamának megfelelően a szennyezett víz veszteségét pótoltuk úgy, hogy a töltet 200 mL térfogata azonos maradjon az állandó nyomás megtartásához. A szennyezett valamint a tisztított víz Cu ionok koncentrációját atomabszorpciós spektrofotométer (GBC, SensAA, Dual Ausztrália) segítségével mértük.



2. ábra
Az adszorpciós oszlop felépítése

3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELES

3.1. A szennyezett víz hozamának hatása az adszorpcióra

Három különböző hozam hatását vizsgáltuk 2,5 mL/perc-es, 3,33 ml/perc és 5 ml/perc, ugyanazt a Cu^{2+} koncentrációt felhasználva. A Cu ionok koncentráció csökkenését hat órán keresztül követtük, a kapott eredményeket az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat A hozamok által kapott értékek összehasonlítása

Q_v (mL/perc)	$h_{\text{töltet}}$ (cm)	C_o (mg/L)	q_e (mg/g)
2,5	5	56	15,75
3,33	5	56	18,23
5	5	56	21,94

Ahol:

Q_v – az oszlopba bevezetett, rézzel szennyezett víz hozama (mL/perc)

$h_{\text{töltet}}$ – az oszlopban levő töltet magassága (cm)

C_o – az oszlopba bevezetett, rézzel szennyezett víz kezdeti koncentrációja (mg/L)

q_e – az egyensúlyi, abszorbeált mennyiség (mg/g)

E – az adszorpciós határfok (%)

$$q_e = \frac{q_{össz}}{m} (\text{mg} / \text{g}) \quad (1)$$

Ahol:

$$q_{össz} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{össz}} C_{ad} dt (\text{mg}) \quad (2)$$

$q_{össz}$ – az összes adszorbeált réz ion mennyisége (mg)

m – a használt adszorbens anyagmennyisége (g)

A hozam növekedésével nő az áttörési görbe meredeksége. Kisebb térfogatáram esetében elegendő idő volt a Cu^{2+} ionok részecskén belüli diffúziójára a bioszorbens pórusain belül. A táblázat jól szemlélteti, hogy korai áttörés magasabb hozam esetében fordul elő.

3.2. Kezdeti Cu ion koncentráció hatása az adszorpcióra

A kezdeti nehézfém koncentráció az egyik legfontosabb paraméter az adszorpciót befolyásoló tényezők közül. Különböző koncentrációkon vizsgáltuk a Cu^{2+} ionok megkötését ugyanazon hozam, azonos bioszorbens mennyiség, azonos hőmérséklet és idő függvényében.

2. táblázat A rögzített ágyas adszorpció oszlop áttörési görbéinek paramétereit

C_0 (mg/L)	t_r (min)	E_{\max} (%)	Q_e mg/g	Q_v (mL/min)	$h_{\text{töltelék}}$ (cm)
150	150	48	15,01	5	5
200	135	45,14	23,11	5	5
290	95	40,54	41,18	5	5
325	74	38,75	41,4	5	5
360	60	33,75	50,52	5	5

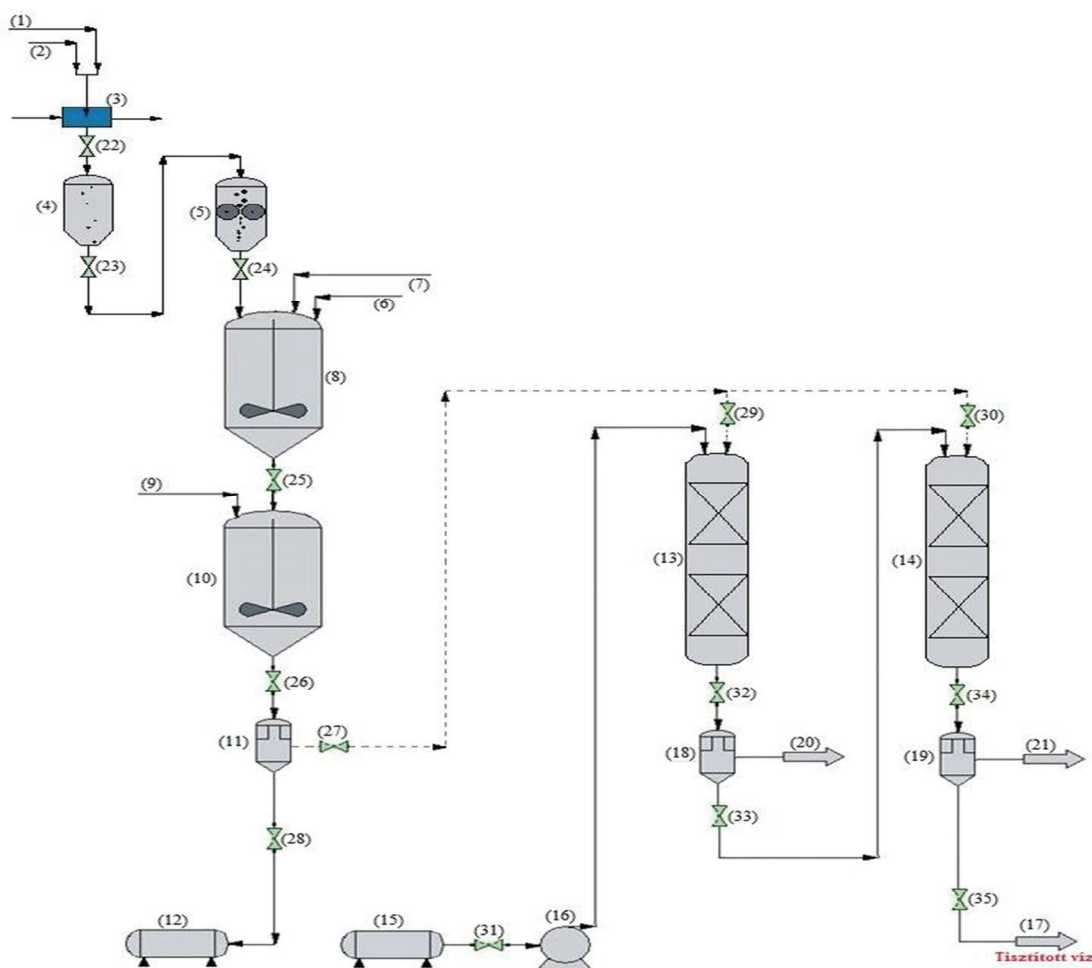
Az táblázatból megfigyelhető, hogy a kimerültségi idő csökken a kezdeti koncentráció növekedésével. Az oszlop egyensúlyi kapacitása (Q_e) lecsökken, a beáramló koncentráció csökkenésével. Ez azzal magyarázható, hogy hosszabb idő szükséges az adszorpció egyensúly eléréséig. A bejövő magas koncentráció sokkal hamarabb telíti a rostokat, így az áttörés megtörténik, még mielőtt az adszorbens minden kötőhelye telítődne.

3.3. A technológiai eljárás folyamatábrája

A fenyőfűrészport (1) és a mosóvizet (2) bevezetjük a mosóedénybe (3), majd szárítjuk (4), és megőröljük (5). Az őrleményt a (8)-as keverő reaktorba vezetjük, ami a gél előállítására szolgál. Ebbe adagoljuk a nátrium-alginátot (6) és a vizet (7). A (10)-es reaktor az immobilizált bioszorbens előállítására szolgál. A reaktorba bevezetjük a 0,2 M-os CaCl_2 vizes oldatot, amihez keverés közben adagoljuk az előállított gél a (15)-ös csapon keresztül.

A (10)-es reaktor tartalmát leszűrjük a (11)-es szűrőn. A szűrletet a (28)-as csapon keresztül a (12)-es tartályba engedjük, ahonnan visszavezetjük az oszlopra. Az előállított bioszorbenssel töltött két adszorpció oszlop a (13)-as és (14)-es. Az első (13) adszorpció oszlopba vezetjük be a rézzel szennyezett vizes oldatot a (16)-os pumpával a (15)-ös tartályból. Az adszorpció oszlopokon áthaladó víz réztartalmát a bioszorbens fokozatosan megkötöti.

A tisztító reaktorokon átáramló víz réztartalmát a bioszorbens fokozatosan megkötöti, így a (18)-as szűrőn áthaladva a vizes oldatot átvezetjük a második adszorpció oszlopra. A (19)-es szűrőn keresztül kivezetjük a tisztított vizet, majd a rézzel telített oszlopokból, savas oldattal lemossuk a Cu ionokat és egy új ciklus-hoz előkészítjük az oszlopokat.



3. ábra
Technológiai folyamatára az adszorpciós módszerre

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A kutatás igazolja, hogy a fenyőfűrészporból immobilizált bioszorbens alkalmas a rézionok megkötésére. Az eredményeink bizonyítják az adszorpciós oszlopos technológiai módszer alkalmazhatóságát. A technológia kidolgozásához megtörtént a paraméterek optimalizálása.

IRODALOMI HIVATKOZÁSOK

- [1]. Fonyó, A., *Principles of medical physiology*, Medicina Publishing House Co., Budapest, 2002, ISBN: 963 242 726 2.
- [2]. Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., Sengupta, B., *Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater*. Journal of Environmental Management, 2011, 92, 2355-2388.
- [3]. Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals*. Science of the Total Environment, 2006, 366, 409-426.
- [4]. ***Romanian Government decision, HG 188/2002 modified with HG 352/2005.
- [5]. Nagy, B., Maicaneanu, A., Indolean, C., Burca, S., Silaghi-Dumitrescu, Luminita, Majdik, C., *Cadmium (II) ions removal from aqueous solutions using Romanian untreated fir tree sawdust – A green biosorbent*, Acta Chimica Slovenica, 2013, 60, 263-273.

Hasonló értékű sebességi együtthatók meghatározása lineáris és nemlineáris időfelbontásos adatok elemzésével

Determination of Comparable Rate Coefficients by Linear and Non-Linear Analysis of Time-Resolved Data

Determinarea constantelor de viteză cu valori comparabile prin analiza liniară și neliniară a datelor dependente de timp

SABOU Dana-Maria, CSAVDÁRI Alexandra Ana*

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
Arany János utca 11, 400028 Kolozsvár, Románia;
E-mail: acsavdari@chem.ubbcluj.ro

ABSTRACT

For multi-stage reactions, the rate coefficients of each stage need to be determined, if any further kinetic or mechanistic conclusions are to be drawn. In the quite fast redox reaction between thiolactic acid (reductant) and HCrO_4^- (oxidant), two consecutive stages of comparable rates were observable, by using absorbance measurements at 420 nm. The applicable mathematical model contains five parameters with physical meaning, three of which unknown (the two apparent rate coefficients ($k_{\text{obs}1}$ and $k_{\text{obs}2}$) and the molar absorptivity of the intermediate ϵ_i), while the other two (the molar absorptivities of the reactant (HCrO_4^-) – ϵ_R – and the Cr(III) product – ϵ_P) assessable otherwise. The rate coefficients were determined by subjecting the time-resolved experimental curves, manipulated according to the mathematical model, to either a linear treatment applied to sequences of the curve (Method **A**), or to a non-linear analysis of the whole curve (Method **B**), in two variants: by fitting individual curves to obtain unrestricted outcome values for the $k_{\text{obs}1}$, $k_{\text{obs}2}$ and ϵ_i (Method **B1**), or by fitting together groups of curves pertaining to different sets of experimental conditions, with the restraint that the fitted value of ϵ_i should be identical for all the curves in the group (Method **B2**). By either method, the values for the two rate constants were found to be different from each other by only a factor of two or less. By comparison, the results of the Methods **A** and **B1** were similar enough. This shows that the linear treatment of the data, considered reliable chiefly for such consecutive processes in which the second stage is much slower than the first (by a factor of five or more), can provide satisfactory results if the values of the two constants are closer still. The results of Method **B2** showed a slight bias, always ending up with higher $k_{1\text{obs}}/k_{2\text{obs}}$ ratios for the higher concentrated reaction mixtures, while achieving even subunitary ratios for the lowest concentrated ones. For batch measurements of a quite fast two-stage process like the one studied, certain experimental errors due to the mixing are to be expected, in which case, imposing an identical value for ϵ_i may not be the best course of action.

Key words: kinetics, rate coefficients, linear and non-linear data analysis.

ÖSSZEFOGLALÓ

Egy több lépésben lejátszódó reakció esetében bármely kinetikai vagy reakció mechanizmus elemzéséhez szükséges az egyéni sebességi együtthatók ismerete. A tiotejsav (redukáló) és HCrO_4^- (oxidáns) közötti aránylag gyors redox folyamatban 420 nm hullámhossznál történő abszorbanciás mérés által két hasonló sebességű, egymást követő lépés figyelhető meg. A folyamatot leíró matematikai modell öt paramétert tartalmaz, amelyekből három ismeretlen: a két kísérleti sebességi állandó ($k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$) és a köztitermék ϵ_i moláris abszoptivitás értéke. A másik kettő, a reagens (HCrO_4^-) és a termék Cr(III) ϵ_R illetve ϵ_P moláris abszorptivitás értéke meghatározható más módszerekkel. A sebességi együtthatók meghatározása időfelbontásos kísérleti adatokon alapul, a már említett matematikai modell felhasználásával. Az **A** Módszer a kísérleti görbe egyes szekvenciáinak lineáris kezelésére épül. A **B** Módszer nem-lineáris kezelésnek veti alá a teljes kísérleti görbét két variánsban: egyéni görbékét társít a modellhez, amikor korlátlan értékű $k_{\text{kis}1}$, $k_{\text{kis}2}$ és ϵ_i értékek keletkeznek (**B1** Módszer), vagy a görbék csoportjait elemzi olyan korlátozással, hogy a kapott ϵ_i értéke minden esetben azonos legyen (**B2** Módszer). Bármelyik módszert használjuk is, a két sebességi állandó értéke hasonló, és egy kettő vagy annál kisebb szorzó külön-

bözteti meg őket egymástól. Az A és B1 Módszerek hasonló eredményekhez vezettek. Ez azt bizonyítja, hogy a lineáris adatkezelés megbízható és jó számított értékekhez vezet, ha két egymást követő lépésben a második lassúbb, de nem feltétlenül legalább ötször kisebb együtthatóval. A B2 Módszer eredményei enyhe elhajlást mutatnak: a $k_{\text{kis1}}/k_{\text{kis2}}$ értékek nagyobbak voltak koncentráltabb reakció elegyek esetében, és hígítással értékük akár az egységnyi arányszám alá is csökkent. Mivel gyors reakciók batch méréseinek tanulmányozása esetében a reagensek bekeverési időtartama miatt várhatóak kísérleti eltérések, az azonos ε_i értékre korlátozás lehet a számított eltérések oka.

Kulcsszavak: reakció kinetika, sebességi együtthatók, lineáris és nem-lineáris adatelemzés.

1. BEVEZETŐ

A reakció kinetikában a nyers adatok sok esetben olyan kísérleti görbék, amelyek a reakciós vegyület egy mérhető fizikai tulajdonságának időbeni változását írják le. Jó esetben ez a tulajdonság a reakció egyik összetevőjéhez kapcsolódik, legyen az a reagens vagy a köztermék (ha a folyamat több lépésben megy végbe), de ugyanolyan gyakran előfordulhat az is, hogy ez a mérhető tulajdonság a reakcióban részt vevő két vagy több szereplőhöz is kötődik.

Míg a kísérleti görbe formája leírja az azt alakító elemek koncentráció változásait, a reakció pillanatnyi sebességét csak azon elemek koncentrációjának mértékében létrejövő változások alakítják, amelyek egy adott ponton a reagens szerepét játsszák.

Ha a folyamatban több reagens is részt vesz, az adatok értelmezése nagymértékben leegyszerűsödik, ha elővigyázatosságból számolunk azzal, hogy a reakciósebesség mérhető változásai csak az egyik reagens koncentrációja változásának tulajdoníthatóak. Ezt a célt úgy érhetjük el, ha a többi reagenst nagy mennyiségben hozzáadjuk (tízszeres vagy annál nagyobb adagban), s mindeközben, míg az alacsony koncentrációjú reagens (amelyet sebességkorlátozó reakciópartnernek is nevezünk) elhasználódik, a többi koncentrációja alig változik, így a reakció sebességére gyakorolt hatása lényegében állandó a kísérlet teljes időtartama alatt.

Az ilyen feltételek mellett végrehajtott kísérlet az ún. kísérleti (megfigyelhető) paraméterek segítségével írható le, ti. a kísérleti sebességi állandóval (amely a „valós” sebességi állandó és a feleslegként jelen levő reagens koncentrációja közötti szorzat, melyek mindegyike a reakció rendjének megfelelő hatványon jelenik meg) és a kísérleti reakció rendjével (amely az a hatvány lesz, amelyre a sebességkorlátozó reagenst emeljük).

Egy kétlépcsős folyamatban, ilyen leegyszerűsítő feltételnek megfelelően a reakció ily módon vázolható fel:



ahol R, I és P a reagenst, közterméket és végterméket jelzi, a k_{kis1} és k_{kis2} pedig a kísérleti sebességi állandókat.

Ahhoz, hogy bármilyen további kinetikai és mechanikai következtetést vonjunk le, előbb ezeket a kísérleti sebességi állandókat kell meghatározni. Ehhez egy olyan matematikai modellre (egyenletre) van szükség, amely megfelelő módon írja le a folyamatot, amelyet aztán az adatokra alkalmazhatunk azért, hogy kiszámítsuk az ismeretlen mennyiségeket. A klasszikus módszer, ti. hogy az egyenletet lineáris formára hozzuk, néhány korlátozott esetben érvényes volt. Tudjuk, hogy ez a módszer akkor vezetett igazán eredményre, amikor a második sebességi állandó sokkal kisebb, mint az első [1]; általában, ha a két állandó közötti arány öt, az már elégséges. Ebben az esetben lehetőség nyílik a két sebességi állandó illetve a további esetleg ismeretlen paraméterek egyidejű meghatározására.

Ennél korszerűbb megközelítés a teljes kísérleti görbe nem-lineáris illesztése, egy választott egyenlet segítségével.

Mindkét módszert használták már a króm(VI) és tiotejsav (RSH) vizes perklórsav oldatban végbemenő reakciós kísérleti adatainak elemzésére. Összességében ez egy elég gyorsan végbemenő többlépcsős folyamat, amelyből jól kivethető és nyomon követhető két hasonló reakciósebességű, egymás utáni folyamat szekvenciája. Ennek eredményeit tárgyalja az alábbi tanulmány, amely arra törekszik, hogy az ilyen jellegű kísérleti rendszerek adatainak elemzésére egy jobb módszert dolgozzon ki.

2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A használt reagensek mindegyike analitikai minőségű tisztaságúak voltak, és a beszerzésnek megfelelően használtuk fel ($K_2Cr_2O_7$ – Merck, 2-mercaptopropionsav– Aldrich, $HClO_4$ és $NaClO_4 \cdot H_2O$ – Fluka). Az oldatokat deionizált és négyszeresen desztillált vízzel készítettük.

A króm(VI) és tiotejsav közötti reakciót akvatikus perklórsav oldatban monitorizáltuk. A sebességkorlátozó reakciópartner a Cr(VI) volt, amelynek koncentrációja mindvégig $6,67 \cdot 10^{-5}$ M maradt. A H^+ és RSH egyaránt nagy koncentrációban volt jelen a kísérlet során, a H^+ $3 \cdot 10^{-3}$ M és 10^{-1} M, míg az RSH $1,33 \cdot 10^{-3}$ és $8 \cdot 10^{-3}$ M közötti mennyiségben. Ilyen savassági és Cr(VI) koncentráció feltétel mellett gyakorlatilag az oldat minden Cr(VI) eleme $HCrO_4^-$ anion formában volt jelen [2, 3].

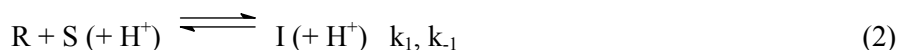
A szakaszos méréseket ellenőrzött hőmérsékleti feltételek ($293 \pm 0,1$ K) és ionerősség (0,5 M, $NaClO_4$) mellett hajtottuk végre.

A folyamatot spektrofotométer segítségével követtük nyomon, 420 nm-en mértük a teljes abszorbancia időbeni változásait, 5 cm-es optikai úthosszúságú kvarc küvettát használva.

3. EREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁS

A króm (VI) és tiotejsav akvatikus perklórsavas oldatban végbemenő reakciója tanulmányozásának célja az volt, hogy megfejtjük a folyamat kinetikáját és mechanizmusát. Az előzetes kutatási eredmények az alábbi következtetésekre vezettek: 1) a reakció látszólag többlépcsős, amelyből kettő spektrofotométer segítségével világosan elkülöníthető; 2) a teljes folyamat meglehetősen gyorsan ment végbe. A kezdeti reakciósebességből nyert, a köztitermék felépítésére (a k_1 által irányított lépés) vonatkozó néhány kinetikai információról (amelyet megállított áramlásos módszerrel és spektrofotometriával nyertünk) már korábban beszámoltunk [4]. Ennek a korábbi tanulmánynak egyik eredménye az volt, hogy minden további mérést lehetőleg egy alacsonyabb koncentrációjú Cr(VI) vegyületben kell végrehajtani. Így tehát a teljes folyamat lehetőség szerinti lassítása, illetve egy hosszabb optikai úthossz alkalmazása iránti igény értelemszerűen a szakaszos mérésekre irányította figyelmünket. Mindazonáltal a reakció meglehetősen gyors maradt, s az elérhető feltételek tartományában néhány percen belül lezárult.

A teljes folyamat modelljét a következőképpen írhatjuk fel:

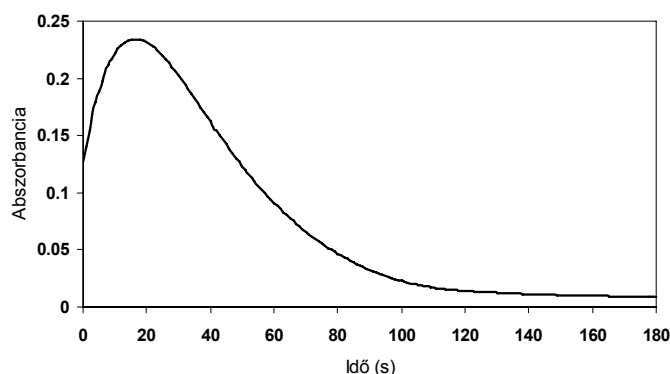


ahol $R = HCrO_4^-$, $S = RSH$, és I a köztitermék, amely feltételezhetően ugyancsak egy Cr(VI) anyagfajta (ti. a $HCrO_4^-$ és tiotejsav közötti komplex kondenzáció)[5-7].

A zárójel H^+ esetében arra utal, hogy ez az anyag katalizálhatja vagy sem a reakciófolyamat két vizsgált lépését. Hasonlóképpen, az S szubsztátum is részt vehet a második lépésben, de ki is maradhat abból.

Ahogy a 2. fejezetben szó volt róla, a kísérleteket bőséges RSH és hidrogén ionkoncentráció mellett hajtottuk végre, mely feltételek célja az volt, hogy az így nyert adatok kezelését egyszerűsítse. Ebben az esetben a reakcióra nagyban leegyszerűsödik, s egy, az (1) egyenlethez hasonló folyamatsorozattá válik.

A reakció folyamatát végig 420 nm-en monitorizáltuk. Ez a hullámhossz megfelel a köztitermék maximális adszorpciójának. Ennek a kinetikai görbének a kétfázisos jellege egyértelműen mutatja a két egymást követő folyamat jelenlétét (a köztitermék felhalmozódása és bomlása). A görbe alakjából arra is következtethetünk, hogy nagyjából hasonló sebességű folyamatokról van szó.



1. ábra

Kísérleti kinetikai görbe 420 nm-en;

$[RSH] = 1,33 \cdot 10^{-3}$ M, $[Cr(VI)]_0 = 6,67 \cdot 10^{-5}$ M, $[H^+] = 3,16 \cdot 10^{-2}$ M, $\mu = 0,5$ M, $T = 293$ K.

Ha alaposan megvizsgáljuk a felvételeket, a folyamat vége felé egy exponenciális viselkedést láthatunk, ami azt sugallja, hogy a második lépés látszólagosan elsőrendű. Ebben az esetben ezt a rendet a köztiterméknek kell tulajdonítani. Ha ezt az elsőrendű reakciót feltételezzük a HCrO_4^- első stádiumában is, az (1) egyenlet két látszólag elsőrendű reakciót ír le, mindkét mértékegysége s^{-1} .

Másrészt, bár 420 nm-en a fő abszorbens anyag a köztitermék, a teljes abszorbanciához a reagens (HCrO_4^-) és kisebb mértékben a végtermék Cr(III) is hozzájárul. Tehát a mért változásokat figyelembe vevő megfelelő matematikai modell a következő egyenlettel írható le (4):

$$A - A_\infty = [R]_0 l \left\{ \varepsilon_R + \frac{k_{\text{kis}2} \varepsilon_P - k_{\text{kis}1} \varepsilon_I}{k_{\text{kis}1} - k_{\text{kis}2}} \right\} e^{-k_{\text{kis}1} t} + [R]_0 l \left\{ \frac{k_{\text{kis}1} (\varepsilon_I - \varepsilon_P)}{k_{\text{kis}1} - k_{\text{kis}2}} \right\} e^{-k_{\text{kis}2} t} \quad (4)$$

ahol A és A_∞ a pillanatnyi és végleges abszorbanciát jelölik, l a kivetta optikai úthossza, ε_R , ε_I , és ε_P az R reagens, I köztitermék és P végtermék moláris abszorpciós képességei. Ez az egyenlet arra is alkalmazható, hogy meghatározzuk a két látszólagos első-rendű sebességi állandót, $k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$.

3.1. A Módszer: Lineáris regresszió a reakció bizonyos stádiumaiban

Említettük már, hogy az egyenlet manipulálásának klasszikus módja a kísérleti görbe bizonyos szakaszainak linearizálása. Ez a módszer általában jól alkalmazható ott, ahol teljesül a $k_{\text{kis}1} > 5 k_{\text{kis}2}$ feltétel [1], mert ebben az esetben a két stádium jól elkülönül egymástól. Ennek ellenére ezt a módszert meglehetősen jó eredménnyel használták olyan sebességi állandóknál is, ahol az arány 2 körül volt [8].

Mindenesetre a (4) egyenletet egyszerűbb formára hozhatjuk akkor, ha csoportosítjuk az állandókat minden exponenciális kifejezés esetén, amint az (5) egyenletben látjuk:

$$A - A_\infty = \gamma_1 e^{-k_{\text{kis}1} t} + \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t} \quad (5)$$

A reakció hosszú idejére az első exponenciális kifejezés eltűnik és csak a második lépés halad tovább. Tehát az egyszerűsített egyenlet (6) érvényesül,

$$A - A_\infty = \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t} \quad (6)$$

és a lineáris logaritmikus formából meghatározható $k_{\text{kis}2}$ és γ_2 (7. egyenlet).

$$\ln(A - A_\infty) = \ln \gamma_2 - k_{\text{kis}2} t \quad (7)$$

A folyamat kezdetén, ahol a köztitermék kialakulása van előtérben, felírható egy másik egyenlet (8. egyenlet):

$$A - A_\infty - \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t} = \gamma_1 e^{-k_{\text{kis}1} t} \quad (8)$$

amely lineáris formában (9. egyenlet) lehetővé teszi γ_1 és $k_{\text{kis}1}$ meghatározását.

$$\ln(A - A_\infty - \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t}) = \ln \gamma_1 - k_{\text{kis}1} t \quad (9)$$

Az adatokat a Microsoft Excel segítségével összesítettük, s ezzel állítottuk össze az egyszerű lineáris regressziókat is. Hosszabb időtávon (a kísérlet több mint 90% után) a viselkedés lineáris volt, R^2 0.9925 és 0.9990 közötti értéket vett fel. A (9) egyenlet ábrázolása ugyancsak lineáris volt ($R^2 \in [0.9911; 0.9999]$) a keverés utáni rövid időn belül. A görbe kezdetén egy-három pontot olykor figyelmen kívül kellett hagyni. Az a tény, hogy ezek a pontok vonalon kívül estek, a keverési hibának tulajdonítható.

3.2. B Módszer: Nemlineáris regresszió

Ez a módszer a két állandó relatív arányaitól függetlenül használható, noha nagyobb arányok esetén jutunk jobb eredményhez.

Az érintetlen kísérleti görbéket egy olyan egyenletnek feleltettük meg, amelyek ugyanabból a kinetikai értelmű matematikai modelltől vezethetők le (4. egyenlet). Ennek érdekében, az (5) egyenletet az alábbi formában írtuk fel, amely megfelel a használt szoftver elvárásainak:

$$Y = F_1 \cdot e^{(-k_{\text{kis}1}(X+X_0))} + F_2 \cdot e^{(-k_{\text{kis}2}(X+X_0))} + Y_0 \quad (10)$$

ahol

$$F_1 = 0.0003335 \left(\varepsilon_R - \frac{\varepsilon_I \cdot k_{kis1}}{k_{kis1} - k_{kis2}} + \frac{\varepsilon_P \cdot k_{kis2}}{k_{kis1} - k_{kis2}} \right) \quad (11),$$

$$F_2 = 0.0003335 \cdot k_{kis1} \left(\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_P}{k_{kis1} - k_{kis2}} \right) \quad (12)$$

és $Y = A$ (abszorbancia), $X = t$ (idő), $0,0003335 = [Cr(VI)]_0 \cdot l$, és k_{kis1} , k_{kis2} , ε_R , ε_I és ε_P a fent megadott paramétereket jelölik.

Két másik paramétert is meghatároztunk, hogy lehetővé tegyük a görbék esetleges elmozdulását a két tengely mentén: X_0 = az adatgyűjtés kezdetén megállapítható időbeni késés, Y_0 = az alapvonal korrekciós tényezője (az Y tengely menti görbe translációja, beleértve A_∞ -t is), amely a kis instabilitást kompenzálja.

Ennek az egyenletnek a segítségével a nemlineáris megfeleltetés kétféle formáját próbáltuk ki.

3.2.1. BI Módszer: Az egyéni görbék ábrázolása.

Erre a célra a TableCurve 2D 5.0 (Systat Software) programot használtuk. A program az egymást követő iterációk elvén működik, vagyis a megadott paramétereket variálja a legmegfelelőbb találat eléréséig. Az ábrázolási folyamat elindításához megadtunk néhány beviteli paraméter értéket és beállítottuk a variációs határokat. Ennek a módját az 1. táblázat rögzíti.

1. táblázat. A (10) egyenlet paramétereinek beviteli értékei és variációs határai a TableCurve program segítségével elkészített kísérleti görbék ábrázolásának folyamatában.

Paraméter	Beviteli érték	Variációs határok
X_0 (s)	1-3	$[-10 \leq t_0 \leq 10]$
ε_R ($M^{-1}cm^{-1}$)	222 - 237	$[220 \leq \varepsilon_R \leq 240]$
ε_I ($M^{-1}cm^{-1}$)	1500 - 2000	≥ 0
k_{kis2} (s^{-1})	k_{kis2} (A Módszer átlaga) $\pm 50\%$	≥ 0
k_{kis1} (s^{-1})	k_{kis1} (A Módszer átlaga) $\pm 50\%$	≥ 0
ε_P ($M^{-1}cm^{-1}$)	16 - 19	$[15 \leq \varepsilon_P \leq 20]$
Y_0	Kb. a kísérleti A_∞	korlátlan

Meg kell említeni, hogy a téves nagyságrendű k_{kis2} és k_{kis1} megadott beviteli értékek különböző eredményekhez vezetnek, a görbe és az adatok között gyenge vagy egyenesen lehetetlen a megfeleltetés, míg abban az esetben, ha a helyes nagyságrendnél maradunk, a némileg eltérő beviteli értékek befolyása a konvergencia értékekre nem számottevő. Így az A Módszer által kapott értékeket felhasználhattuk arra, hogy megbecsüljük a megfelelő beviteli értékeket.

A további szubjektivitás illetve rendszerhibák előidézésének elkerülése végett az alábbi elővigyázatosági intézkedésekre került sor:

- minden egyes ábrázolás után visszaállítottuk a beviteli értékeket;
- ugyanahhoz a kísérleti feltételcsoportozathoz tartozó két görbét soha nem egymás után egyeztetünk;
- a beviteli értékeket véletlenszerűen választottuk ki az A Módszer által nyert értékek középarányosának $\pm 50\%$ -os határán belül.

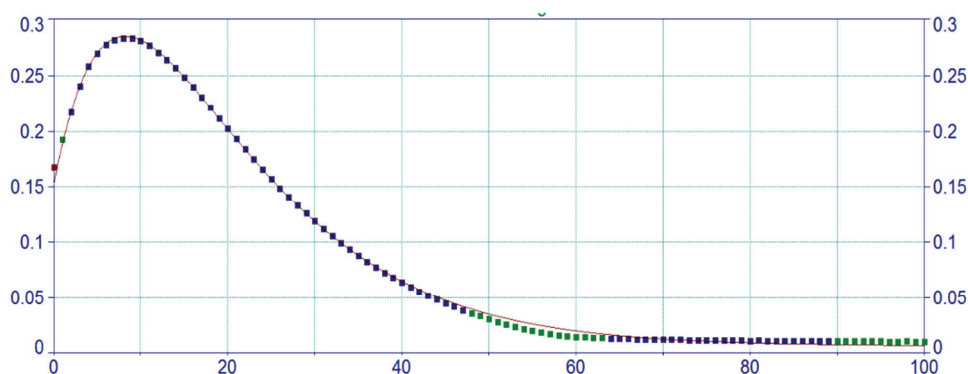
Ezzel szemben néhány jobban ismert paramétert rögzítettünk, vagy kis mozgástartományt állapítottunk meg. Például, az Y_0 beviteli értékét megközelítőleg egyenlőnek vettük a kísérleti értékkel. Ugyanúgy az ε_R és ε_P variációs határait jelentősen leszűkítettük, mert ez elég jól meghatározható a Lambert-Beer törvény segítségével (az ε_R az $A/l = f(c)$ folyamatára lejtéséből, és ε_P számítás révén, a végső kísérleti abszorbanciás értékek átlagolása segítségével).

Az adatok egyeztetése rendjén két tendenciát figyelhettünk meg, melyeket hasonló R^2 jellemez:

1. az egyikben a két látszólagos sebességi állandó egyenlőségre való hajlamosságot mutat, az ε_I szisztematikus növekedése árán is, növekvő RSH vagy H^+ koncentrációknál;
2. a másikban az ε_I kevésbé változik, de a sebességi állandó értékeik egymástól különböző módon alakulnak.

A második, amely körülbelül ugyanahhoz az ε_I értékhez vezet, az a típus, amelynek fizikai jelentősége van, mivelhogy a moláris abszorbancia az anyagtól függ (és nem a koncentrációtól).

A **BI** Módszer egy tipikus példáját a 2. ábra mutatja. A program minden ponthoz színeket rendel a modellnek való megfelelésük függvényében. A reakció időtartamának nagy részén megfigyelhető a megfelelés (kék pontok). Néhány nem megfelelő pont (vörös színű) a görbe kezdetén a keverés során fellépő hibákhoz kapcsolódik, és egybeesik azokkal, amelyeket kizártunk (ugyanilyen alapon) a k_{cis1} **A** Módszerrel való meghatározásának linearizációjából is.

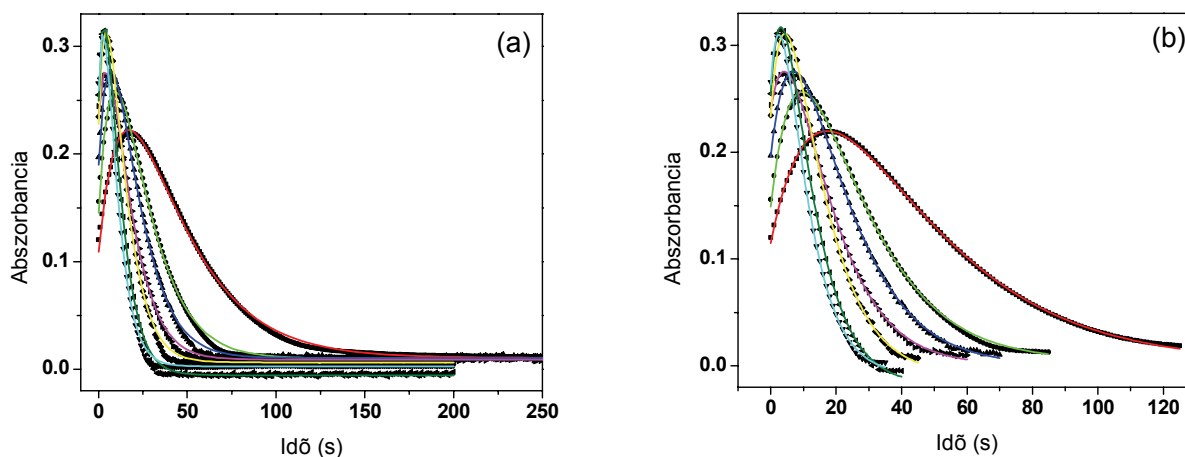


2. ábra

Egy kinetikai görbe ábrázolása a TableCurve program segítségével.

3.2.2. B2 Módszer. Görbecsoportok ábrázolása.

Az Origin 8.0 (Origin Labs) programot használtuk arra, hogy az egyéni görbéket csoportosan ábrázoljuk, anemlineáris legkisebb négyzetek módszere segítségével (Levenberg-Marquardt). Ezekben az ábrázolásokban néhány paraméternek minden görbe esetén ugyanakkorának kell lennie, így általános feltételeket határozzunk meg az ábrázoláshoz. A fizikai jelentőségű eredmények elérése érdekében használtuk azt a megkötést, hogy a köztitermék moláris abszorptivitásának (ϵ_1) azonosnak kell lennie minden görbe esetében. A 3. ábra a kinetikus görbecsoportokat mutatja különböző tiotejsav koncentrációkra. Az ábrából jól kivehető az egymásra tevődés, különösen a reakció vége felé, miután a görbét „kiegyenlítettük” ezen a szakaszon a fölöslegesen leolvasott pontok eltávolításával. Ez egy indokolható művelet, hiszen a reakció befejeződésével ezek többé már nem engedelmesskednek a kinetikai modellnek.



3. ábra

Egy görbecsoport „globális” ábrázolása az Origin 8.0 program segítségével minden mért pont felvételével (a), illetve a görbe hátsó részének elhagyásával (b);
 $T = 293\text{K}$, $\mu = 0.5\text{ M}$, $[H^+] = 0.0316\text{ M}$, $[RSH] = \text{változó}$.

3.3. A három módszer összehasonlítása

A három módszert az eredmények alapján hasonlítottuk össze. A két látszólagos sebességi állandó ($k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$) **A** Módszer szerinti értékeit a 2. táblázat 3. és 4. oszlopa összesíti. Az ennek megfelelő **BI** Módszer szerinti egységes görbeábrázolásból adódó értékeit a táblázat 6. és 7. oszlopa tartalmazza, a **B2** Módszer szerinti csoportos görbeábrázolásból adódó értékeket pedig a 9. és 10. oszlopokban találjuk. A táblázat 5., 8. és 11. oszlopai a sebességi állandók arányát mutatja a két lépésben. A 3. Táblázat 3. és 4. oszlopai a **BI** és **A** Módszerek által nyert értékeket hasonlítják össze, míg ugyanezt a célt szolgálják a **B2** és **BI** Módszerek vonatkozásában az 5. és 6. oszlopok.

2. táblázat. A $k_{\text{kis}2}$ és $k_{\text{kis}1}$ egyéni értékei **A**, **BI** és **B2** Módszerrel számolva, és az eredmények összehasonlítása; $[\text{HCrO}_4^-] = 6,67 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\mu = 0,5 \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$.

Reagens koncentrációja		A Módszer			BI Módszer			B2 Módszer		
$10^3 \cdot [\text{RSH}] \text{ (M)}$	$10^3 \cdot [\text{RSH}] \text{ (M)}$	$k_{\text{kis}1\text{A}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{kis}2\text{A}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\frac{k_{\text{kis}1\text{A}}}{k_{\text{kis}2\text{A}}}$	$k_{\text{kis}1\text{B1}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{kis}2\text{B1}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\frac{k_{\text{kis}1\text{B1}}}{k_{\text{kis}2\text{B1}}}$	$k_{\text{kis}1\text{B2}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{kis}2\text{B2}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\frac{k_{\text{kis}1\text{B2}}}{k_{\text{kis}2\text{B2}}}$
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
1,3	3,12	0,053	0,035	1,51	0,051	0,048	1,05	0,044	0,050	0,88
4,0	3,12	0,16	0,091	1,80	0,130	0,101	1,29	0,105	0,101	1,04
5,3	3,12	0,21	0,117	1,75	0,182	0,129	1,41	0,150	0,112	1,34
6,7	3,12	0,24	0,139	1,76	0,216	0,148	1,46	0,191	0,133	1,44
3,3	3,12	0,135	0,077	1,75	0,119	0,089	1,34	0,091	0,085	1,07
								0,090	0,111	0,81
3,3	7,93	0,25	0,117	2,15	0,195	0,139	1,43	0,138	0,159	0,87
3,3	6,24	0,22	0,107	2,06	0,155	0,131	1,18	0,113	0,160	0,71
3,3	1,97	0,12	0,077	1,56	0,105	0,075	1,28	0,075	0,103	0,73
3,3	0,79	0,09	0,062	1,44	0,077	0,054	1,31	0,057	0,073	0,78
3,3	0,65	0,087	0,062	1,40	0,076	0,054	1,57	0,061	0,066	0,92

Látható, hogy az **A** és **BI** Módszerek eredményei jól megegyeznek, és a hibahatár 20%-nál kisebb (3. táblázat). Az ábrázoláshoz (**BI** Módszer) viszonyítva az **A** Módszer látszólag túlértékeli $k_{\text{kis}1}$ -t és alulbecsüli $k_{\text{kis}2}$ -t, de $k_{\text{kis}2}$ mindig kisebb marad mint $k_{\text{kis}1}$ (2. táblázat, 3-5. oszlopok). Egy reakció mechanizmusában a legalacsonyabb sebességi állandóval rendelkező lépés az, amely a reakció rendjét meghatározza. A $k_{\text{kis}2}$ mindkét értékcsoportjával tehát ugyanahhoz a kinetikai értelmezéshez jutunk.

A **BI** Módszernek van néhány előnye, amelynél fogva jobban megbízható is:

- lazábbá teszi a $k_{\text{kis}1} > 5 k_{\text{kis}2}$ feltételt, s így bizonyos mértékig elkerülhetővé válik a szubjektív döntés, amely fennállhat azon konverziós intervallumok megállapításakor, ahol az **A** Módszer alapján a linearitást vizsgáljuk;
- noha az **A** Módszer esetében nem vizsgáljuk azt, hogy $k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$ értékek kielégítik-e a γ_1 and γ_2 paramétereket, az ábrázolás rendjén implicite ez történik;
- a módszer „önmagát igazolja”, ahogy az a 4. táblázatból is kiolvasható:
 - ismételten hasonló értékekhez vezet e_1 esetében; $1921 \pm 15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ átlagot számoltunk minden egyedi értékre (4. táblázat 3. oszlop).
 - az X_0 paraméter számolt értékei (amelyet ellenőrző eszköz gyanánt vezettünk be) jól megegyeznek a kísérleti értékekkel.

3. táblázat. A különböző módszerek révén nyert k_{kis1} és k_{kis2} értékek aránya; feltételek a 2. táblázatnak megfelelően.

Reagens koncentráció		B1 és A Módszerek összehasonlítása		B2 és B1 Módszerek összehasonlítása	
$10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M)	$10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M)	$\frac{k_{\text{kis1B1}}}{k_{\text{kis1A}}}$	$\frac{k_{\text{kis2B1}}}{k_{\text{kis2A}}}$	$\frac{k_{\text{kis1B2}}}{k_{\text{kis1B1}}}$	$\frac{k_{\text{kis2B2}}}{k_{\text{kis2B1}}}$
1,	2,	3,	4,	5,	6,
1,3	3,12	0,96	1,37	0,86	1,04
4,0	3,12	0,81	1,11	0,81	1,00
5,3	3,12	0,87	1,10	0,82	0,87
6,7	3,12	0,90	1,06	0,88	0,90
3,3	3,12	0,88	1,16	0,76	0,96
				0,76	1,25
3,3	7,93	0,78	1,17	0,71	1,14
3,3	6,24	0,70	1,22	0,73	1,22
3,3	1,97	0,88	1,06	0,71	1,37
3,3	0,79	0,86	0,95	0,74	1,35
3,3	0,65	0,87	0,78	0,80	1,22

A **B2** Módszer eredményei ugyancsak elég jól megegyeznek a **B1** Módszer értékeivel (3. táblázat 5-6. oszlopai). Azonban a görbecsoportok egyeztetése révén (**B2** Módszer) a k_{kis1} tovább csökken, miközben k_{kis2} tovább nő egészen addig a pontig, hogy a k_{kis1} -nek gyakran kisebb értéket tulajdonítanak, mint k_{kis2} -nek. Noha az eredmények egyébként hasonlóknak tűnnek, ez a tény az eredmények kinetikai értelmezésében néhány jelentős eltéréshez vezetne. Azt jelentené ugyanis, hogy a folyamat sebességmeghatározó lépése a koncentrációval változik mind a tiotejsav, mind pedig a hidrogén ion esetében, ami viszont kérdéses. A két görbecsoport egyeztetésénél ezen az úton nyert ϵ_1 értékei 2041 ± 98 , illetve 2356 ± 89 , azaz kb. 6% és 22%-kal nagyobbak, mint a **B1** Módszerrel nyert értékek, és ugyanakkor egymáshoz viszonyítva sem olyan jól egyeznek. Továbbá a $3,3 \cdot 10^{-3}$ M RSH-nál és a $3,12 \cdot 10^{-3}$ M H^+ -nál nyert görbe mindkét görbecsoportban jelen volt. A különbség k_{kis1} esetében elenyésző volt, de k_{kis2} esetében számottevő. Még ennél is fontosabb, hogy a két állandó relatív arányát alapul véve, az a lépés, amelyet sebességmeghatározónak tekintünk, a vonatkozó csoportok szerint különbözne.

S valóban tudjuk azt, hogy egy globális feltétel ráerőltetése az egyeztetésre könnyen egy kívülálló érték megjelenéséhez vezethet. Ennek értelmében ez a módszer kevésbé megbízható.

4. táblázat. A **B1** Módszer által nyert más paraméterek (3-6 oszlopok) és az X_0 paraméter kísérleti értékei (7. Oszlop); feltételek azonosak a 2. táblázatnál említettekkel.

$10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M)	$10^2 \cdot [\text{H}^+]$ (M)	Egyeztetett paraméterek				Kísérleti
		ϵ_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ϵ_p ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	X_0 (s)	Y_0	X_0 ($t_{\text{késés}}$) (s)
1,	2,	3,	4,	5,	6,	7,
1,3	3,12	1908	17,5	3,07	0,001	3
4,0	3,12	1870	18,2	3,5	0,008	3
5,3	3,12	2014	17,4	1,9	0,006	2
6,7	3,12	1998	18	2	-0,003	2

$10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M)	$10^2 \cdot [\text{H}^+]$ (M)	Egyeztetett paraméterek				Kísérleti
		ϵ_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ϵ_p ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	X_0 (s)	Y_0	X_0 ($t_{\text{késés}}$) (s)
3,3	3,12	1911	17,9	1,9	0,047	2
3,3	7,93	1907	18,1	2	0,006	2
3,3	6,24	1890	17,2	2,1	0,004	3
3,3	1,97	1912	16,3	2	0,007	2
3,3	0,79	1894	19,8	2,2	0,029	2
3,3	0,65	1906	17,6	2	0,009	2

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A nyers adatok lineáris elemzése viszonylag jó eredménnyel alkalmazható olyan esetekben is, amikor a két meghatározandó sebességi állandó egymáshoz közeli értékekkel bír. Mindez azzal a feltétellel érhető el, ha különösen odafigyelünk arra, hogy kiválasszuk azokat az intervallumokat, amelyekre a szekvenciális linearizációt alkalmazzuk. Ez az egyetlen alkalmazható módszer, ha az a célunk, hogy néhány irányadó értékhez jussunk.

Noha ez a módszer elegendő akkor, ha a sebességi állandók nagyságrendekkel eltérnek egymástól, a lineáris elemzést ellenőrizni kell nemlineáris elemzés segítségével abban az esetben, ha a sebességi állandók értéke közel áll egymáshoz. Ennek egyik oka az, hogy ez a módszer nem vizsgálja, hogy az így nyert értékek igazolják-e a γ_1 és γ_2 paramétereket, a másik pedig az, hogy a $k_{\text{kis}2}$ hibái közvetlenül befolyásolják-e a $k_{\text{kis}1}$ meghatározását.

A nemlineáris elemzés során impliciten elemeztük a γ_1 és γ_2 közötti megfelelést. Ugyanakkor a $k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$ értékek egymástól függenek. Ez pedig azt jelenti, hogy a $k_{\text{kis}1}$ értékei általában megbízhatóbbak lesznek.

A nemlineáris elemzésre nézve a korábbi lineáris vizsgálat ugyancsak hasznosnak bizonyul abban a tekintetben, hogy a vizsgálandó sebességi állandókhöz így kap néhány kezdeti becsült értéket, amelyeket az egyeztetési folyamat elkezdésekor beviteli értékeként lehet használni.

A görbecsoportok együttes egyeztetése jó módszer ugyan arra, hogy az eredményeket ellenőrizzük, de valószínűleg kevésbé megfelelő ott, ahol a paraméterek tulajdonképpen értékeit kell meghatározni. Az egyik görbe hibája ugyanis minden más eredményt befolyásol.

Általában elmondhatjuk, hogy hasonló értékű sebességi állandók esetében megbízható adatok elnyerésére a legjobb megoldás a kísérleti görbék egyéni egyeztetés módszere amelyet az előzetes lineáris vizsgálat eredményeinek a finomítására használhatunk fel.

Noha a sebességi állandók értékei esetenként nagyobb vagy kisebb mértékben különböznek, a kinetikus értelmezés hasonló következtetésre vezet. Az itt tanulmányozott folyamat egészének a jobb megértése érdekében az a legcélszerűbb, ha használjuk mind a lineáris, mind a nemlineáris megközelítést, és az eredményeket összehasonlítjuk és kombináljuk.

REFERENCIÁK

- [1.] T. Carrington, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1982, **14**, 517.
- [2.] J. D. Ramsey, L. Xia, M. W. Kendig, R. L. McCreery, *Corr. Sci.*, 2001, **43**, 1557.
- [3.] N. E. Brasch, D. A. Buckingham, A. B. Evans, C. R. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7969.
- [4.] D. Sabou, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 2014, **59(4)**, in press.
- [5.] J. K. Beattie, G. P. Haight, In: J. O. Edwards (Ed.), *Prog. Inorg. Chem.*: Inorg. React. Mech. **Vol. 17**, Part II (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA., 1972, (reed. 2007), 93.
- [6.] M. Mitewa, P. Bontchev, *Coord Chem. Rev.*, 1985, **61**, 241.
- [7.] I. Bâldea, D.-M. Sabou, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 2001, **46(1-2)**, 17.
- [8.] A. Rustoiu - Csavdári, I. Bâldea, D. Pasere: *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 1998, **43(1-2)**, 31.

Gázolaj és biodízel tüzelőanyagok Diesel-motorban történő égési folyamatának szimulációja az AVL FIRE CFD szoftver segítségével

Combustion Simulation of Diesel Fuel and Biofuel by the Help of AVL FIRE CFD software

Simularea proceselor de ardere ale motorinei și biodieselului într-un motor Diesel cu ajutorul software-ului AVL FIRE CFD

SZABADOS György, tudományos munkatárs¹
LOVAS Máté, MSC gépészmérnök hallgató²

¹KTI Közlekedéstudományi Intézet Nonprofit Kft.,
1119 Budapest, Than Károly utca 3-5., www.kti.hu
²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
1111 Budapest, Műegyetem Rkp. 3., www.bme.hu

ABSTRACT

The purpose of the work that is presented in this article, was the numerical model of an internal combustion engine and the simulation of its combustion processes with a conventional diesel fuel and biofuels. The model was built and the simulations were performed in AVL's multi-purpose thermo-fluid CFD software package. To validate our numerical model, measurements were carried out on an engine, type of RÁBA D10 UTSSL 190 type, EURO II diesel engine. The measurements and the simulations were carried out on 3 operating point. Diesel fuel according to the standard no. MSZ EN 590 as a reference, and it was compared with the standardized biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters (FAME)). The results of the simulations were satisfactory, further it is planned to investigate the characteristics' of a non-standard biofuel.

ÖSSZEFOGLALÓ

A következő cikkben bemutatott munkánk célja az volt, hogy elkészítsük egy belsőégésű motor numerikus modelljét, és égés szimulációt hajtsunk végre hagyományos gázolaj és biodízel tüzelőanyagok égésére vonatkozóan. Az AVL multi-purpose thermo-fluid CFD szoftverének segítségével alakítottuk ki a modellt, és hajtottunk végre égés szimulációt. A szimuláció validálása, valóságos motoron történt mérések végrehajtásával történt. A mérésekhez felhasznált motor egy RÁBA D10 UTSSL 190 EURO II Diesel-motor. A mérésekhez felhasznált gázolaj megfelel a gázolajra vonatkozó érvényes MSZ EN 590-es szabványnak. A felhasznált biodízel megfelel a biodízel tüzelőanyagokra vonatkozó MSZ EN 14214 szabványnak. Az összehasonlítások eredményei kielégítőek. A következő cél a modell pontosítása, és ezután a szimuláció végrehajtása nem szabványosított biodízel tüzelőanyaggal

Kulcsszavak: numerikus szimuláció, biotüzelőanyag, égési folyamat, CFD

1. BEVEZETÉS

A numerikus szimuláció lehetővé teszi számunkra, hogy csökkentjük az időt, költséget, ami felmerül egy kutatás-fejlesztési projekt során. Jelen munkánk célja az volt, hogy létrehozzunk egy működő numerikus modellt, amely képes működni több típusú tüzelőanyaggal (hagyományos fosszilis gázolaj és biodízel). Szükséges továbbá a kapott szimulációs eredmények mérési eredmények általi validálása. A jelen vizsgálatok az égési folyamat paraméterei közül a hengerben lévő nyomásra és a hőfelszabadulásra vonatkoznak.

Számos kutatást végrehajtottak már ezen a területen. Az égési folyamatok CFD modellezése (Computational Fluid Dynamics = komputációs folyadék dinamika vagy numerikus áramlástan) jelentős

mennyiségű számítási igénnyel hajtható végre. Csökkentett kémiai kinetikai mechanizmusokkal a számítógépes CFD szimuláció elvégzésének ideje tovább redukálható.

A csökkentett kinetikai modell alkalmas arra, hogy megfelelő eredményeket szolgáltatson a nyomás és a hőfelszabadulás tekintetében [7]. Egy csökkentett mechanizmus több tíz molekulát, és több száz reakciót használ az égési folyamat modellezésére [12]. Korábbi tanulmányok a témában [8, 10, 13] vizsgálták a befeccskendezési folyamatot, azon belül a sugárképződést, reakciókat a sugárban, az égést, és a dugattyú-égéstér alakjának hatását az égési folyamatra többek között megújuló tüzelőanyaggal. Annak érdekében, hogy megbízható modellel tudjunk dolgozni, szükséges azt validálni különböző üzemi állapotokban (különböző terhelés-fordulatszám állapotok) [1]. A végső célunk az, hogy kiegészítsük a vizsgált eredményeket, olyan formában és részletességgel, mint ahogyan az különböző publikációkban pl. a [9]-ben megtalálhatók. A megújuló tüzelőanyagok alkalmazása megváltoztatja a motor égési folyamatát és ebből kifolyólag emissziós jellemzőit is [5].

2. TÜZELŐANYAGOK ÉS A VIZSGÁLATI ELJÁRÁS

A gázolaj egy tradicionális energiaforrása a kompresszió gyújtású motoroknak. Diesel-motorok használata közúti tehergépjárművekben, autóbuszokban és egyéb gépekben (pl. nem közúti mobil gépekben, pl. kotrógép, földgalyu) majdnem egyeduralgó, ez a jobb hatásfokának, és nagyobb fajlagos teljesítményének köszönhető a szikragyújtású motorhoz képest.

Az utóbbi időben még nagyobb elterjedését lehet megfigyelni a személygépjárművekben, a gyorsan fejlődő technológiáknak köszönhetően [2, 11]. Összehasonlítva vizsgálatainkhoz az MSZ EN 590 szabvány aktuális változatának megfelelő gázolajat használtunk referencia tüzelőanyagként, amelyet egy tüzelőanyag töltőállomásról szereztünk be.

A Diesel-motorok hajtására – a hagyományos gázolaj mellett – a különböző biomassa alapú tüzelőanyagok is használhatók.

Ezek között vannak a leggyakrabban használt zsírsav-metil-észterek (biodízel), amelyet különböző alapanyagokból készítenek, valamint olyan tüzelőanyagok, amelyek oxigént tartalmaznak (pl. dimetil-éter); A következő generációs biodízelek (például n- és i-parrafinok elegye, növényi olajok trigliceridjeiből előállítva); szintetikus gázolajok (szintetikus n- és i-parrafinok elegye pl. Fischer-Tropsch gázolaj) és szénhidrátokból előállított bioparrafinok [6]. A vizsgálatokhoz a vonatkozó szabványnak (MSZ EN 14214) megfelelő biodízelt használtuk fel, amelyet ma Európában keverő komponensként alkalmaznak a gázolajhoz, illetve használnak alkohol bekeverése esetén [5].

A vizsgálatokhoz a motor fordulatszám-terhelés tartományán három motorüzemi pontot választottunk ki, amelyek a következők:

- 1300 ford./perc; 50% terhelés,
- 1900 ford./perc; 25% terhelés,
- 1900 ford./perc; 75% terhelés

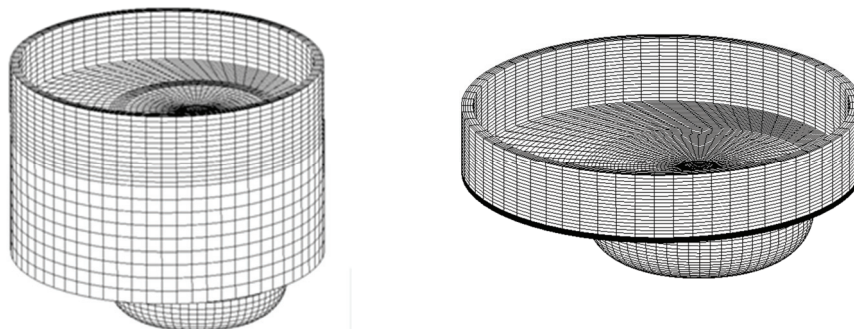
A fenti három pontot a részecske kibocsátással kapcsolatban választottuk ki. Feltételezhetően ebben a három pontban, a motor által kibocsátott részecske mennyisége jelentősen különbözik. (Hogy csak három pontot választottunk ki, annak az az oka, hogy 30-50 perces üzemi idők tartoztak egy mérési ponthoz. Ez jelentős mennyiségű tüzelőanyag mennyiséget követel, másrészt emiatt olyan pontot kellett választani, amely mellett elkerülhetők a mérőrendszer károsításai.)

3. A NUMERIKUS MODELL BEMUTATÁSA

3.1. Geometria

Az AVL FIRE modul csomag része az ún. Engine Simulation Environment (ESE-Diesel), amelyet használtunk a geometria kialakításához, és az égéstér hálózásához. A szimuláció számítógépes igényének csökkentése érdekében a 3D-s modell egyszerűsített, egy kevésbé részletes változatát dolgoztuk ki. A kompenzációs térfogat segítségével a modell kompresszió viszonya megfelel a motor kompresszió viszonyának (1. ábra). Kompenzációs térfogat azért szükséges, mert különbségek vannak a modellezett égéstér és a valódi között, és ennek segítségével be lehet állítani az eredeti kompresszió viszonyt. A változó átlagos cellaméret és a dinamikus háló réteg lehetőségekkel végre lehetett hajtani egy finomabb hálózást az égési tartományban, és egy durvább hálózást a szívó és kipufogó ütemben. A legkisebb felbontású (1,2 mm átlagos cella méretű) hálót alkalmaztunk $\pm 32^\circ$ tartományban a felső holtponthoz (FHP-hoz) képest, és a maradék szögterületben

egy durvább (2,5 mm átlagos cellaméret) állítottunk be. A motor elsődleges geometriai jellemzőit az 1. táblázatban foglaltuk össze.



1. ábra
Az égéstér és a kompenzációs tér 3D hálózása

1. táblázat A vizsgált és szimulált motor legfontosabb paramétereit

Henger elrendezés	soros
Hengerek száma	6
Furat átmérő [mm]	120,5
Kompresszió viszony [-]	15,2
Forgattyú sugár [mm]	75
Hajtórúd átmérő [mm]	275
Dugattyú csapszeg eltolás [mm]	1

3.2. A numerikus modell

A szimulációt az Extended Coherent Flame Model – 3 Zones (ECFM-3Z) modellel végeztük, amelyet diesel égés szimulációjára fejlesztettek. Ez az égési modell a láng felület sűrűség transzport egyenleten, és egy keveredési modellen alapul, és amely inhomogén turbulens előkevert, és diffúziós égéseket is tud kezelni. A modell az ECFM égési modellre építve egy továbbfejlesztett változat az égés három-dimenziós modellezésével kiegészítve [3].

A szimuláció feltételezi az összenyomható –kompresszibilis – áramlást, ezért a nyomásokat az állapot-egyenletekből határoztuk meg, felhasználva a sűrűség (folytonossági egyenlet) és a hőmérséklet (energia egyenlet) változásait.

A hőfelszabadulást szintén az alap megmaradási törvények segítségével számítottuk ki. A Reynolds Transzport tétel szerint a megmaradási törvény differenciál egyenletének általános formáját a (egy Φ intenzitás viszony esetén) a következőképpen lehet felírni:

$$\frac{d(\hat{\rho} \cdot \hat{\Phi})}{dt} + \frac{d(\hat{\rho} \cdot \hat{\Phi} \cdot [\hat{U}_j - \hat{U}_{bj}])}{dx_j} = \frac{d\hat{\gamma}_A}{dx_j} + \hat{\gamma}_m \cdot \hat{\rho} \quad (1)$$

ahol: $\hat{\Phi}$ a megfelelőségi viszony (per egységnyi tömeg); $\hat{\rho}$ a közeg sűrűsége, $\hat{\gamma}_A$, $\hat{\Phi}$ lokális diffúziós tényezője a kontroll peremen per egységnyi idő, $\hat{\gamma}_m$, $\hat{\Phi}$ forrása vagy nyelője egységnyi tömeg és egységnyi idő esetén, \hat{U}_{bj} a kontroll térfogat mozgó peremének lokális sebessége.

Az ECFM-3Z modell a k- ζ -f turbulencia modellt használja, amely a Durbini elliptikus relaxációs elven nyugvó örvény-viszkozitás modell egy fajtája. Ez a modell jobb numerikus stabilitást biztosít, amiatt, hogy a transzport egyenletet a sebesség fok arányra $\zeta = \frac{\bar{v}^2}{k}$ alapján oldjuk meg a sebesség fok helyett \bar{v}^2 [4]. A modell egyenletei a következők:

$$v_t = C_\mu \zeta \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \rho(P_k - \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (3)$$

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \rho \frac{C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \varepsilon}{T} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad (4)$$

$$\rho \frac{D\zeta}{Dt} = \rho f - \rho \frac{\zeta}{k} P_k + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\zeta} \right) \frac{\partial \zeta}{\partial x_j} \right] \quad (5)$$

$$f - L^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_j^2} = \left(C_1 + C_2 \frac{P_k}{\zeta} \right) + \left(\frac{2/3 - \zeta}{T} \right) \quad (6)$$

$$T = \max \left(\min \left(\frac{k}{\varepsilon}, \frac{a}{\sqrt{6} C_{\mu}^{1/4} |\zeta|} \right), C_T \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/2} \right) \quad (7)$$

$$L = C_L \max \left(\min \left(\frac{k^{2/3}}{\varepsilon}, C_\eta \frac{v^{3/4}}{\varepsilon^{1/4}} \right) \right) \quad (8)$$

$$C_{\varepsilon 1}^* = C_{\varepsilon 1} (1 + 0.045 \sqrt{1/\zeta}) \quad (9)$$

3.3. Kezdeti feltételek

A szimulációt ugyanazokra a motorüzemi pontokra oldottuk meg, amelyre a méréseket is elvégeztük. Mindhárom szimuláció kezdeti feltételeit a 2. táblázat foglalja össze. A két tüzelőanyag (gázolaj és biodízel) a programban egyszerűen kiválasztható.

2. táblázat A szimulációk kezdeti feltételei

Kezdeti feltételek	Üzemi pont					
	1300 l/perc; 50%		1900 l/perc; 25%		1900 l/perc; 75%	
	Gázolaj	Biodízel	Gázolaj	Biodízel	Gázolaj	Biodízel
Dózis [mg]	60,3	68,3	37,6	42,6	84,8	96,6
Turbó nyomás [bar (a)]	1,15	1,15	1,13	1,13	1,59	1,58
Befecskendezés kezdeti / végpont (FHP-hoz viszonyítva) [fok]	-9 / 6	-5 / 9,5	-9 / 4	-9 / 5	-9 / 13	-8 / 17
Turbulens kinetikai energia [m ² /s ²]	10	10	10	10	10	10
Turbulencia fok [m]	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Turbulencia disszipációja [m ² /s ³]	1732,05	1732,05	1732,05	1732,05	1732,05	1732,05

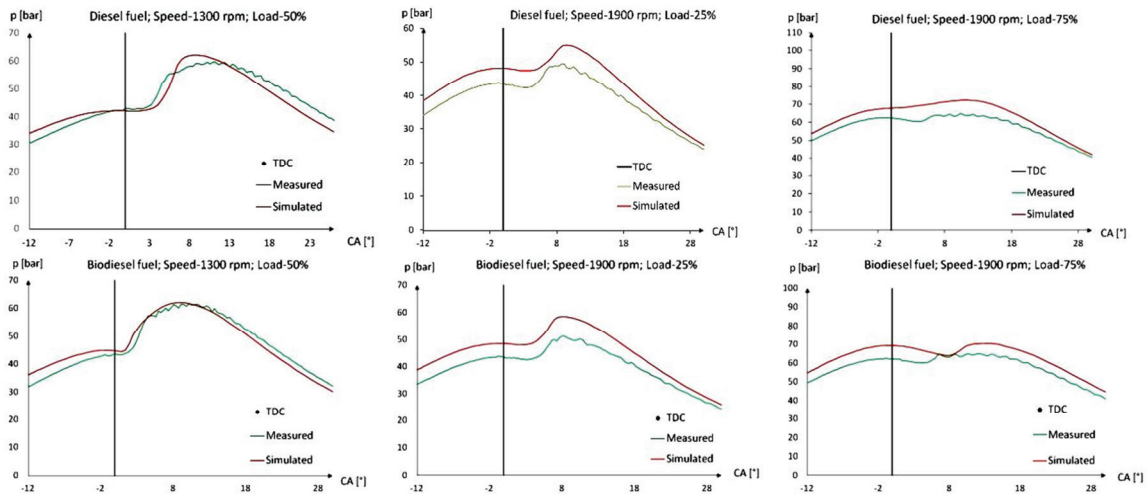
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A számítógépes szimuláció eredményeinek validálása a mérési eredményekkel történt, azonban a szimuláció elvégezhetőségéhez a kezdeti feltételek adatait a mérésből kellett venni. Ilyen kezdeti feltételek voltak pl. a befecskendezés paraméterei, pl. kezdet, tartam, befecskendezési profil, befecskendezett mennyiség.

4.1. Hengernyomás

A legfontosabb vizsgált paraméter a hengernyomás lefutás az égés alatt. Az eredményeket a 2. ábrán lehet látni. Ezek az első, nyers, nem pontosított adatok. A szimulált eredményeket a modell ellenőrzése céljából a mérési eredmények segítségével lehet ellenőrizni. Ezért összehasonlítottuk a nyomás profiljait, a csúcshengernyomásokat, és a nyomások időbeli eltolódásait. Az eredmények azt mutatják, hogy a modellt tovább kell finomítani, pontosítani. Az első motorüzemi pont tekintetében (1300 l/perc és 50% terhelés) a görbék együtt futnak, a különbségek kisebbek, mint 5%. Azonban a harmadik üzemi pontban végzett összehasonlítás eredményei alapján a modellt (1900 l/perc és 75% terhelés) fejleszteni kell.

A kompresszió folyamatban a nyomás-görbék között elég nagy a főtengelyszög szerinti eltolódás, amely lehet a nem eléggé finom hálózásnak a következménye, vagy annak a következménye, hogy a blow-by jelenséget a szimuláció során nem vettük figyelembe. Továbbá más paramétereket is finomhangolni kell.

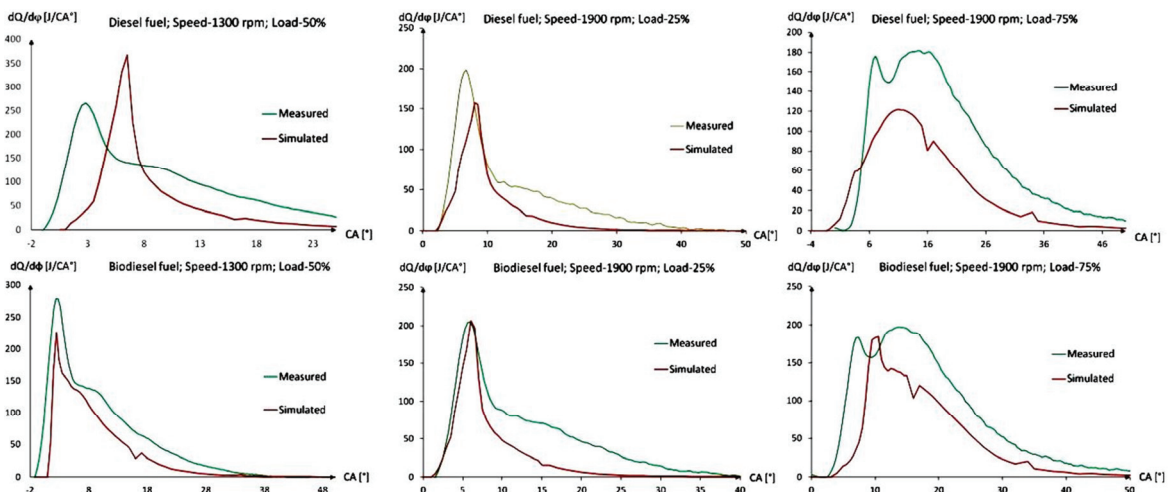


2. ábra

Hengernyomás lefutások a gázolajüzem esetében (első sor) és a biodízel esetében (második sor)

4.2. Hőfelszabadulás

A második vizsgált paraméter a hőfelszabadulás sebessége volt az égési folyamat alatt. Az eredményeket a 3. ábrán lehet látni. Az első mérési pont esetében (1300 l/perc és 50% terhelés) a gázolajra vonatkozóan meglehetősen nagy különbségek vannak a csúcserőben, fázisban, stb. Az 1900 l/perc és 25% terhelés eredményei ennél kedvezőbbek. Azonban gázolaj esetében tovább kell javítani a modellt. Az utolsó eredmények, amelyek a harmadik vizsgált ponthoz tartoznak (1900 l/perc és 75% terhelés) szintén korrekcióra szorulnak. Továbbá megállapítható, hogy meglehetősen nagy különbségek vannak mindkét tüzelőanyag esetében.



3. ábra

Hőfelszabadulási ráta gázolaj esetében (első sor) és a biodízel esetében (második sor)

5. KÖVETKEZTETÉS

Gyakorlati vizsgálatokat végeztünk egy kísérleti motoron, gázolajjal és biodízel tüzelőanyagokkal. Elkészítettünk egy működő numerikus modellt azzal a céllal, hogy az égést szimulálni lehessen. Mindkét tüzelőanyag esetében a hengernyomás és a hőfelszabadulás, mint a két legfontosabb, az égést jellemző paramétereket modelleztük és mértük a szimuláció validálása céljából. A szimuláció mindkét tüzelőanyag esetében és minden üzemi pontban működik, azonban az eredmények azt mutatják, hogy a modellt tovább kell finomítani, pontosítani. A legtöbb pontban a különbségek nagyobbak, mint a kívánt 5%. Nagy kihívást jelent, de szükséges elvégezni a modell pontosságának javítását. Ha a modell megfelelő pontosságú, akkor a célunk az emisszió értékek összehasonlítása, és a szimuláció elvégzése egy további nem szabványosított biodízel tüzelőanyaggal.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozunk Dr. BEREZKY Ákosnak és LUKÁCS Kristófnak (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Energetikai Gépek és Rendszerek Tanszék) a munka lehetővé tételéért, és az abban nyújtott segítségükért.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Abbe, C. V. N., Nzengwa, R., Danwe, R., Ayissi, Z. M., & Obonou, M. A study on the 0D phenomenological model for diesel engine simulation: Application to combustion of Neem methyl ester biodiesel. 2015; *Energy Conversion and Management*, 89, 568-576.
- [2] ACEA-European Automobile Manufacturer's Association. Diesel Penetration 2014;
- [3] AVL: AVL FIRE[®] VERSION 2011. Combustion and Emission module. Edition 10/2011.
- [4] AVL: AVL FIRE[®] VERSION 2011. Main Program module. Edition 10/2011.
- [5] Barabas, I., Todoruț, A., & Băldean, D. (2010). Performance and emission characteristics of an CI engine fueled with diesel–biodiesel–bioethanol blends. *Fuel*, 89(12), 3827-3832.
- [6] Hancsók, J., Krár, M., Baladincz, J., Vuk, T.,. Bio origin components of diesel fuels – Fatty-Acid-Methyl-Esters. *Magyar Kémikusok Lapja* 2006; 61(7), pp 228-235
- [7] Ismail, H. M., Ng, H. K., Gan, S., Lucchini, T., & Onorati, A. Development of a reduced biodiesel combustion kinetics mechanism for CFD modelling of a light-duty diesel engine 2013; *Fuel*, 106, 388-400.
- [8] Lee, Y., & Huh, K. Y. Numerical study on spray and combustion characteristics of diesel and soy-based biodiesel in a CI engine 2013; *Fuel*, 113, 537-545.
- [9] Lešnik, L., Iljaž, J., Hribernik, A., & Kegl, B. Numerical and experimental study of combustion, performance and emission characteristics of a heavy-duty DI diesel engine running on diesel, biodiesel and their blends 2014; *Energy Conversion and Management*, 81, 534-546.
- [10] Li, J., Yang, W. M., An, H., Maghbouli, A., & Chou, S. K. Effects of piston bowl geometry on combustion and emission characteristics of biodiesel fueled diesel engines 2014; *Fuel*, 120, 66-73.
- [11] MOL: "Diesel Product Brochure 2011-1 - MOL diesels"
- [12] Ng, H. K., Gan, S., Ng, J. H., & Pang, K. M. Simulation of biodiesel combustion in a light-duty diesel engine using integrated compact biodiesel–diesel reaction mechanism 2013; *Applied Energy*, 102, 1275-1287.
- [13] Yasin, M. M., Cant, R. S., Chong, C. T., & Hochgreb, S. Discrete multicomponent model for biodiesel spray combustion simulation 2014; *Fuel*, 126, 44-54.

Kéttengelyű georácsok

Biaxial Geogrids

Geogrids biaxiale

ing. URSU Ivett¹, ing. NAGY Andor¹, Prof. dr. ing. KÖLLŐ Gábor¹, ing. GRIGERCSEK István²

¹Kolozsvári Műszaki Egyetem, Építőmérnöki kar,
Constantin Daicoviciu utca 15, Kolozsvár 400020,
email: ursuivett@gmail.com, andor.nagy@yahoo.com, kollo_g@yahoo.com
²CNCFR Brassó, 13 Decembrie út 20, Brassó 500173, tel: 0268-418-777

ABSTRACT

The easiest way for designing earth structures is modeling through numerical calculation programs, which uses predefined mathematical equations and boundary conditions for approximating deformations, strains and interactions. In most of the cases numerical modeling is sufficient for drawing long-term conclusions on earth structure behavior, but there are special situations which requires physical modeling in order to verify the results of virtual modeling. A cavern forming in a road embankment represents such a situation. Combining the scale model deformations with the ones from the modeling program shows how suited the applied mathematical model was, while results from the numerical calculation display the behavior of the granular structure, which is impossible to measure on the scale model.

ABSTRACT

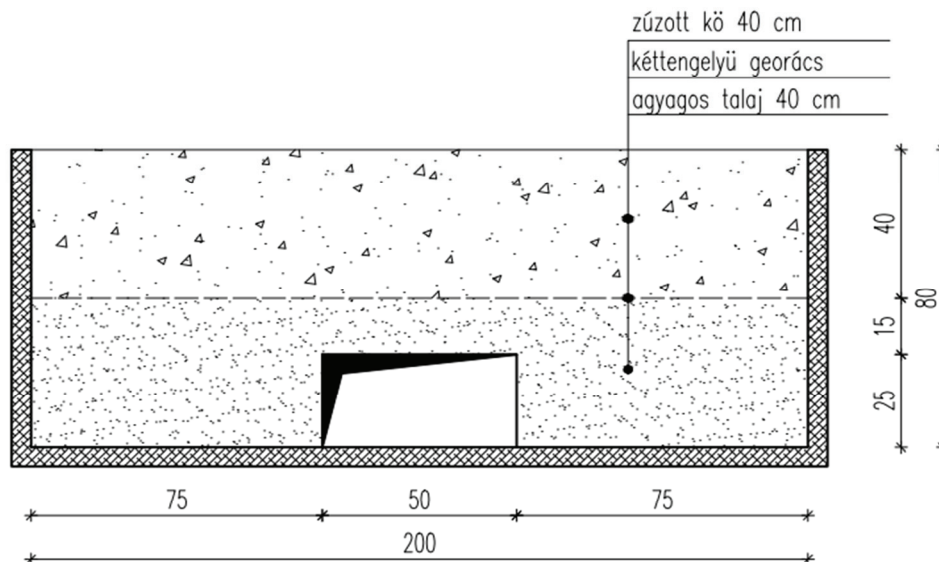
A számítógépes programok használatával leegyszerűsödött a földművek tervezése. Ezek a programok, amelyek matematikai egyenletek és peremfeltételek segítségével működnek, képesek meghatározni a földmű alakváltozását, a feszültségeket és a függőleges elmozdulást. A legtöbb esetben hosszú távú következtetéseket vonhatunk le a „virtuális” modellek tanulmányozásából, de különleges esetekben elengedhetetlen a programok által szolgáltatott eredmények ellenőrzése „valós” modelleken, melyek a lehető legvalóságghűbben tükrözik az esettanulmányt. A következő tanulmány is ilyen különleges esetet mutat be: egy olyan georácsokkal erősített földművet tanulmányozunk, melynek szerkezetében rés keletkezett. A „valós” és „virtuális” modellek értékeken alapuló összehasonlítása megmutatja a választott matematikai modell helyénvalóságát, talajszerkezetben található részecskék viselkedését, melyeket a „valós” modellen lehetetlen megvizsgálni.

Kulcsszavak: kéttengelyű georácsok, függőleges nyomófeszültség, törési kritérium, végeselemes módszer

1. BEVEZETÉS

Az alépítmény teherbírásának javítása (a terhelés növelése érdekében), a fenntartási munkák, vagy a felszíni/felszín alatti vizek kedvezőtlen hatásának következményei lehetnek a földmű szerkezetében keletkező rések. Ezen probléma megoldására használhatunk új anyagokat, melyek hatékonyan növelik a földmű teherbírását.

A földmű méretezése és a rézsű állékonyságának vizsgálata a talaj nyírószilárdságának függvényében történik. Ebben a tanulmányban egy kétrétegű alépítményt vizsgáltunk, amelyben az alsó réteg 40 cm vastagságú agyagos talaj, a felső réteg pedig 40 cm vastagságú zúzott kő (0-63 mm szemcseátmérővel). A két réteg közé kéttengelyű georácsot helyeztünk. A georácsok az ún. behatárolási effektus, a feltöltő anyag és a rácsnyílások közötti alakl záras behatároló hatása folytán korlátozzák a földműben az alakváltozást. A nyitott rács szerkezet miatt alakl záras kapcsolat jön létre a durvaszemcséjű töltőanyaggal, illetve a nyitott rács jól együttműködik a talajjal. Az alakl záras kapcsolat növeli a nyírási ellenállást a sima vagy strukturált felületű szalagokhoz képest.



1. ábra
A tanulmányozott alépitmény

A fenti alépitményt a GFAS szoftver segítségével tanulmányoztuk, mely végeeselemes módszeren (VEM) alapszik. Az agyagos talajt tekintve a Von Mises törési kritériummal lehet jellemezni, míg a zúzott kő esetében a Mohr-Coulomb kritérium használható. Mivel mindkét talajtípus nedves állapotban volt a „valós” modellen végzett kísérletek alkalmával, ezért a VEM módszeren alapuló programban a Von Mises törési kritériumot használtuk mindkét esetben.

2. A „VIRTUÁLIS” MODELL

A GFAS programban meghatározzuk a tanulmányozott alépitmény geotechnikai tulajdonságait, a körvonalala által meghatározott pontok koordinátáit, a két talajréteg fizikai tulajdonságait. Ezek után a végeeselemes háló definiálása következik. A két réteg háromszög alakú kicsi elemekre lesz felbontva, melyeknek a csúcsait csomópontoknak nevezünk. Az elemek a csomópontokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A következő tulajdonságokat határoztuk meg:

1. réteg – Agyagos talaj

rugalmassági modulusz $E = 4200 \text{ kN/m}^2$
 térfogatsúly $\gamma = 18 \text{ kN/m}^3$
 kohézió $c_d = 79,92 \text{ kN/m}^2$
 drénezetlen nyírószilárdság $c_u = 45,81 \text{ kN/m}^2$
 belső súrlódási szög $\varphi_d = 9,01^\circ$
 drénezetlen belső súrlódási szög $\varphi_u = 20,49^\circ$

2. réteg – Zúzott kő

rugalmassági modulusz $E = 130000 \text{ kN/m}^2$
 térfogatsúly $\gamma = 20 \text{ kN/m}^3$
 kohézió $c = 0 \text{ kN/m}^2$
 belső súrlódási szög $\varphi = 35^\circ$
 Kéttengelyű georácsok 40 mm-es hálószerkezettel
 rugalmassági modulusz $E = 185000 \text{ kN/m}^2$
 sűrűség $\gamma = 1 \text{ kN/m}^3$
 szakítószilárdság $T = 30 \text{ kN/m}$

A következő táblázat alapján alakítottuk át a „valós” modellre ható erőket a „virtuális” modellre:

Végeselemes módszer	Ekvivalens koncentrált erő [kN]	Kiválasztott csomópontok száma	Koncentrált erő értéke a csomópontokban [kN]
Kéttengelyű georács	49,71	7	7,00

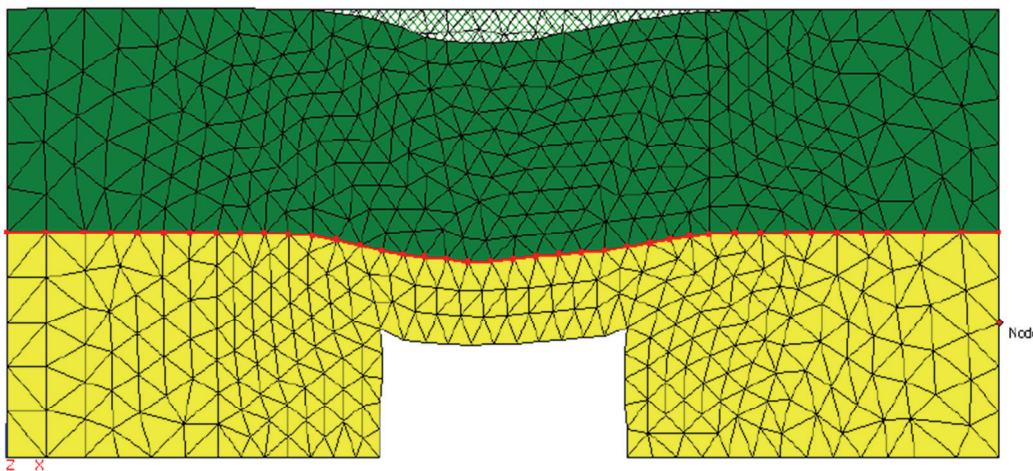
1. táblázat. Virtuális modellre ható erők

A kéttengelyű georácsos modellt vizsgálva, a VEM módszerest elemzés követően a teljes elmozdulás 5,17 cm, és az iterációs érték $F=0,9$. Ha ezt az értéket megszorozzuk a csomópontokra bevitt erő értékével (7 kN) és a csomópontok számával (7), akkor 44 kN kapunk. Ez az ekvivalens koncentrált erő megfelel annak a 650 kPa terhelési fokozatnak, amelyet a „valós” modell vizsgálata eredményezett.

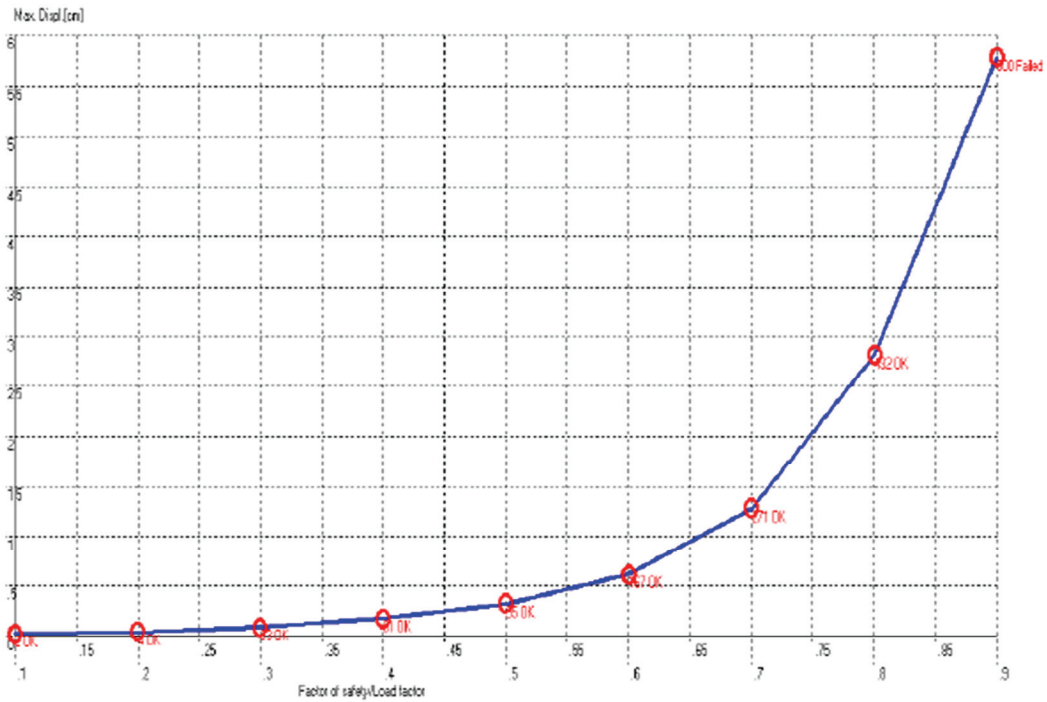
Iterációs érték F	Iterációs erő értéke [kN]	Elvégzett iterációk száma	Maximális elmozdulása [cm]
0,1	0,7	2	0,02
0,2	1,4	4	0,045
0,3	2,1	39	0,09
0,4	2,8	73	0,221
0,5	3,5	93	0,397
0,6	4,2	153	0,689
0,7	4,9	239	1,299
0,8	5,6	367	2,562
0,9	6,3	500	5,17

2. táblázat. Az elmozdulások értéke az iterációs értékek függvényében

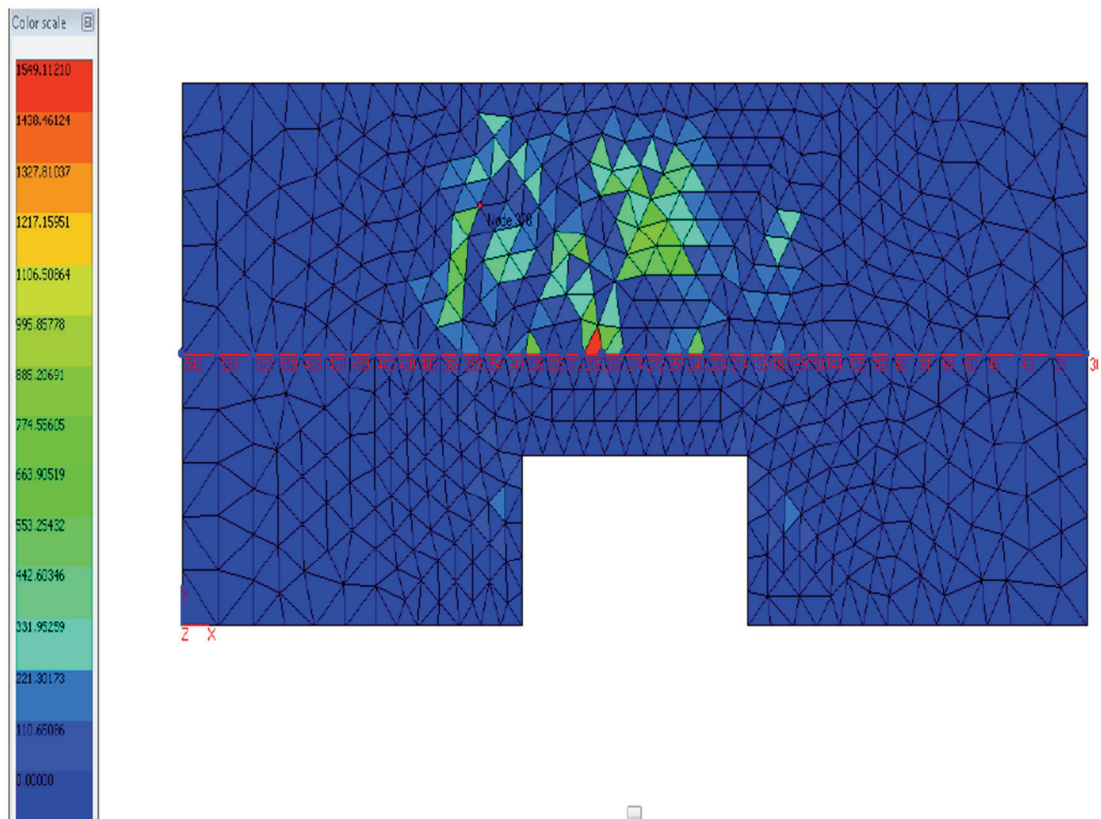
A legnagyobb σ_y érték a rés feletti pontban található: 1550 kPa. A többi pontban a nyomás 88 kPa-110 kPa között váltakozik. Megfigyelhetjük, hogy a nyílás feletti pontokban a függőleges nyomófeszültségi értékek alacsonyak a georácsnak köszönhetően.



2. ábra
A „virtuális” modell alakváltozása



3. ábra
Az elmozdulás az iterációs érték függvényében



4. ábra
 σ_y értéke a végelem modellezés után

3. A VALÓS MODELL

A virtuális modellezés eredményei nagyrészt megvalósultak az 1:1-es méretarányban elvégzett kísérletezés során. A geoszintetikus hálót nélkülöző számítógépes modell 34 kN-nak megfelelő összetett erő hatására veszíti el egyensúlyát. Ez az érték az 500 kPa terhelési fokozatnak felel meg, a valóságban ez a szerkezet 550 kPa alatt szakadt be. A VEM módszerrel elért felületi deformáció (3.10 cm) nagyon közeli volt a valóságban mért értékhez képest (500 kPa terhelés alatt 2,76 cm-t mértünk), az eltérés a „valós” és „virtuális” modell között ez esetben 12%.



5. ábra
A valós modell terhelése

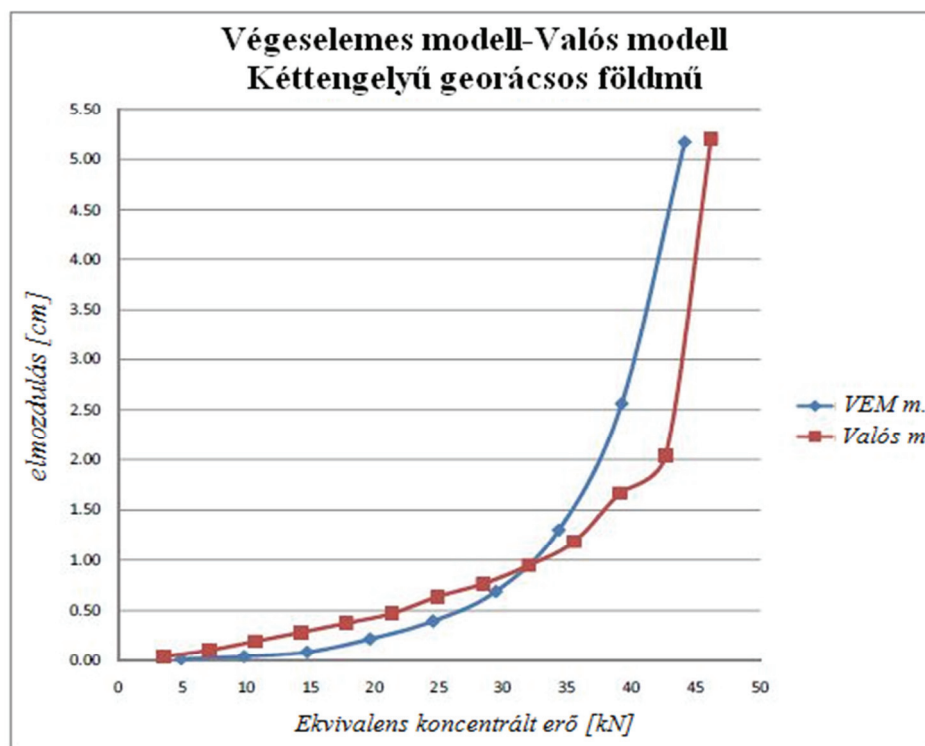
Kísérletünk következő részében kéttengelyű georácsot használtunk fel az útszerkezet stabilizálására. A végeselemes módszerrel a modell a 650 kPa-nak megfelelő terhelési fokozaton veszítette el egyensúlyát, a valóságban ez 700 kPa-on következett be. Az előző modellhez képest a szerkezet nagyobb ellenállást fejtett ki, az utolsó mért felületi deformáció pedig szinte azonos volt a két eljárásban: a számítógépes modellen 5,17 cm, a laboratóriumi modellen pedig 5,20 cm, ami 1%-os eltérésnek felel meg.



6. ábra
Behatárolási effektus

4. KÖVETKEZTETÉS

Az 1%-os eltérés a kéttengelyű georácsos modell esetében azt mutatja, hogy virtuális modellezéssel nagyon közel lehet kerülni a valóságban elért kísérletezési eredményekhez. Nagyobb különbségek a terhelési fokozatban utolsóként elért nyomásban jelentkeznek. Az eltolódások konstans 50 kPa-t mutatnak, ez pedig annak a következménye, hogy a valóságban a szerkezet „tartalékokkal” rendelkezik, ami a földrészecskék sorozatos újrendeződéséből származik, ezt viszont a végeleemes modellezés eljárásával lehetetlen számításba venni.



7. ábra
„Valós” és „virtuális modell” összehasonlítása

BIBLIOGRAFIE

- [1.] G. Köllő, *Tartószerkezetek és rehabilitáció*, Editura Incitato, Cluj Napoca, 2004
- [2.] Chiorean C.G. Geostru software, *GFAS Finite Element Systems for Geotechnical applications*, Theoretical and User Manual 2010 www.geostru.com, 2010
- [3.] *A comparative study of the failure mode of conventional road structures and of road structures reinforced with polypropylene rectangular mesh geogrids*, Lecturer Dorin-Vasile Moldovan, Phd. Candidate Andor-Csongor Nagy, Assist. Lavinia-Elena Muntean, Lecturer Vasile-Stelian Farcas, Assist. Radu-Vasile Cot, 2014
- [4.] A. Stanciu, I. Lungu, *Fundații*, Editura Tehnica, București, 2006