613

ISSN 0136-3549

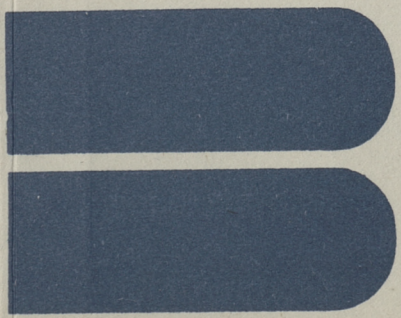
TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

613

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

TPI '86

KÕRGEMA TEHNILISE HARIDUSE JA TEHNILISE MÕTTE ARENG EESTIS



Lp. 8

613

TPI '86

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 378.662(474.2-25):66(091)

KÕRGEMA TEHNILISE HARIDUSE JA TEHNILISE MÕTTE ARENG EESTIS

Tallinn 1986

Koostanud Lui P i k k o v

Toimetuse kolleegium

V. Kulbach (vastutav toimetaja)
A. Köstner
V. Mägi
L. Pikkov
A. Virkus

© Tallinna Polütehniline Instituut, 1986

S i s u k o r d

E. Siirde, L. Pikkov. Pool sajandit teadusliku uurimistööd keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedris 5

M. Veiderma, H. Vilbok. Teadusliku uurimistöö areng anorgaanilise ja analüütilise keemia kateedris 17

A. Köstner. Orgaanilise ja biokeemia kateedri ajaloost 29

M. Raukas, T. Nirk. Füüsikalise keemia kateedri teadustööst 43

J. Kann. Teaduslik uurimistöö toiduainekeemia ja tehnoloogia kateedris 53

A. Aarna, K. Urov. Vaadete areng kerogeeni koostise ja omaduste kohta 57

L. Mölder. Fenoolide keemia ja tehnoloogia alased uuringud Tallinna Polütehnilises Instituudis 65

P. Christjanson. Põlevkivi kahealuseliste fenoolide kasutamisest resortsiinaldehüüdvaikude sünteesiks 75

A. Köstner, K. Pappel. Inseneriensümoloogia areng 91

M. Veiderma, H. Veskimäe. Teaduslik uurimistöö mineraalväetiste ja -söötade probleemlaboratooriumis 103

E. Siirde, R. Munter. Uurimistööd vee töötlemise füüsikalis-keemiliste meetodite alalt 111

T. Kaps, M. Riistop. Pehmelehtpuidu termokeemiline modifitseerimine alküülresortsiinvaikudega 119

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 66.011(091)

E. Siirde, L. Pikkov

POOL SAJANDIT TEADUSLIKKU UURIMISTÖÖD KEEMIATÖÖSTUSE PROTSESSIDE JA APARAATIDE KATEEDRIS

Keemilise tehnoloogia laboratooriumi ülletoomisel Tartu Ülikoolist äsja avatud Tallinna Tehnikainstituuti 1936. aastal jätkasid õppejõud eesotsas laboratooriumi juhataja Jaak Kopvillemiga ja instruktor-assistendi Eero Rannakuga varemalustatud uurimistöid. Uurimistemaatika käsitles eesti loodusvarade kasutamist ja nende töötlemise tehnoloogiat. Uuriti põlevkivi, fosforiiti ja puitu. Käsitlemist leidnud probleemide hulgast võib esile tõsta järgmisi:

- põlevkivi ja sellest saadud õlide hüdrogeenimine;
- põlevkiviõlide kasutamine puidu immutamiseks;
- eesti fosforiidi kasutamine superfosfaadi valmistamiseks;
- ehituslike sideainete valmistamine põlevkivituhast.

Selleaegsetele uurimistöödele oli iseloomulik tähelepanu keskendamine tehnoloogilise protsessi keemilistele iseärasustele, selle läbiviimiseks vajalike parameetrite määramisele ja saadavate produktide kvaliteedile. Tulemuste poolest väärib esiletõstmist uurimistöö puidu põlevkiviõlidega immutuse alalt, mis juurutati Valgas ja Tamsalus liiprite immutamisel.

Pärast Eesti vabastamist 1944. a. usaldati nii keemilise tehnoloogia kateedri kui ka seal läbiviidava teadustöö juhtimine NSVL tagalast naasnud dots. E. Rannakule. Esimestel sõjajärgsetel aastatel jätkas katee-

der senist uurimistemaatikat. E. Rannak ise uuris eesti fosforiitide loistmist mitmesuguste vahenditega, sealhulgas ka otseselt vääveldioksiidi, lämmastikhappe ja veeauruga. Oma tööga püüdis E. Rannak edasi arendada sõjaeelsel perioodil Tartu Ülikoolis valminud Jaak Kuuse doktoritöös antud ideed fluori eraldamisest fosforiitidest veeauruga räni ja söe juuresolekul. Viiekümnendate aastate alguses aga loobus E. Rannak senisest uurimisteemast ja hakkas tegelema toitainete ja toitlustamise probleemidega, mis aga kateedris laiemat toetust ei leidnud. 1955. aastal läks E. Rannak tööle Tartu Riiklikku Ülikooli. Seega katkes fosforiidi uurimine keemilise tehnoloogia kateedris kuni 1960. aastani, mil sellega alustas taas M. Veiderma.

Pärast Suurt Isamaasõda jätkas puidu immutuse uurimist A. Bogdanov, kes kasutas selleks põlevkiviõli, põlevkivifenoole ja nende soolade vesilahuseid. Ta kujunes nimetatud küsimustes tuntud spetsialistiks ENSV-s. Uurimistulemused vormistas ta kandidaadidissertatsiooniks, mida kaitses 1954. aastal. Kuid A. Bogdanovi surmaga 1960. aastal lõppes ka puidu immutusvahendite uurimine kateedris.

Märksa tulemusrikkamad olid sõjajärgsel perioodil keemilise tehnoloogia kateedri põlevkivi-alased rakenduslikud uurimistööd, milliseid iseloomustab mitmesuguste füüsikaliste meetodite kasutamine eraldusprotsessides. Näitena heast tehnilisest tasemest võib tuua tunnelahjude gaasi fraktsioonilise koosseisu määramist rektifikatsiooniga vedela õhu temperatuuril. Koostöös Põlevkivi Uurimise ja Projekteerimise Instituudiga töötati välja ja lasti Kiviõli Põlevkivikeemia Kombinaadis käiku katseseade kerglenduvate orgaaniliste ühendite eraldamiseks tunnelahjude utteveest. See pideval režiimil töötav seade koosnes 5 rektifikatsioonikolonnist, mis eri fraktsioonidena andsid atsetaldehüüdi, atsetooni, metüül-etüülketooni ja muid vees lahustunud orgaanilisi aineid. Põlevkivi-tunnelahju uttevesi sisaldas aga ka vees lahustuvaid ja kõrgemal temperatuuril keevaid fenoole. Lahustunud fenoolide juuresolek uttevees raskendas atsetooni eraldamist, seepärast tuli fenoolid eel-

nevalt eraldada - uttevesi defenoolida. Üheks efektiivsemaks fenoolide eraldamise vahendiks osutus põlevkivitunnelahjude utteveest eraldatud solvent, mis kujutas endast kõrgemate ketoonide segu. See solvent koos ekstraktsioonimeetodiga lahendas ja lihtsustas kogu uttevee kasutamise tehnoloogiat, andis rahvamajandusele väärtuslikku tooret ja oli hinnatav keskkonnakaitse seisukohalt. Uttevee defenoolimise uurimistöö ja selle autorid E. Siirde, E. Luhakooder ja diplomand A. Kullison pälvisid 1950. aastal Eesti NSV riikliku preemia. Uttevee defenoolimiseks vajalike efektiivsete ekstraktorite konstruktsioonide ja arvutamisaluste loomist jätkas E. Luhakooder kuni kandidaadidissertatsiooni kaitsmiseni 1964. aastal, millega nimetatud uurimisteema kateedris lõppes.

Sõjajärgsest 1944. a. sügisest hakkas keemilise tehnoloogia kateedris senistele tehnoloogilistele uurimistöödele lisaks arenema ka uus uurimissuund - keemiline tehnika. Selle arendajaks sai füüsikalise keemia kateedrist üle tulnud assistent Enno Siirde. Õppetöö iseloomust tingituna tekkis vajadus pöörata tähelepanu eelkõige füüsikalistel seaduspärasustel põhinevatele tehnoloogilistele protsessidele ja vastavatele seadmetele. Esimeseks uuritavaks protsessiks sai E. Rannaku soovitusel rektifikatsioon. Ehkki destillatsioon ja rektifikatsioon olid tollal maailmas kõige enam uuritavad ja ka kõige enam läbi uuritud teiste füüsikaliste protsesside kõrval, pakkusid nad siiski veel palju võimalusi, eriti aparaadi konstruktsiooni ja töörežiimi seisukohalt. Uurimistööde käigus konstrueeriti ja ehitati kateedris mitu rektifikatsioonikolonni, sealhulgas pöörleva rootoriga kolonne, ja uuriti nende töörežiime. Kujundati suure efektiivsusega harjasrootoriga kolonn, millega saavutati teoreetilise taldriku ekvivalentkõrgus 8 mm. Seda tüüpi kolonne ehitas ja kasutas ENSV TA Keemia Instituut veel kaheksakümnendatel aastatel. Uurimistöö tulemused vormistas E. Siirde kandidaadidissertatsiooniks ja kaitses seda 1946. aastal. See oli esimene pärast Suurt Isamaasõda kaitstud kandidaadidisser-

tatsioon TPI-s ja ühtlasi ka ENSV-s.

Füüsikaliste protsesside intensiivse uurimise tulemusena kujunes TPI keemilise tehnoloogia kateeder juba neljakümnendate aastate lõpuks - viiekümnendate aastate alguseks arvestatavaks teadusasutuseks destillatsiooni ja rektifikatsiooni alal. Kateedril tuli anda sellealaseid konsultatsioone ja teha ekspertiise projekteeritavatele seadmetele. Nagu oli näha eespool-kirjeldatud tehnoloogilistest töödest põlevkivi keemilise töötlemise alal, avaldasid füüsikaliste protsesside uurimise kogemused juba määravat mõju ka teistele kateedris tehtavatele uurimistöödele, suunates neid uuele kvaliteedile.

1950. a. andis Pärnumaa Metsakombinaat kateedrisse ekspertiisiks tärpentini veeauruga destilleerimise seadme projekti, kus arvutused olid tehtud üksnes protsessi staatika osas, kineetika osas aga puudusid täiesti. Kateeder ei saanud aidata, kuna polnud leida ei kodu- ega ka välismaises kirjanduses aluseid selle arvutamiseks. Juba Justus Liebigi poolt kasutusele võetud protsessi uurimine ja edasiarendamine oli jäänud täielikult unarusse. See äratas E. Siirdes huvi, mille tulemusena algas veeauruga destillatsiooni teooria ja rakenduse süstemaatiline uurimine. Kasutades sarnasusteooriat ja nn. "ligikaudse modelleerimise" printsiipe, üldistas E. Siirde kineetika alased katseandmed ümber kriteriaalvõrrandiks, mis annab võimaluse protsessi tulemuse hindamiseks olenevalt töödeldavate ainete omadustest ja aparaadi töörežiimist.

Destilleeritava komponendi kompleksseks iseloomustamiseks võttis E. Siirde kasutusele nn. "koosseisu kriteeriumi" ja töörežiimi iseloomustamiseks küllastuskoefitsiendi mõiste. Viimase määramiseks olenevalt protsessi läbiviimise tingimustest olid koostatud kriteriaalvõrrandid vastavalt tol perioodil keemilise tehnika protsesside arvutuses valitsenud meetoditele. 1957. a. kaitses E. Siirde ülalkirjeldatud töö alusel doktoridissertatsiooni. Töö põhitulemused võeti 1960. a. Moskvas ilmunud NSVL kõrgemate tehniliste õppeasutuste keemilise tehnoloogia erialade põhiõpikusse /1/.

1959. aastal avati kateedris aspirantuur erialal "Keemiatööstuse protsessid ja aparaadid". Esimeseks aspirandiks oli Valdek Mikkal. Sellega oli 1944. a. rajatud tehnoloogiliste põhiprotsesside ja aparaatide uurimise suund juba 1960-ndate aastate alguseks oma teaduslik-teoreetilise osakaalu poolest muutunud TPI keemilise tehnoloogia kateedris põhiliseks ning omandanud laia pinna edasiseks arenguks. Loomulikult ei katkestanud see aga rahvamajanduse vajadustest lähtuvaid rakenduslikke uurimusi, mis olid aga märksa vahelduvama temaatikaga.

Järgneval aastakümnel 1960 - 1970 püsis füüsikaliste tehnoloogiliste protsesside uurimise suund üldiselt endistes raamides. Oluline osa selle arendamises kuulus aspirantidele, kelle seas destillatsiooni ja veeaurudestillatsiooni uurisid V. Mikkal (dissertatsiooni kaitsmine 1965. a.), E. Tearo (1964), L. Pikkov (1966), J. Rünkla (1970), J. Kallas (1972), E. Tali (1974). Selle perioodi tööd seadsid enamasti ülesandeks protsessi kineetika uurimise mingisuguse konkreetse kontaktaparaadi tingimustes. Uurimisobjektiks olid puhtad ained või kahekomponendilised segud, kuna keerulisemate segude jaoks puudusid praktilised võimalused nii tasakaalukontsentratsioonide arvutamiseks kui koosseisu määramiseks. Tulemuste esitamise vormiks olid tavaliselt tasakaaludiagrammid ja kriteriaalvõrrandid, mille parameetrid määrati mudelseadmetel saadud katseandmete ümbertöötamisel sarnasusteooria alusel. See viis oli füüsikaliste protsesside uurimisel sellele ajajärgule iseloomulik, kuna puudusid muud võimalused keerukamate bilansivõrrandite lahendamiseks. Niisuguste iseloomustavate tunnustega uurimisetapi kokkuvõtteks võib lugeda E. Siirde juhtimisel kirjutatud monograafiat "Destillatsioon", mis ilmus 1971. a. üleliidulise kirjastuse väljaandel /2/.

Uurimistöö edasisele arengule oli oluline mõju kahel teguril: esiteks NSV Liidus ja ka välismaal tehtud ning jätkuvatel uuringutel difusiooniprotsesside üldistatud seaduspärasustest, teine, kaalukam tegur oli arvutustehnika intensiivne areng ja selle laialdane kasutuselevõtt õppe- ja teadusasutustes, sealhulgas ka TPI-s.

Just arvutustehnika andis võimaluse protsesside kirjeldamiseks küllalt täielike matemaatiliste mudelite abil, mis tähendas uuringute taseme tõstmist kvalitatiivselt uuele tasandile. Arvutustehnika ja matemaatiliste meetodite laialdasemal juurutamisel TPI keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedri uurimistöös oli pioneeriks 1969. aastal aspirantuuri astunud automaatikainsener O. Aarna, kes õppeajal oli saanud eriprogrammi alusel süvendatud matemaatilise ettevalmistuse. Tema eeskujul hakkasid arvutustehnikat kasutama ka teised aspirandid, mille tulemusena suurenes dissertatsioonides järsult teoreetiliste ja arvutuslike probleemide osa. Sellele lisandus peagi ka uurimuste suunitluse ümberasetumine konkreetselt tehnoloogiliselt aparaadilt protsessile või nähtusele. Loomulikult tõi see kaasa temaatika avardumise, kuigi ühe põhiharuna jäi püsima destillatsiooniprotsessi uurimine. Selles harus valminud J. Kallase ja E. Tali dissertatsioonid olid traditsioonide kohaselt seotud veel ühe aparaadituubiga, kuid sisaldasid juba teoreetilise üldistuse katseid. Nii andis E. Tali oma töös seletuse soojus- ja massivahetuse koosmõjule ühekomponendilise aine destillatsioonil ja sidus selle koosmõju arvutusvalemitesse. J. Kallas aga esitas binaarse segu destillatsiooniprotsessi üldistatud mudeli difusiooniteooriast lähtudes.

Järgmise kahe destillatsiooniteemalise dissertatsiooni, R. Reile (1978) ja A. Viiroja (1983) faktilise juhendamise usaldas prof. E. Siirde J. Kallasele, kes ka ise jätkas töid samal teemal.

R. Reile kaitstud väitekirjas, kasutades selleaegseid difusiooni ning soojus- ja massivahetuse teooria saavutusi, koostati ülekuumendatud veeauruga mitmekomponendiliste segude destillatsiooni mudel ja vastuvoolulise protsessi arvutusmeetod, mis kasutab soojus- ja massivahetuse üldistatud efektiivsuskoefitsiente.

A. Viiroja kaitstud väitekiri sisaldas uusi momente mitmekomponendiliste segude destillatsiooni sei-

sukohalt. Töös esitati kihistuvate mitmekomponendiliste segude destillatsiooniprotsessi mudel ja realiseeriti selle protsessi arvutusalgoritm.

Jätkuv töö kateedris destillatsiooniprotsesside üldistatud teooria loomisel kulges J. Kallase initsiatiivil ja juhendamisel, mille kokkuvõttena ta 1985. a. kaitses doktoridissertatsiooni veeauruga destillatsiooni teooriast ja arvutuse alustest.

Selles töös vaadeldakse veeauruga destillatsiooni üldise ja universaalse nähtusena, nii et tema läbiviimise erijuhud (ülekuumendatud veeauruga, küllastatud veeauruga), aga ka teised füüsikalised protsessid auru (gaasi) ja vedeliku vahel nagu rektifikatsioon, absorptsioon, desorptsioon, kujutavad endast üksikuid variante. Arvestades seda, et küllastunud veeauruga destillatsioonil vedel faas reeglina kihistub ja tekib täiendav ekstraktsiooniefekt süsteemis vedelik-vedelik, on teoorias arvestatud soojus- ja massivahetuse koosmõju nii aur-vedelik kui aur-vedelik-vedelik süsteemides.

Töö teoreetilises osas on vaadeldud ülekannet ühes faasis, faasidevahelist läbikannet ja faasi parameetrite muutumist aparaadis. Olulisemate tulemustena on esitatud difusioonivõrrandi ja soojusjuhtivuse võrrandi kooslahendus ning saadud täpsustatud avaldised komponentide- ja entalpiavoo määramiseks ühe faasi piirides, mis paranduskoefitsientide kaudu arvestavad mitmekomponendilise segu põhilisi füüsikalisi omadusi ja soojus- ning massivahetuse koosmõju.

Teiseks võib märkida faasidevaheliste voogude arvestamise maatriksmeetodit, mis võimaldab ülesannet lahendada analüütiliselt. Peab mainima, et senituntud faasidevaheliste voogude arvutamise meetodid lähtusid isotermilistest tingimustest ega sobinud rakendamiseks mitteisotermilistes, nagu seda on veeaurudestillatsioon.

Destillatsiooni kui makroprotsessi modelleerimise osas on välja töötatud võrrandisüsteemid faaside keskmiste kontsentratsioonide ja temperatuuride ning nende faaside hulkade määramiseks statsionaarse ja mittestatsionaarse režiimiga aparaatides.

Lisaks eeltoodule on kateedris edu saavutatud gaasi ja vedeliku vahelise massiülekande kineetika uurimisel ja üldistamisel. Tegelnud aspirantuuri ajal auramise kineetikaga vedeliku pneumaatilise pihustamise tingimustes, tekkis L. Pikkovil huvi töö jätkamiseks ja massiülekande iseärasuste uurimiseks vedeliku intensiivse mehaanilise mõjutamise olukorras. Kuna massiülekande vahetu mõõtmine uue pinna kiirel moodustumisel on äärmiselt raske, tuli leida kaudseid eksperimentaal-arvutuslikke teid üksikute etappide eraldamiseks ja nende osatähtsuse määramiseks. Nii valmis koostöös aspirant E. Reiteriga uurimus vedeliku tilkade mittestatsionaarsest auramisest ja soojusülekandest (1973) ning selle edasiarendusena P. Tindi dissertatsioon nn. otsaefekti osatähtsusest massivahetusaparaatides (1976). Protsessi matemaatilise uurimise käigus kasvas probleem üle üldisemaks küsimuseks massiülekande kineetika ja selle intensiivistamiseks kuluva energia vahekorrast. Sellealased varem teadaolevad uuringud olid ainult eksperimentaalsetele mõõtmistele rajanevad või siis lähtusid akadeemik Kolmogorovi isotroopse turbulentsi teoorias sisalduvast seosest keeriste mõõtmete ja nendes energia hajumise kiiruse vahel.

Kuna turbulentsi isotroopsuse tingimus faasidevahelise piirpinna läheduses tegelikult täidetud pole, siis väärivad märkimist Kolmogorovi teooriast sõltumatult leitud seosed, mille kohaselt konstantse suurusega piirpinnal intensiivistub massiülekanne proportsionaalselt 4-nda juurega kulutatud energiast, süsteemi eripinda võib aga suurendada proportsionaalselt ruutjuurega kulutatud energiast. Nende seoste leidmisel oli määrava tähtsusega L. Pikkovi poolt kasutusele võetud meetod vedeliku liikumise kirjeldamiseks faasidevahelise piirpinna lähedases alas mitte lineaarkiiruste, vaid vedeliku deformatsioonide ja deformatsioonikiiruste kaudu. Leitud seosed annavad senisest märksa suuremad võimalused gaas-vedelik süsteemide massiülekande kineetika arvutamiseks, samuti energiakulukate protsesside analüüsiks ja optimeerimiseks.

Kirjeldatud kaks uurimisteemat - destillatsioon ja massiülekanne gaas-vedelik süsteemides - on jõudnud tasemeni, mis annab õiguse nimetada neid teoreetilisteks

töödeks. Alates 1971. aastast on mõlemad teemad võetud NSVL TA Probleemnõukogu "Keemilise tehnoloogia teoreetilised alused" koordinatsiooniplaani.

Ühe kõige uuema joonena kateedri teoreetilistes uuringutes võib nimetada mittetasakaalse termodünaamika meetodite kasutamist, mis on võimaldanud kirjeldada tasakaalu kujunemist massi- ja soojusvahetusprotsessides, tsirkulatsioonide tekkimist vedelikus ja erinähtuste omavahelisi seoseid.

Kõrvuti teoreetiliste töödega viljeleb kateeder pidevalt rakendusliku kallakuga töid, lähtudes tootmisorganisatsioonide ja teiste uurimisasutuste koostöösettepanekutest. Endastmõistetavalt on need tööd kiiremini vahelduva temaatikaga. Kuid ka nende hulgas on vähemalt kaks teemat, mis on pikemaajalised ja mis väärivad eraldi käsitlemist tööde suure mahu tõttu.

Ühele nendest pandi alus 1960. a. koostöös TPI sanitaartehnika kateedriga. Töö sisuks oli osooni kasutusvõimaluste uurimine joogivee ettevalmistamisel. See looduslike ja heitvete tehnoloogia küsimusi käsitlev teema, millest täieliku ülevaate annab käesoleva kogumiku üks töödest /3/, on oma praktilist ja teoreetilist osakaalu pidevalt suurendades püsinud kateedri temaatikas kuni tänaseni.

Rakendusuuringute teise haruna tuli 1978. aastast kateedri temaatikasse biokatalüütiliste reaktorite konstrueerimine ja ehitamine. Seda tingisid TPI toiduainete tehnoloogia kateedris alustatud ja hiljem orgaanilise ja biokeemia kateedrisse üle viidud tööd fermentatiivsete protsesside tehnoloogia alal ja nende juurutamisel esilekerkinud insenerlikud probleemid. Tehnoloogilise uuendusena fermentatiivsete reaktsioonide läbiviimisel võeti kasutusele orgaanilise katalüsaatorifermendi sidumine tahke materjaliga, saades sel teel tahke heterogeenne katalüsaator. Mooduse efekt - katalüsaatori korduv ja pikaajaline kasutamine eeldas ka vastava reaktori olemasolu, mis ühelt poolt kindlustaks reaktsioonikeskkonna intensiivse segamise, teiselt poolt tagaks katalüsaatori mehaanilise säilivuse ja eraldamise väljuvast produk-

tist. Mitmesugustel põhjustel polnud klassikalised katalüütiliste reaktorite tüübid nendele nõuetele kohased ja nii alustati keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedris E. Uusi ja E. Tearo initsiatiivil otsinguid sobiva ja efektiivse reaktoritüübi loomiseks. Pärast paljusid otsinguid jäädi peatuma reaktsioonikeskkonna segamisel läbipuhutava gaasi abil ja ehitati valmis seeria eksperimentaalseid reaktoreid, sealhulgas ka mitmeastmelisi, katsetades neid nii laboratooriumis kui ka tootmises. Suuremat nendest, kolonni tüüpi biokatalüütilist reaktorit tootlikkusega 500 kg lahust tunnis, võib lugeda juba tööstuslikuks katseeksemplariks. Selle reaktoritüübi rakendamist biotehnoloogias peetakse spetsialistide poolt perspektiivseks.

Käesolev ülevaade TPI keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedri ja tema eelkäijate - keemilise tehnoloogia kateedri ning keemilise tehnoloogia laboratooriumi tegevusest ei seadnud oma eesmärgiks kõigi tehtud tööde protokollimist, vaid sihiks oli välja tuua iseloomulikud arenguetapid ja siduda neid ajalooliselt teaduse ja tehnika arengu üldiste tendentsidega. Seetõttu jäid käsitlemata mitmed tööd, eelkõige rakenduslikud, mis olid episoodilised ega avaldanud märgatavat mõju kateedri teadustöö edasisele arengule, kuigi võisid ise olla teaduse või tootmise seisukohalt küllalt tähtsad. Lähemalt tutvustamata jääb ka töö Valgamaa Metsamajandi klorofülli-karotiinipreparaatide tsehhi tehnoloogia rekonstrueerimisel, kuigi eduka juurutamise tõttu võiks seda tööd kateedri rakendusuuringute hulgas lugeda üheks tähtsamaks. Episoodilised olid uurimistööd ehitusmaterjalide tehnoloogia vallast, mis seisid kateedri temaatikas seoses silikaatide tehnoloogia eriala õpperühmade profileerimisega aastatel 1954-1960.

Püüdes anda kokkuvõtlikku üldiseloomustust teadustööle TPI keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedris, tuleb juhtida tähelepanu sellele, et kogu käsitletud ajavahemiku jooksul pole kateedri juures töötanud probleemlaboratooriume, spetsiaalseid uurimisrühmi ega ainult teadustööle pühendunud töötajaid (esimene TPI

teadusliku uurimise sektori palgal olev töötaja võeti kateedrisse 1980. a.). Seega on valdav osa saavutusi loodud õppejõudude ja abiõppepersonali põhitöö kõrvalt ning aspirantide ja ka vanemate kursuste üliõpilaste osavõtul. Sellega võib seletada ka teoreetilise suuna prevaleerimist kateedri uurimistöös ja suhteliselt tagasihoidlikumaid tulemusi rakendusuuringute alal, milline vahekord tehnilise õppeasutuse tingimustes ei ole kõige tüüpilisem.

Kirjandus

1. Касаткин А.Г. Процессы и аппараты химической технологии. М., 1960.

2. Сийрде Э.К., Теаро Э.Н., Миккал В.Я. Дистилляция (теория, методы расчета). Л., 1971.

3. Siirde E., Munter, R. Uurimistööd vee töötlemise füüsikalis-keemiliste meetodite alalt. - Käesolev kogumik, lk. 111.

E. Siirde, L. Pikkov

Half a Century of Research at the Department of Chemical Engineering

Abstract

The laboratory of chemical technology was established at Tallinn Technical University in 1936. Besides being a teaching unit as well quite an intensive research work was carried out in the laboratory. At that time the main interest was devoted to the problems of utilization of local natural resources. After the Second World War the laboratory was reformed and now it is called Department of Chemical Engineering. The aims of research were changed too and the first place was taken by studies of basic principles of technological unit operations, such as distillation and mass-transfer kinetics in gas-liquid systems. Several promotion papers and monographics have been written on these subjects. A lot of work has been done to meet the demands of industry.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 378.662(474.2-25):66(091)+[546+543]:001.891(091)

M. Veiderma, H. Vilbok

TEADUSLIKU UURIMISTÖÖ ARENG ANORGAANILISE JA ANALÜÜTILISE KEEMIA KATEEDRIS

Anorgaanilise ja analüütilise keemia kateeder on üheealine Tallinna Polütehnilise Instituudiga. Instituudi loomisel 1936. a. nähti tema struktuuris ette anorgaanilise ja analüütilise keemia laboratoorium. Selle juhatajaks sai prof. E. Jaakson, kes oli lõpetanud Tartu Ülikooli ning seejärel olnud keemia õppejõuks Tallinna Tehnikumis. Tartu Ülikoolist tuli laboratooriumisse keemiamagister A. Väärismaa ja äsja lõpetanud O. Kirret. Ajutise abijõuna nooremassistendi ülesannetes alustas laboratooriumis 1936. a. tööd üliõpilane A. Truu. 1940. aastast töötas laboratooriumis nooremassistendina K. Kask, 1941. a. instruktorassistendina L. Rannit ja 1942. a. nooremassistendina H. Vilbok.

Kuigi kodanliku riigi perioodil teadusliku uurimistöö planeerimist instituudis ei toimunud, osalesid mitmed õppejõud aktiivselt teadustöös. Uurimistööde temaatika oli seotud õpetatavate õppeainetega või tööstuse poolt püstitatud ülesannetega, tingimused nende läbiviimiseks olid aga üsna piiratud.

Prof. E. Jaakson ja vanemassistent A. Väärismaa uurisid Eesti looduslike vete keemilist koostist ja Tallinna ümbruse savisid kui telliste tooret. Nooremassistent K. Kask uuris Jõhvi rauamaagi koostist ja kasutamisvõimalusi, nooremassistent H. Vilbok aga Tallinna ümbruse liivade koostist ja võimalikku kasutamist klaasitööstuses. A. Väärismaa töötas välja uusi analüü-

simeetodeid, milledest avaldas trükis mangaani mahtanalüütilise määramise uue meetodi. Koos üliõpilastega rakendas ta seda mangaani määramiseks lahustes, sulamites ja mineraalides. Vanemassistent O. Kirret, töötades stipendiaadina Dresdeni Tehnikaülikoolis, uuris looduslike ja sünteetiliste kiudainete ning nende segude kvantitatiivse koostise määramise meetodeid. Teostatud uurimistööde tulemusena omistati talle doktor-inseneri teaduslik kraad. Täideti ka mitmesuguseid muid tehaste ja asutuste tellimusi analüüside osas.

Nõukogude võimu taaskehtestamisel Eestis alanud õppe- ja teadustöö ümberkorraldamise katkestas Suur Isamaasõda. Tagalas võtsid sõjaaja vajadustest dikteeritud teadustööst osa O. Kirret ja A. Väärismaa.

Sihipärane plaaniline uurimistöö algas kateedris 1944. aastal saksa okupantidest vabastatud Nõukogude Eestis. Sellest möödunud rohkem kui 40 aasta jooksul on kateedri teadusliku töö produktiivsus pidevalt kasvanud, töö suunad aga mõnel määral muutunud, sõltuvalt teaduse ja tehnika progressi ülesannetest ja muutustest kateedri õppejõudude koosseisus. Teadustöö organiseerimise põhiraskust on kandnud kateedri juhatajad, kelleks olid 1944-1953 dots. O. Kirret (1961. aastast Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondentliige), 1953-1956 dots. H. Arro, 1956-1961 dots. B. Torpan, 1961-1971 dots. H. Vilbok, 1971. aastast on prof. M. Veiderma (1975. aastast Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondentliige, 1983. aastast akadeemik).

Kateedri uurimistööde spekter on olnud lai. Ühiseks tunnusjooneks nendele on olnud analüüsimeetodite väljatöötamine ja rakendamine mitmesuguste (puhaste, looduslike, tehniliste) ainete koosseisu ja omaduste määramiseks, mitmesuguste analüüsimahukate kateedrisiseste ja kateedrite vaheliste põhiuurimuste läbiviimiseks. Olles anorgaaniliste ainete analüüsi üheks juhtkeskuseks Eesti NSV-s, on kateedri teadustöö temaatikat ja objektide valikut erinevatel ajaperioodidel paljus mõjutanud vabariigi sotsiaal-majandusliku arengu ülesanded ja probleemid. Kateeder on võimaluste piirides alati püüdnud

positiivselt reageerida nn. "ühiskondlikele tellimustele", on need siis tulnud keskasutustelt või üksikutelt ettevõtetelt ja asutustelt. Samal ajal on püütud säilitada järjepidevuse printsiipi, andmaks uusi tulemusi teaduses ja praktikas.

Ainete kvantitatiivse koostise määramisega seotud uurimistööde tulemustest tähtsamad on järgmised (sulgudes on esitatud tööde põhitäitjad):

- analüüsimeetodite väljatöötamine põlevkivi kerogeeni ja mineraalosa koostise määramiseks, sealhulgas püriitse väävli määramiseks (dots. B. Torpan);

- jodomeetrilise, ioonivahetus-kromatograafilise ja amperomeetrilise meetodi väljatöötamine sulfaatiooni määramiseks põlevkivituhas, pinnases, vetes, setetes ja muudes objektides (dots. H. Vilbok, dots. H. Hödrejärv);

- õhukese kihi kromatograafilise ja densitomeetrilise meetodi väljatöötamine kaadmiumi, vase ja tsingi lahutamiseks ja määramiseks ning nende rakendamine pooljuhtmaterjalide analüüsiks (dots. M. Põldme);

- õhukese kihi kromatograafilise ja densitomeetrilise meetodi väljatöötamine raua, alumiiniumi, kaltsiumi ja magneesiumi lahutamiseks ja määramiseks ning nende rakendamine toiduainete analüüsil (P. Raudsepp);

- kloriidiooni määramise amperomeetrilise meetodi väljatöötamine ja selle rakendamine vete, setete ja taimede analüüsil (dots. A. Piksarv, dots. H. Hödrejärv);

- kloriidiooni määramise potentsiomeetrilise meetodi väljatöötamine ioonselektiivse hõbe-hõbekloriidelektroodiga ja selle rakendamine pooljuhtmaterjalide(CdS, CdSe), looduslike ja heitvete ning taimsete materjalide analüüsil (dots. A. Piksarv, dots. H. Hödrejärv);

- fosfaatide, tantaali-, elavhõbeda- ja tseesiumirühma elementide rikastamise ja määramise meetodite väljatöötamine nende väikeste kontsentratsioonide korral, nende meetodite kasutamine vete, setete, pinnase analüüsil (dots. H. Vilbok, dots. E. Arumeel, dots. L. Pets);

- elavhõbeda leegita aatomabsorptsiooni määramismeetodi väljatöötamine ja kasutamine õhu, vee, loomsete ja taimsete materjalide analüüsil (dots. R. Ott);

- fluoriidiooni potentsiomeetrilise määramise meetodi väljatöötamine ioonselektiivse elektroodiga, selle kasutamine fluoriidide määramiseks vetes, pinnases, fosfokipsis, taimedes (dots. K. Help, dots. A. Siirde);

- kõrge tundlikkusega fluoriidiooni kolorimeetrilise määramismeetodi väljatöötamine (lantaanalisariinkompleksooniga) ja selle rakendamine vesinikfluoriidi määramiseks õhus (dots. R. Ott);

- püriitse ja sulfaatse väävli määramise mahtanalüütiliste meetodite väljatöötamine ja nende kasutamine fosforiidi ja põlevkivituha analüüsil (dots. H. Vilbok, dots. K. Help);

- kineetiliste määramismeetodite väljatöötamine hõbeda ja reeniumi mikrohulkade määramiseks puhastes ainetes, vetes, fosforiitides ja põlevkivituhas (dots. L. Pets);

- mikroelementide sisalduse määramine põlevkivituhas neutronaktiveerimise, röntgenfluorestsentsi ja röntgenradiomeetrilisel meetodil (dots. L. Pets);

- keemilis-spektroskoopiliste meetodite täiustamine haruldaste ja hajutatud elementide määramiseks ja nende rakendamine ENSV-s leiduvate mineraalide (püriit, sfaleriit, galeniit, aluspõhja silikaatsed mineraalid, lubjakivid, põlevkivi jt.) analüüsil, määrates järgmisi elemente: In, Ga, Tl, Bi, Cd, Zn, Cu, Ag, Ni, Co, Cr, Mo, As, Au ja N (dots. H. Hödrejärv).

1976. aastast on kateedri üheks põhiprobleemiks analüüsimeetodite väljatöötamine ja nende rakendamine raskmetallide fooni ja sisalduse määramiseks ENSV loodusobjektides, kasutades põhiliselt aatomabsorptsiomeetrilisi ja polarograafilisi meetodeid. Analüüsitavateks objektideks on vesi, veekogude põhjasetted, pinnas, sademed, loomsed ja taimsed materjalid, inimese juuksed ja veri. Need uurimistööd on oma originaalsusega äratanud laia tähelepanu nii kodu- kui ka välismaal, nendega osaleb kateeder ENSV keskkonna seisundi uurimise kompleksprogrammis (dots. H. Hödrejärv, dots. R. Ott).

Kateedri teiseks läbi aegade püsinud uurimissuunaks on metallide korrosiooni kemismi uurimine lahustes ning kõrgetel temperatuuridel, samuti metallide korrosioonikait-

se. Selles suunas tehtust tuleb esile tõsta järgmisi tulemusi:

- sünteesiti VI rühma kõrvalalarühma elementide hapete sooli amiinidega (heksametüleendiamiin, tsüklo- ja ditsükloheksüülamiin, bensüülamiin jt.), uuriti saadud kromaatide, molübdaatide, volfromaatide inhibeerivat toimet ning soovitati neid inhibiitoritena mustade ja värviliste metallide kaitsmiseks korrosiooni vastu (dots. V. Kallast);

- uuriti eriteraste korrosiooni lämmastikhappes kõrgendatud temperatuuridel ja rõhkudel, tulemusi kasutati ENSV Teaduste Akadeemia Katsetehases aparatuuri materjalide valikul (dots. V. Kallast);

- aparatuuri korrosiooni vähendamiseks niiskes või korrodeerivaid gaase sisaldavas keskkonnas töötati välja roostemodifikaatorid ja inhibeeritud värvkatted (emailid ja lakid kloorsulfureeritud polüetüleeni baasil), mis juurutati ENSV TA Katsetehases (dots. V. Kallast, dots. E. Talimets);

- koostöös A. Seppo nim. Metallosteosünteesi Teadusliku Uurimise Laboratooriumiga uuriti galvaanielemendi põhimõttel töötavate uute aparaatide kasutamist luutraumatoloogias, kusjuures galvaanielemendis tekkiva voolu toimel kiireneb kaltsiumiühendite sadestumine ja luude kokkukasvamine (dots. V. Kallast);

- uuriti eriteraste korrosioonikaitset sool-, väävel- ja fosforhappe kohtvesilahustes inhibiitorite juuresolekul ja koostati soovitused (dots. V. Kallast, dots. E. Talimets);

- uuriti kõrgtemperatuurilist raua-terase korrosiooni põlevkivi lendtuha toimel, selgitati selle elektrokeemiline olemus ja sulfaatide ning kloriidide toime korrosioonile, tehti kindlaks katelagregaadi metalli pinnale tekkinud raud(II)- ja raud(II,III) oksiidide redutseeriv toime sulfaatidele ja väävlioksiididele, mis põhjustab oksiidide kaitsekelme hävimist metallipinnalt (dots. B. Torpan, H. Vilbok, E. Talimets, A. Siirde, E. Arumeel);

- töötati välja sulfiidse, disulfiidse ja sulfaat-

se väävli määramise meetodid kõrgtemperatuurilise korrosiooni produktides süsteemis teras-põlevkivituhk (dots. H. Vilbok).

Kateedris on teostatud rida analüütilise kallakuga tehnoloogilisi uurimistöid. Nii uuriti sõjajärgsel perioodil glaukoniidi eraldamist glaukoniitliivast, selle aktiveerimist ja termilist stabiliseerimist eesmärgiga saada ioniiti vee pehmendamiseks, kuid selle tulemuste tööstuslikku rakendamist ei järgnenud orgaaniliste H-katiooniitidena kasutatavate ioonivahetite tööstusliku sünteesi evitamise tõttu. (dots. H. Vilbok). Seejärel uuriti kateedris ioonivahetite sünteesi põlevkiviõli fenoolidest ja põlevkiviraskõlist. Saadud ioniit ületas keemiliste ja mehaaniliste omaduste poolest tol ajal laialdaselt kasutatava sulfos'e (dots. H. Vilbok). Uurimustest ioniitidega said alguse edaspidised uurimused ioonivahetusel ja õhukese kihi kromatograafial põhinevate analüüsimeetodite alal.

Silikaltsiidi tehnoloogia väljatöötamise perioodil uuriti kateedris silikaltsiidi vastupidavust mitmesugustele soolalahustele, samuti lahuste toimele, mis jäljendasid pinna- ja põhjavete keemilist koostist. Uurimuste tulemusi kasutati silikaltsiidist ehitusdetailide tootmise tehnoloogia väljakujundamisel (dots. R. Ott). Töötati välja glükoonhappe tootmine glükoosist anoodoksüdatsiooniga ja tehti ettepanekuid tehnoloogia täiustamiseks ravimpreparaadi kaltsiumglükonaadi tootmisel Riia Farmaatsiatehases (dots. R. Ott).

Seoses prof. M. Veiderma tööleasumisega kateedrijuhatajana 1971. a. ning mineraalväetiste ja söötade probleemlaboratooriumi ületoomisega kateedri juurde on osa õppejõududest olnud seotud fundamentaal- ja rakendusuuringutega fosfaatide keemia ja tehnoloogia alal. Kateedri õppejõudude poolt (dots. M. Põldme, ass. J. Põldme, vanemõpetaja L. Viisimaa) teostatud uurimustest on olulisemad uute fosfaatide lahutamis- ja määramismeetodite väljatöötamine keerukates segudes; kaltsium- ja magneesiumvesinikfosfaatide termilise dehüdratatsiooni seaduspärasuste selgitamine; kondenseeritud fosfaatide ja looduslike

mineraalide vaheliste reaktsioonide tingimuste ja kemismi määramine; haruldaste muldmetallide sisalduse määramine eesti fosforiitides ning nende eraldamise võimaluste uurimine fosforiitide keemilisel töötlemisel. Nimetatud tööde tulemusi ja rakendusi on põhjalikumalt esitatud mineraalväetiste ja söötade probleemlaboratooriumi teadustöö ülevaates.

Kateedri liikmed on täitnud ka instituudi teadusliku uurimise sektori kaudu laekunud tellimustöid ja lepingulisi töid vabariigi tööstuse ja põllumajanduse abistamiseks. Sõjajärgsel perioodil (1944-1954. a.) olid need tööd põhiliselt ekspertanalüüsid või üksikanalüüsid, kuna sellal vabariigi tööstusettevõtetes ja ministeeriumidele alluvates uurimisinstituutides polnud veel vajalikku laboratoorset baasi ja kaadreid. Tellimustööde täitmine on aja jooksul vähenenud, aga lepinguliste uurimistööde maht suurenenud. Suurematest ja teaduslik-praktilise väärtuse poolest kaalukamatest lepingutöödest tuleks mainida järgmisi:

- põlevkivi tolmküttel töötavate katelde küttepindade sadestiste keemilise koostise määramine ja tekkepõhjuste selgitamine, koostöös tööstusliku soojusenergeetika kateedriga (dots. B. Torpan, dots. H. Vilbok, dots. H. Hõdrejärv);
- Põhja-Eesti paekivide keemilise koostise uurimine, et selgitada nende sobivust ehitusmaterjalide ja keemiatööstuse toormena, koostöös tolleaegse keemilise tehnoloogia kateedriga (dots. H. Vilbok);
- Mustamäe elamurajooni soojaveetorustiku ummistumise ja korrosiooni põhjuste uurimine ning võimaluste selgitamine nende likvideerimiseks, samuti uurimused lämmastiku- ja fosforiühendite eraldamiseks kalakasvatuse heitveest, koostöös sanitaartehnika kateedriga (dots. E. Talimets, dots. K. Help);
- ENSV TA Keemia Instituudis sünteesitud pindaktiivsete dialküülfenüülsulfonaatide inhibeerivate omaduste uurimine metallide korrosiooni suhtes, olenevalt keskkonnatingimustest ja sulfonaatide molekulmassist ning struktuurist (dots. V. Kallast);

- uurimused lähteandmete saamiseks Kohtla-Järve Liitväetiste Tehasele fosfokipsi jäätkhappe neutraliseerimiseks ja fluoriühendite eraldamiseks, samuti fosfokipsi otstarbekamaks paigutamiseks keskkonnakaitse seisukohalt (prof. M. Veiderma, dots. K. Help);

- uurimused polümeersete materjalide pinna aktiveerimiseks ja nende katmiseks erinevate värvipigmentidega, koostöös orgaanilise keemia kateedriga (dots. K. Help);

- põlevkivi õhuhapnikuga oksüdatsiooni uurimine karboksüülhappete tootmiseks, koostöös orgaanilise keemia ja pürogeensete protsesside kateedriga (dots. H. Vilbok, dots. R. Ott);

- õliärastusturba tootmistehnoloogia väljatöötamine, saadud turba katsetamine õli eraldamiseks Tallinna lahe veelt (dots. R. Ott);

- uurimused toksiliste raskmetallide sisalduse määramiseks ENSV looduslikes veekogudes, sademetes, loomsetes ja taimsetes materjalides, eriti looduskaitsealadel (Matsalu, Vilsandi, Viidumäe, Nigula) ja Lahemaa rahvuspargis (dots. H. Hödrejärv, dots. R. Ott).

Kateedrist on alguse saanud mõned uurimissuunad, mis hiljem arenesid edasi teiste kateedrite uurimistöös (pooljuhtmaterjalide keemia ja tehnoloogia füüsikalise keemia kateedris, polümeersete materjalide pinna oksüdeerimine orgaanilise keemia kateedris).

Kateedri uurimistöö materiaalne baas on pidevalt, kuigi aeglaselt, täienenud. Sealjuures uute aparaatide ja seadmete saamine on mõjutanud oluliselt uurimuste suunitlust ja efektiivsust. Näiteks firma "Pye Unicam" arvutiga varustatud aatomabsorptsioonspektromeetri saamine 1981. aastal andis õige hoo keskkonna seisundi analüütilisele uurimisele, tõstis selle taset ja resultatiivsust.

Eeltoodud uurimistööde tulemused on enamikus publitseeritud Tallinna Polütehnilise Instituudi Toimetistes, vähemal määral ka üksikväljaannetena või kesk- ning välisajakirjades. Publikatsioonide referaate, sageli ka täiendavat informatsiooni on nõutud

mitmete vennasvabariikide ja välisriikide uurimisinstituutide või kõrgkoolide teadlaste poolt.

Kateedri teadustöö tulemusi on esitatud mitmetel nõupidamistel, konverentsidel ja sümpoosionidel kodu- ja välismaal, neid koos teaduslik-tehnilise progressi saavutustega on propageeritud ENSV Teaduslik-Tehniliste Ühingute Nõukogu, ühingu "Teadus" ja D.I. Mendelejevi nim. Keemia Seltsi Eesti Osakonna poolt korraldatud kursustel, seminaridel ja loengutel, eriti looduskaitse, korrosiooni, vee pehmendamise ning fosfaatide keemia ja tehnoloogia alalt.

Kateedril on kujunenud tihedad tööalased sidemed ENSV ja teiste liiduvabariikide kõrgkoolide ja uurimisinstituutidega, eriti Tartu, Moskva ja Leningradi Riiklike Ülikoolidega, ENSV TA Keemia, Zooloogia ja Botaanika ning Eksperimentaalbioloogia Instituudiga, Eksperimentaalse ja Kliinilise Meditsiini Instituudiga, Betooni ja Raudbetooni Teadusliku Uurimise Instituudiga. Tihe koostöö füüsikalis-keemiliste analüüsimeetodite ja korrosiooniprotsesside uurimise alal on kujunenud Budapesti Tehnikaülikooliga.

Kateedri õppejõude on kolmel korral autasustatud Eesti NSV riikliku preemiaga: 1949. H. Vilbok töö eest "Glaukoniidi ioonivahetuse olenevus keemilisest ja termilisest käsitlusest", 1950. a. H. Vilbok ja R. Ott kollektiivi koosseisus uurimuse eest "Põlevkiviõli ümbertöötamine" , 1975. a. M. Veiderma kollektiivi juhendajana töö "Oobolusfosforiitide fosforväetisteks ja söödafosfaatideks töötlemise teaduslik-tehnilised alused" eest.

Koos teadustöö arenguga kateedris on kasvanud õppejõudude teaduslik kvalifikatsioon. Kateedri praegusest 11 õppejõust (professor M. Veiderma, dotsendid V. Kallast, H. Hõdrejärv, K. Help, L. Pets, E. Talimets, M. Põldme, L. Viisimaa, vanemõpetaja J. Põldme, assistendid A. Vaarmann, M. Alev) omab 9 teaduslikku kraadi, mis on omandatud aspirantuuris Moskvas, Leningradis, Tartus või Tallinnas või tehes dissertatsiooni töö kõrvalt. Praegune kateedrijuhataja prof. M. Veiderma

omandas doktorikraadi 1972. a., kaitstes Moskvas Väetiste ja Insektofungitsiidide Teadusliku Uurimise Instituudis dissertatsiooni teemal "Oobolusfosforiidi fosforväetisteks ja söödafosfaatideks töötlemise protsesside uurimine".

Kateedri uurimistöös on osalenud ka üliõpilased, eriti ajavahemikul 1944–1960. a., kui analüütilise keemia laboratoorsete tööde maht oli suurem. Seetõttu omandasid üliõpilased vajaliku vilumuse analüütilisteks töödeks, mis võimaldas neil osaleda kateedri plaanilistes uurimistöödes või teha omaette jõukohast uurimistööd. Suur osa nii TPI keemiateaduskonna praegustest õppejõududest kui ka ENSV TA Keemia Instituudis ja teistes uurimisasutustes töötavaist TPI keemiateaduskonna lõpetanuist osalesid II kursuse üliõpilastena kateedri eksperimentaalses uurimistöös. Hilisemal perioodil, seoses insener-tehnoloogilise suunitluse tugevnemisega õppetöös, analüütilise keemia laboratoorsete tööde maht oluliselt vähenes, vähenes ka nooremate kursuste üliõpilaste osavõtt eksperimentaalsest tööst. Alates 1971. aastatest osalevad kateedri teadustöös peamiselt vanemate kursuste üliõpilased, eelkõige õppe-uurimistööde ja diplomitööde tegemise korras.

Erinevatel perioodidel on kateedri juures olnud ka aspirantuur, seejuures pidevalt 1974. aastast prof. M. Veiderma juhendamisel. Seni on aspirantuuri lõpetanud ja kandidaadidissertatsiooni kaitsnud 8 inimest.

Kateedri teadustöö osa on ka õpikute ja õppevahendite koostamine ja väljaandmine kateedris õpetatavates distsipliinides. Neist vabariiklike kirjastuste poolt on välja antud: "Keemia ülesannete kogu" (4 kordustrükis, autorid R. Ott, A. Piksarv, E. Talts) ja "Tähtsamate keemiasaaduste tehnoloogia" (autorid M. Veiderma ja L. Mõlder). TPI kirjastusosakonna poolt on trükis avaldatud 17 õppevahendit õpetatavate ainete teoreetilise kursuse raskemini omandatavate ja iseseisvaks läbitöötamiseks ettenähtud osade kohta või laboratoorsete tööde juhenditena. Enamik neist on välja antud nii eesti kui ka vene keeles ja kordustrükkidena.

Kateedri praegune uurimistöö on koondunud kolme suunda - fosfaatide keemia ja tehnoloogia (koos mineraal-

väetiste ja söötade probleemlaboratooriumiga), analüütilised meetodid keskkonnakaitses, metallide korrosioon. Nende edukas täitmine on kateedri panuseks keemiateaduse ja meie maa rahvamajanduse arengusse.

M. Veiderma, H. Vilbok

Development of Research in the Department of Inorganic and Analytical Chemistry

Abstract

A review of the subject matter, the results of research and the staff of the department of inorganic and analytical chemistry from its foundation in 1936 to our days is presented.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 547.+577.1(091)

A. Kõstner

ORGAANILISE JA BIOKEEMIA KATEEDRI AJALOOST

Orgaanilise ja biokeemia kateedri (edaspidi lühendatult OBK) ajaloo käsitlemisel jääks kitsaks selle allasutuse eraldiseisev vaatlemine Tallinna **Tehnikainstituudi** asutamispäevast alates. OBK ajaloo juured on seotud keemiateaduse selle haru arenguga Tartu Ülikoolis. Nõukogude korra tingimustes on OBK eelkäijad olnud mitmete uute TPI allasutuste ja ka teistesse süsteemidesse kuuluvate teadusasutuste lähtepunktiks. OBK oma praeguses koosseisus ning praeguse uurimistöö suunitlusega on välja kujunenud keerulises hargnemiste ja ka taasühinemiste süsteemis. Sellest arenguprotsessist annab hea ülevaate juurdelisatud skeem.

Kõigepealt käsitleme lühiülevaatena OBK eelajalugu Tartu Ülikooli koosseisus. OBK otsene eelkäija, Tartu Ülikooli orgaanilise keemia kateeder koos tema juures tegutseva õlikivide laboratooriumiga oli oma juhataja, professor Paul Kogermani isiku kaudu Tallinna **Tehnikainstituudi** moodustamise üheks algrakuks. Tartu Ülikooli orgaanilise keemia kateedri kujunemise juuri võib jälgida alates ülikooli taasavamisest 1802. aastal /1/. Esialgne diferentseerimata keemiakateeder eksisteeris sellest ajast alates pidevalt, kusjuures professoritena töötas terve rida Venemaa ja maailma keemiateadusesse olulisi jälgi jätnud õpetlasi, kes saavutasid silmapaistvaid tulemusi looduslike ühendite keemia valdkonnas. Eriti väärivad märkimist C.E.H. Schmidt (1822-1894), J. Liebigi ja F. Wöhleri õpilane, tollal alles tekkiva biokeemia üks rajajaid, füsioloogia keemiliste aluste loojaid, süsivesikute mõiste autor; G.H.J.A. Tammann (1861-1938),

kelle uurimused ensüümide kineetika alal on vaadeldavad esimeste töödena füüsikalis-keemilise bioloogia alal ja I.L. Kondakov (1857–1931), esimese sünteetilisele kautšukile pühendatud monograafia autor (töötas küll farmaatsiaprofessorina), kelle töid olid aluseks P. Kogermani teadusliku profiili väljakujunemisel.

Selle ajajärgu teadustöö ajalooga tutvumiseks võib kasutada ka TRÜ keemiaosakonna ajaloole pühendatud kogumikku /2/.

Silmapaistev tehnilise keemia professor M. Wittlich (Vitsut) (1866–1933) tegeles ka suhkru- ja tärklisetööstuse probleemidega, olles ühtlasi koos P. Kogermaniga põlevkivi süstemaatilise uurimise rajajaid.

Suurkujuks, kelle tegevusest algab vahetult praeguse OBK ajalugu, on akadeemik Paul Kogerman (1891–1951), kelle elutööle on pühendatud eraldi väljaandeid /3, 4/. Tema roll Tallinna Polütehnilise Instituudi loomise initsiaatori ja esimese rektorina leiab valgustamist teistes juubeliväljaannetes. P. Kogermani teadusliku töö põhisuundi oli kaks. I.L. Kondakovi töödest tulenes küllastamata süsivesinike sünteesi, nende polümerisatsiooni kineetika ja keemia uurimine. Koos M. Wittlichiga algatas ta põlevkivi termilise töötlemise produktide uurimise, mis kujunes P. Kogermani juhtimisel kompleksseks ja laiahaardeliseks põlevkivikeemia uurimissuunaks, mis tänapäevani leiab viljelemist mitmetes uurimisasutustes.

P. Kogerman lõpetas Tartu Ülikooli 1918. a., valmistus õppejõuks stipendiaadina välismaal. 1925. a. sai ta esimeseks korraliseks professoriks orgaanilise keemia alal, seega Tartu Ülikooli orgaanilise keemia kateedri rajajaks. Samal ajal alustas töid ka tema poolt juhitav õlikivide laboratoorium. See õppe- ja uurimistööde kompleks, kateeder teaduslaboratooriumiga saigi vahetuks aluseks praegusele kateedrile.

Tallinna Tehnikainstituudi loomisel 1936. a. tuli P. Kogerman koos oma assistendi H. Raudsepa ja osa abijõududega Tartust üle. Koos temaga toodi täielikult üle ka õlikivide laboratoorium. Seega sai orgaanilise keemia kateedri rajamisel aluseks Tartu Ülikoolis väl-

jakujunenud kollektiiv, teaduspagas ja tööstiil.

Orgaanilise keemia kateeder koos õlikivide laboratooriumiga alustas oma tööd keemiahooneks ümbersisustatud endises administratiivhoones Marati t. 4 (tollal Bekkeri tänav). Seoses uute laboratooriumide loomisega täienes oluliselt seadmepark. Prof. H. Raudsepp meenutas hiljem korduvalt oma tööd sel perioodil laboratooriumide varustamisel põhiliselt importtellimustel saadavate seadmetega. Perioodil 1936–1940 kujunes kateeder koos õlikivide laboratooriumiga märkimisväärse teadusliku tasemega kompaktseks allasutuseks. Tallinna Polütehnilise Instituudi moodustamisel pärast nõukogude võimu taaskehtestamist Eestis sai allasutus orgaanilise ja bioloogilise keemia kateedri nime. Kahjuks pole midagi teada selle perioodi töödest bioloogilise keemia vallas. Nähtavasti jäi aeg Suure Isamaasõja puhkemiseni liiga napiks biokeemia alal kavandatud õppe- ja teadustöö väljaarendamiseks.

Okupatsiooniaja rasketes tingimustes, kui prof. P. Kogerman viibis Sverdlovski oblastis, oli kateedri juhtimine H. Raudsepa õlul. Kateedri tegevusest sellel perioodil võib mainida teravast, näljale lähenevast toidunappusest tulenenud aktiivsust sahhariini sünteesi alal. Teaduslikus mõttes lihtsa ülesande preparatiivne lahendamine nõudis aga head sünteetikukätt ja võimaldas sünteesijatele materiaalseid hüvesid, tarbijaile aga füsioloogiliselt põhjendatud magusainälja rahuldamist. Sahhariini "isetegevuslik" süntees jätkus ka mõnel sõjajärgsel aastal.

Pärast Tallinna vabastamist ja õppetöö taasalustamist Tallinna Polütehnilises Instituudis algas kateedri tormiline areng. ÜK(b)P ja Nõukogude valitsuse poolt arendatav teaduslik-tehnilise progressi poliitika nõudis teadustöö radikaalset intensiivistamist meiegi vabariigis. TPI orgaanilise keemia kateeder osutus selleks baasiks, millest hargnesid paljud meie vabariigi teaduselu tänapäevast profiili määravad harud. Nimetame neist järgmisi: ENSV TA Keemia Instituut ning Termofüüsika Instituut kateedri osavõtul rajatud ETTUK järeltulijatena, ENSV TA

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut kateedri kasvandiku ja õppejõu akad. E. Lippmaa poolt alustatud radiospektroskoopia-alaste uurimistööde laiahaardelise väljaarendusena, Kohtla-Järvel töötav Põlevkivi TU Instituut oma põhikaadri formeerumisega - sealhulgas esimese direktori, kateedri endise õppejõu J. Petuhhovi kaudu. TPI keemiateaduskonna enda raames on kateedrist otseselt pärinevaks toiduainete tehnoloogia kateeder koos harulaboratooriumiga ja põlevkivikeemia ja sünteesi laboratoorium, selle kaudu ka puidutöötlemise kateeder.

Sellest paljuharulisest keerukast organisatsioonilisest puust (vt. skeem) tuleb järgnevalt vaatluse alla järgmine ring - orgaanilise keemia kateeder koos orgaaniliste ainete tehnoloogia kateedriga, nende kateedrite juures töötanud probleemlaboratooriumid (kuni prof. A. Aarna lahkumiseni kateedrijuhataja ametikohalt) ning ajutiselt toiduainete tehnoloogia kateedri raames töötanud inseneriensümoloogia-biotehnoloogia uurimissuund.

Inseneriensümoloogia, kaasaja biotehnoloogia ühe kaalukama haru arendamise ajalugu ja teadustulemused on esitatud käesolevas kogumikus eraldi artiklina. Alljärgnevalt vaatleme orgaanilise ja põlevkivikeemia arendamist TPI-s.

Nagu juba mainitud, tõi P. Kogerman endaga kaasa kaks uurimissuunda. Põlevkivikeemia alal uuriti kerogeeni keemilist koostist, selle termilise lagunemise kineetikat, põlevkiviõlide termilist krakkimist, põlevkiviõlist vedelkütuste saamise tehnoloogiat, bituumeni omadusi ning kasutamist ja paljusid teisi samasse ainevalda kuuluvaid küsimusi. Uurimistulemuste kohta ilmus kaalukaid töid P. Kogermani sulest /5,6/. Orgaanilise keemia valdkonnas uuriti dieenide kui polümeriseerumisvõimeliste ühendite sünteesi ja reaktsioone.

Kateedri teadustöö arenemisega algas ka kõrgema kvalifikatsiooniga teaduskaadri ettevalmistamine. P. Kogermani juhendamisel said oma kandidaadikraadi Hugo Raudsepp**, Agu Aarna**, Olaf Eisen.** Järgnevatel aastatel on kateedri päevaste ja kaugõppeaspirantide või kraaditaotlejatena

* Hiljem kaitsnud doktorikraadi.

** Hiljem Eesti NSV Teaduste Akadeemia liige.

teaduskandidaadi astme saanud kümneid tuntud keemiateadlasi. Oma kandidaadikraadi said prof. H. Raudsepa juhendamisel Karl Kask, Jevgeni Petuhhov, Eduard Piiroja, Hergi Karik, Ado Köstner*, Maret Mikkal, Heino Kipper, Vello Mihkelson, Helvi Uibopuu, Illi Einborn, Maare Siirak, Endel Järv, Kalju Karolin, Enno Raidma, Endel Rajavee, Tiit Purre. Prof. A. Aarna juhendamisel on kandidaadikraadi kaitsnud Endel Lippmaa**, Aleksander Garbusov, Aino Siirde, Georgi Ozerov, Kalju Help, Karl Kiisler, Leevi Mölder, Ülo Lille**, Harald Silland, Peeter Lageda, Viktor Jefimov*, Endel Piik, Hindrek Tamvelius, Kadri Siimer, Avo Rätsep, Kaarli Urov, Enn Siimer, Jüri Kann*, Aime Suurpere, Jüri Tanner, Jüri Vabaoja, Tiit Kaps, Peep Christjanson, Kadri Soidra, Kalju Kiiss, Ilja Auriste, Olga Velitskaja, Anti Viikna, Jüri Teder, Jüri Soone, Anatoli Akselrod, Jaak Arro, Arkadi Ebber, Juri Žirjakov, Endel Rikk.

L. Mölder osales mõnede A. Aarna aspirantide kaasjuhendajana, tema juhendamisel on kaitsnud Olga Metlitskaja.

Kateedri õppejõududest kaitsesid oma doktoritöö Agu Aarna 1953. a. ja Hugo Raudsepp 1954. a.

Teine kateedris arendatud uurimissuund oli seotud dieenide uurimisega. P. Kogerman leidis uue meetodi 1,4-alkadieenide sünteesiks ja uuris dieenide polümerisatsiooni- ja liitumisreaktsioone. Antud uurimissuunas saadi rahvusvahelise tunnustuse leidnud tulemusi, kuid sõjajärgsetel aastatel kontsentreerus uurimistööde temaatika põlevkivikeemia uurimisele ning uurimistööd alkadieenide valdkonnas vaibusid.

Pärast P. Kogermani surma 1951. a., seoses teadusliku uurimistööde mahu ja keemik-tehnoloogide ettevalmistamise laienemisega jagunes kateeder kaheks. H. Raudsepa juhtida jäi orgaanilise keemia kateeder, A. Aarna asus juhtima uut, kütuste keemia kateedrit. Sama kateeder töötas alates 1959. a. kütuste ja orgaaniliste ainete tehnoloogia, alates 1961. a. orgaaniliste ainete tehnoloogia kateedrina. A. Aarna jäi kateedrijuhatajaks ka TPI rektori ametikohale asumisel 1960. a. Alates 1964. a. oli kateedri juhatajaks dots. Harald Silland. 1968. aastal, kui

orgaanilise keemia kateedrist eraldus iseseisev toiduainete tehnoloogia kateeder, ühines orgaaniliste ainete tehnoloogia kateeder uuesti orgaanilise keemia kateedriga prof. H. Raudsepa juhatamisel.

Periood 1951–1968. a. oli orgaanilise keemia, eriti põlevkivikeemia uurimistööde kõrgpunktiks.

Mõlemad professorid said 1961. a. Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondentliikmeteks, nende juhendamisel alustas tööd paevane aspirantuur ning laiendati riigieelarvelist ja lepingulist uurimistööd.

Mõlema kateedri juurde loodi probleemlaboratooriumid. Esimeseks neist oli A. Aarna juhtimisel töötav põlevkivi keemia ja tehnoloogia probleemlaboratoorium (1957), veidi hiljem (1959. a.) loodi H. Raudsepa juhendamisel töötav polümeeride sünteesi laboratoorium. 1966. a. NSVL Teaduse ja Tehnika Komitee korraldusel laboratooriumid ühendati ja töö jätkus põlevkivikeemia ja sünteesi probleemlaboratooriumina A.Aarna juhendamisel.Selle allasutuse viljakat teadustööd käsitleb käesolevas kogumikus eraldi artikkel.

Kuigi mõlema professori juhtimisel toimuvad uurimistööd jäid seotuks põlevkivikeemia probleemidega, kujunesid kummalgi kateedril välja iseseisvad uurimismeetodid ja töösuunad. H. Raudsepa juhendamisel jätkusid tööd põlevkivifenoolide fraktsioneerimise ja analüüsi alal (A. Köstner), tegeldi orgaanilise sünteesiga põlevkivikeemia valdkonnas (E. Piiroja, H. Kipper, V. Mihkelson). Töödest põlevkiviproduktide sihipärase oksüdeerimise valdkonnas (H. Karik, M. Siirak), kujunes välja gaasiliste süsivesinike katalüütilise oksüdeerimise suund (M. Mikkal, I. Einborn, H. Uibopuu). Laboratoorses mastaabis töötati välja efektiivne meetod etaanhappe sünteesiks, mis paraku jäi aga praktikas rakendamata. Analüütiliste meetodite väljaarendamise alal väärib eriti märkimist V. Mihkelsoni poolt loodud ja rida aastaid viljeldud krüoskoopiline molekulmasside määramise meetod.

Omaette uurimissuunaks oli rea aastate vältel settekivimite orgaanilise osa uurimine. Selle suurt täpsust nõudva analüütilis-preparatiivse töö põhiteostajaks oli Evald Ellman.

Üksikutest eraldiseisvatest uurimistöödest neil aastatel võib nimetada ka katusekattematerjalide ilmastikukindluse parandamist ning loodusmaterjalide radioaktiivsuse määramist.

A. Aarna juhendamisel tehtud töod olid orienteeritud esmajoones kaasaegsete instrumentaalsete meetodite kasutamisele ja edasiarendamisele. Nii leidsid kasutuselevõttu tollal unikaalsed spektrofotomeetria (L. Mölder), gaasikromatograafia, termodifusioon, tsoonisulatus. Nende uurimismeetodite rakendamisel oli kateeder meie vabariigis pioneeriks. Kateedris loodi vabariigi esimene gaasikromatograaf UH-1, mis Võru Gaasianalüsaatorite Tehases juurutatuna aitas oluliselt kaasa gaasikromatograafilise meetodi levimisele Nõukogude Liidus.

Omaette suureks saavutuseks oli E. Lippmaa poolt juhitavas uurimisgrupis tuumamagnetresonants-spektromeetri loomine. E. Lippmaa tööleasumisel ENSV TA Küberneetika Instituuti ja hiljem, Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi loomisel, kujunes sellest tööst üks meie vabariigi prestiižikamaid ja tulemusrikkamaid uurimissuundi. Tuumamagnetresonants-spektromeetri loomise ajal töötas kateedri juures ka väga tugev elektroonikute grupp, kus A. Sügise poolt loodi peale keemilisteks uurimisteks vajaliku elektronaparatuuri ka meie vabariigis esimene elektronmuusikariist "Varioola".

Sünteetilise suunitlusega töödest alustati põlevkivi utmisproduktidest eraldatavate kahealuseliste fenoolide, põhiliselt alküülresortsiinide ja formaldehüüdi kondensatsioonireaktsiooniga (K. Kiisler, P. Christjanson). Sellest kujunes välja liimvaigu DFK tehnoloogia loomine, juurutamine ja patenteerimine välismaal. Sedagi uurimissuunda käsitleb käesoleva kogumiku eri artikkel.

1956. a. alustati orgaanilise keemia kateedri baasil toiduainete tehnoloogia, alates 1962. a. ka ühiskondliku toitlustamise spetsialistide ettevalmistamist. Esimeseks selle suuna õppeainete õppejõuks ja kogu uute erialade õppetöö korraldajaks oli dots. Karl Kask,

alates 1960. a. ka ass. Ado Köstner. Nende juhendamisel alustati kuuekümnendate aastate alguses uurimistöid toiduainete keemia, biokeemia ja eriti rakendusensümoloogia valdkonnas. 1966. a. loodi kateedri juurde fermenditööstuse harulaboratoorium.

1968. a. eraldus kateedrist vastloodud toiduainete tehnoloogia kateedri juurde rakendusbioloogia ja toiduainete tehnoloogia probleemidega tegelev õppejõudude grupp ning harulaboratoorium. Nende uurimissuundade arengust tuleb juttu kogumiku eri artiklites.

Prof. H. Raudsepa juhatusel töötava orgaanilise keemia kateedri uurimistöö temaatika võib jagada kolmeks põhisuunaks. H. Raudsepa juhtimisel jätkusid tööd süsivesinike katalüütilise oksüdatsiooni alal. L. Möldri juhendamisel arenesid uurimistööd polaarsete ja assotsieerunud mitteelektrolüütide lahuste termodünaamika ning faasitasakaalu uurimise vallas. Rakendatuna põlevkivifenoolidele, andsid uurimistöö tulemused praktilise väljundi põlevkivifenoolide ekstraheerimise tehnoloogia täiustamiseks V.I. Lenini nim. Põlevkivikeemia Tootmiskoondises.

Kolmandaks, suhteliselt iseseisvaks uurimissuunaks kujunes dots. E. Piiroja juhendamisel polüolefiinide modifitseerimise uurimine. Uurimistööde esmaseks sihiks oli polüetüleeni pinna aktiveerimine trükkimise ja liimimise eesmärgil.

Seoses H. Raudsepa tervise halvenemisega valiti kateedri juhatajaks, professori kohusetäitjaks 1973. a. Leevi Mölder, kes töötas sellel ametikohal kuni 1983. a. Pärast H. Raudsepa surma 1976. a. lõpetati uurimistööd süsivesinike oksüdeerimise valdkonnas. Kateedris sai juhtivaks L. Möldri poolt juhendatav lahuste termodünaamika uurimise suund. Antud uurimissuuna raames saadi tähelepanuväärivaid teoreetilise ja praktilise väärtusega tulemusi, mille lähem analüüs on toodud käesolevas kogumikus eraldi artiklitena.

Järjekordne reorganiseerimine toimus 1983. a., mil kateeder sai praeguse, orgaanilise ja biokeemia kateedri nime. Kateedri juhatajaks valiti 1973. aastast toiduainete tehnoloogia kateedrit juhatanud prof. A. Köst-

ner. Kateedri õppetöö ülesannetele liitusid biokeemia kompleksi kuuluvate distsipliinide õpetamine ja eriala 1007 raames spetsialiseerimine biotehnoloogia erialale. Kateedri juurde toodi üle 1975. a. loodud riigieelarveline inseneriensümoloogia uurimisgrupp (alates 1986. a. biotehnoloogia probleemlaboratoorium).

Seoses L. Mõldri ja rea töötajate lahkumisega TPI-st läks tema poolt juhendatud uurimistöö põhiraskus üle ENSV TA Keemia Instituuti. Viimased uurimistööd antud valdkonnas lõpetati kateedris 1985. a.

Käesoleval ajal on OBK teadustöö põhisuunaks tööstusliku biotehnoloogia probleemid. Ensüümkatalüüsi rakendamise kõrval on kasutusele võetud ka rakusünteesi meetod ning pööratakse tähelepanu loodusproduktide eraldamisele ning puhastamisele.

Kateedri põhisuuna kõrval töötab edukalt dots. E. Piiroja poolt juhitav uurimisgrupp, mis on oma põhitähelepanu pööranud polüolefiinide termilise lagundamise protsessi uurimisele. Saadud positiivsed tulemused peavad kujunema aluseks polüetüleeni jäätmete utiliseerimistehnoloogia väljatöötamisele.

Eksperimentaalsete uurimistööde kõrval on kateeder tegelnud ka paljude oluliste teaduslik-organisatsiooniliste ja -metoodiliste küsimustega. Prof. H. Raudsepp oli pikki aastaid Üleliidulise D.I. Mendelejevi nim. Keemia Seltsi vabariikliku organisatsiooni eesotsas ning juhtis vabariikliku terminoloogiakomisjoni tööd. Selle töö tulemusi kroonis vene-eesti keemiasõnaraamatu ilmimine 1982. a. Kateedri õppejõududest on selle koostajate hulgas H. Raudsepp, A. Kõstner ja L. Mõlder.

Ülaltoodud lühiülevaade OBK ja talle eelnenud allasutuste teaduslikust tegevusest näitab, et kateeder on eelneva viie aastakümne jooksul edukalt töötanud orgaaniliste ainete tehnoloogia täiustamise alal, pööranud tähelepanu teoreetiliste küsimuste uurimisele, uute uurimismeetodite rakendamisele ja vabariigi rahvamajanduse arendamise probleemide lahendamisele. Ka oma praeguses koosseisus ning väljakujunenud uurimissuundades jätkab OBK kollektiiv tööd teaduslik-tehnilise progressi eesliinil olevate teoreetiliste ülesannete täitmisel.

Autor avaldab tänu dots. L. Mõldrile käsikirjaliste ja keem. kand. H. Kipperile suuliste materjalide eest, mida on kasutatud käesoleva artikli koostamisel. Autor avaldab tänu EMSV TA korrespondentliikmele prof. A. Aarnale, kolleegidele dots. M. Mikkalile, dots. E. Piirojale, dots. E. Siimerile ja vanemteadur P. Christjansonile käsikirja läbivaatamisel tehtud kriitiliste märkuste ja täienduste eest.

Suurima tänutunde ja lugupidamisega meenutab autor oma juhendajat, kateedri õpet asutajat ja kõige pikaajalisemat juhatajat, EMSV TA korrespondentliiget prof. Hugo Raudseppa.

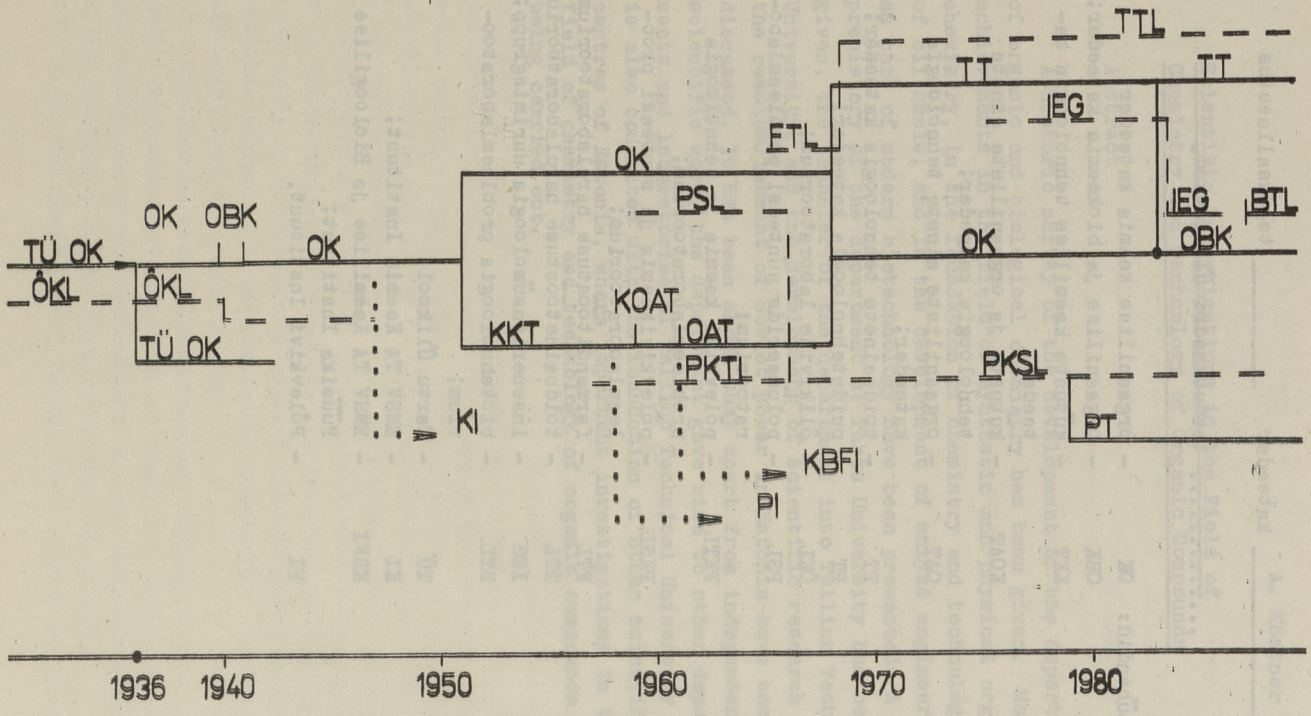
Kirjandus

1. S i i l i v a s k K. Tartu Riikliku Ülikooli ajalugu. II. Tln., Eesti Raamat, 1982. 430 lk.

2. I l o m e t s T. jt. Tartu Riikliku Ülikooli keemiaosakond 1947–1972. Tartu, TRÜ, 1972. 238 lk.

3. M a r t i n s o n H., M a r t i n s o n K., Akadeemik Paul Kogerman – põlevkivikeemia rajaja Eestis. Tln., Valgus, 1981. 63 lk.

4. Paul Kogermani publikatsioonid ja käsikirjad. Nimestik. Tln., TPI, 1981. 75 lk.



Skeem 1. Orgaanilise keemia kateedri ja temaga seotud kateedrite-allasutuste kronoloogiline areng

_____ kateeder _____ teadusallasutus

..... teaduskaadri üleminekud.

Lühendid:

OK	- orgaanilise keemia kateeder;
OBK	- orgaanilise ja biokeemia kateeder;
KKT	- kütuste keemilise tehnoloogia kateeder;
KOAT	- kütuste ja orgaaniliste ainete tehnoloogia kateeder;
OAT	- orgaaniliste ainete tehnoloogia kateeder;
TT	- toiduainete tehnoloogia kateeder;
PT	- puidutehnoloogia kateeder;
ÕKL	- õlikivide laboratoorium;
PSL	- polümeeride sünteesi probleemlaboratoorium;
PKTL	- põlevkivi keemia ja tehnoloogia probleemlaboratoorium;
PKSL	- põlevkivikeemia ja sünteesi probleemlaboratoorium;
FTL	- fermenditööstuse harulaboratoorium;
TTL	- toiduainetööstuse harulaboratoorium;
IEG	- inseneriensümoloogia uurimisgrupp;
BTL	- biotehnoloogia probleemlaboratoorium;
TÜ	- Tartu Ülikool;
KI	- ENSV TA Keemia Instituut;
KBFI	- ENSV TA Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut;
PI	- Põlevkivi Instituut.

A. Köstner

Scientific Investigations in the Field of Chemistry and Technology of Organic Compounds

Abstract

A historic survey of the development of the department of organic and biological chemistry has been given. Main achievements in the field of synthetic and physical organic chemistry, in the foundation of chemistry and technology of oil shale, and in the development of enzyme engineering as part of modern biotechnology have been presented. A short prehistory of the department at Tartu University has been given, the transfer of the department into Tallinn Technical University, and the development of scientific research after the reestablishment of Soviet power in Estonia have been discussed. It has been shown that apart from independent scientific work, the department gave rise to other departments and laboratories of Tallinn Technical University and is also connected with the foundation of other scientific centres of Estonia, where important investigations in the field of chemistry and technology of organic compounds are being carried out.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 541.1(09)

M. Raukas, T. Nirk

FÜÜSIKALISE KEEMIA KATEEDRI TEADUSTÖÖST

Füüsikalise keemia kateedri ajaloo võib teadustöö seisukohalt jagada kolme perioodi:

1) 1936 ... 1944;
2) 1944 ... 1960;
3) 1960 kuni praeguse ajani.

Kui õppetöös on kõikidel perioodidel arvestatud eelmiste etappide kogemusi ja taotletud järjepidevust, siis teadustöö temaatika on neil etappidel muutunud.

Esimene periood. Füüsikalise keemia kateeder (omaaegse nimetusega füüsikalise keemia laboratoorium) loodi Tallinna Tehnikainstituudis üheaegselt selle asutamisega 1936. aastal. Laboratooriumi juhatajaks kutsuti Tartust Adolf Parts (s. 1904). A. Parts oli Tartu Ülikooli lõpetanud 1925. a., magistrikraadi saanud 1926. aastal ning doktoritöö neutraalsoolade mõju kohta ioonreaktsioonide kiirusele kaitsnud 1929. aastal. Seejärel töötas ta Tartu Ülikoolis eradotsendina (1930) ja dotsendina (alates 1934). Ta oli väliskomandeeringute ajal Göttingenis prof. A. Euckeni laboratooriumis tegelnud lihtsate süsivesinike moolsoojuste määramise ja kvantmehaaniliste arvutustega ning Madridis prof. E. Molesi juures orgaaniliste ühendite dipoolmomentide määramise ja arvutamisega. Need olid esimesed kvantkeemilised arvutused Eestis.

Füüsikalise keemia laboratooriumi uurimissuunaks kavandati reaktsioonide kineetika nii lahustes kui gaasides; elektrolüütlahuste elektrijuhtivuse ja dielektriliste konstantide määramine, seega Tartu perioodi töö jätkamine. Prof. A. Partsi juhendamisel valmis 1940. aastal kateedri

assistendi Erika Taltsi magistritöö "Kaalium- ja baariumioonide mõju ioonreaktsioonide kiirusele väikeste üldioontugevuste juures." Töös näidati, et nii Ba^{+2}- kui ka K^{+}- iooni spetsiifiline toime esineb ka väga madalatel kontsentratsioonidel, mida ei seleta Debye-Hückeli ja Brønstedi teooria. Ioonreaktsioonide kineetika alast tööd jätkas H. Künnap La^{+3}-iooni spetsiifilise mõju uurimisega bromiidiooni ja tiosulfaatiooni vahelise reaktsiooni kiirusele.

1938. aastal töötas A. Parts USA-s Cold Spring Harboris prof. R. Fricke juures, kus määras aminohapete lahuste elektrijuhtivust ja dielektrilisi konstante. Töö avaldati ajakirjas "Journal of the Physical Chemistry". Sellesuunalised uurimused jätkusid ka Tallinnas, kus mõõtmisi tehti dioksaani ja vee segudes. Tulemusi sai seletada dioksaani toimel esineva vee struktuuri muutusega. Sõda ja alanud Saksa okupatsioon takistasid kavandatud uurimistööde elluviimist. 1943. aastal lahkus A. Parts Eestist.

Teine periood. Peale ENSV vabastamist fašistlikust okupatsioonist sai füüsikalise keemia kateedri juhatajaks dots. L. Schmidt (1894 ... 1982), kes töötas sellel kohal kuni kateedri sulgemiseni 1960. aastal. L. Schmidt saabus Leningradist Tallinna 1944. aastal EKP KK väljakutse põhjal. L. Schmidt oli diplomitöö teinud prof. Vrevski laboratooriumis Leningradi Riiklikus Ülikoolis auru ja vedeliku tasakaalu uurimise alalt, kandidaadidissertatsiooni teemal "Klooraadikhapete assotsiatsioon vesilahustes" kaitsnud 1940. aastal. L. Schmidt oli töötanud õppejõuna reas Leningradi õppeasutustes, aastatel 1930...1942 dotsendina Lensoveti nimelises Keemilise Tehnoloogia Instituudis. TPI-s oli L. Schmidt lisaks kateedrijuhataja ametikohusele keemiateaduskonna dekaan (1944...1946), instituudi asedirektor (1946...1950) ja direktor (1951...1960).

Kateedri teadustöös tegeldi sel perioodil eelkõige põlevkivibensiini ja -õli kvantitatiivse rühmaanalüüsiga. Põlevkivibensiini analüüsil võeti 1948. aastal L. Ründali, E. Taltsi jt. poolt esimesena Eestis kasutusele kromatograafia. Kasutati vedelik-adsorptsioonikromatograafiat

silikageelil väljatõrjumismeetodil etanooliga. L. Ründali vastavateemaline kandidaaditöö valmis 1956. aastaks. Kromatografeerimiseks võetud fraktsioonide kvantitatiivseks rühmaanalüüsiks võeti kasutusele peale füüsikaliste suuruste (tihedus, murdumisnäitaja, eridispersioon jt.) veel ampermeetrilisel tiitrimisel määratud broomiarv. Aparatuur oli konstrueeritud elektroonika kateedri dotsendi P. Plaki poolt.

Põlevkiviõli olefiinide struktuuri ja erineva struktuuriga olefiinide sisalduse määramiseks kasutas A. Piksarv katalüütilist hüdrogeenimist **plaatinakatalüsaatoril** vedelfaasis. Töö põhines S. Lebedevi poolt avastatud seaduspärasusel, et erineva asendusastmega **etüleenide segu puhul on hüdrogeenimiskiirus suurim ühelisasendatud etüleenil (RCH = CH_2) ja kiirus väheneb etüleeni asendusastme suurenedes. A. Piksarv kaitses kandidaadidissertatsiooni 1958. aastal.**

Sel perioodil jätkati ka varasemaid töid, uuriti ioonide spetsiifilist mõju reaktsioonikiirusele (L. Schmidt, E. Talts jt.). Fenooli ja fosfori oksiidkloriidi vahelise reaktsiooni kineetika uurimisel selgus, et perioodilisussüsteemi I rühma elementide kloriidid järjestuvad oma katalüütilise mõju poolest järgmiselt: LiCl > RbCl > CsCl > > KCl > NaCl, II rühma kloriidide järjestus $SrCl_2$ > > $CaCl_2$ > $BaCl_2$. Etüüldikloorfosfaadi termilise lagunemise kineetikat ja selle ühendi reaktsioonikineetikat fenooliga uuriti erinevate soolade katalüütilisel toimel. Selgus, et kloriididest NaCl, KCl, RbCl, CsCl ja $SrCl_2$ suurim mõju oli CsCl-l.

Kolmas periood. Seda perioodi iseloomustab A^2B^6 tüüpi pooljuhtide uurimine. Pooljuhtmaterjalide uurimine TPI-s algas 1958. aastal seoses elektrotehnikatööstuse arenguga. Fototakistite tehnoloogia juurutamisel osales J. Varvas. Hiljem tekkis vajadus uurida ja täiustada fototakistite tehnoloogiat, mida tehti paralleelselt tööstuses ja TPI-s lepinguliste tööde raames. 1958. a. lõpul sõlmiti esimene leping ja moodustati uurimisgrupp. Töötati välja fototakistite uus tehnoloogia, mis tagas nende kõrgema saagise ja senisest paremad parameetrid. Nõud-

lus fototakistite järele kasvas, mistõttu uurimisgrupp suurenes ja tõusis ka töötajate kvalifikatsioon. Tegeldi peamiselt mitmesuguste tehnoloogiliste parameetrite mõju uurimisega fototakistite omadustele ning fototakistites toimuvate füüsikaliste nähtustega (näit. mürad ja lävitundlikkus). Selle perioodi töö üheks tulemuseks oli P. Kuke kandidaadidissertatsioon 1968. aastal.

Pooljuhtide uurimisgrupi baasil avati 1963. aastal keemiateaduskonnas uus eriala - elektroonika erimaterjalide tehnoloogia, mis tõi kaasa rea uusi õpetatavaid **distsipliine**, see omakorda tõstis õppejõudude kvalifikatsiooni. 1968. aastal alustas taasloodud füüsikalise keemia kateedris tööd 5 edukamat elektroonika erimaterjalide tehnoloogia eriala lõpetanut. See aasta kujunes murranguliseks kateedri edasises teadustöös, kuna võeti üldine suund defektsete kristallide keemiale ehk pooljuhtide füüsikalisele keemiale. Vastavaid töid alustati juba 1966. a. eesmärgiga luua fototakistite ja teiste A^2B^6 tüüpi materjalidest valmistatud pooljuhtseadiste tehnoloogia teaduslikud alused. Idee nende tööde alustamiseks saadi 1964. a. Hollandis ilmunud F.A. Krögeri monograafiast. Dots. J. Varvas tõlkis suure osa monograafiast ja kasutas seda värsket materjali pooljuhtide materjaliõpetuse loengukursuses.

F.A. Krögeri poolt üldistatud teooria põhiseisukohad on järgmised.

1. Kristallides tekivad kõrgel temperatuuril (üle 0,6-kordse sulamistemperatuuri) defektid - kõrvalekaldumised ideaalsest kristallivõrest. Tähtsamateks punktdefektideks on tühjad võresõlmed (vakantsid), sõlmedevahelised aatomid, aatomid valedes sõlmedes ja nende assotsiaadid (kogumid kahest, kolmest ja **rohkemast üksikdefektist**).

2. Kristallide paljud omadused (elektrilised, optilised jne.) sõltuvad tugevalt seal **esinevatest** defektidest, nende tüübist ja kontsentratsioonist.

3. Defektide teke kõrgel temperatuuril on kirjeldatav **tavaliste keemiliste reaktsioonide võrranditega, kus** reageerivate ainete asemel on kristallivõre sõlmedes ja sõlmede vahel olevad osakesed (ka vakantsid ja lisandite aatomid).

Näiteks nn. Frenkeli defektide teke:

$$A_A \rightleftarrows V_A + A_i,$$

kus A_A - aine A aatom võresõlmes;

V_A - vakants A võresõlmes (tühi võresõlm);

A_i - aine A aatom sõlmede vahel;

Sellistele nn. kvaasikeemilistele reaktsioonidele on samuti **rakendatav** massitoime seadus. Toodud näite korral väljendub see nii:

$$K_F = [V_A] \cdot [A_i],$$

kus K_F - tasakaalukonstant (sõltub temperatuurist);

$[V_A]$ - vakantside kontsentratsioon;

$[A_i]$ - võrevaheliste aatomite kontsentratsioon; **seosest** saab välja arvutada meid huvitavate defektide kontsentratsiooni.

4. Kristallide kiirel jahutamisel säilivad kõrgel temperatuuril tekkinud defektid, **st.** kõrgtemperatuurne tasakaal "külmutatakse kinni".

Sellest teooriast lähtudes avanes võimalus luua teoreetiliselt põhjendatud ja juhitav tehnoloogia etteantud **omadustega** pooljuhtkristallide saamiseks. Selleks tuli:

1) selgitada välja defektide tekkereaktsioonide termodünaamilised parameetrid (tekkeentalpiad ja -entroopiad, et nende alusel arvutada reaktsioonide tasakaalukonstandid, millest omakorda saab leida defektide kontsentratsiooni sõltuvalt kuumutamistemperatuurist ja ühendpooljuhtide korral ka komponentide aururõhust kuumutamise ajal);

2) arendada edasi teooriat võimalike defektide tüübi ja lisandite ning defektide vahelise koosmõju osas;

3) selgitada välja defektide ja lisandtsentrite füüsikalised parameetrid (kas nad on elektronide doonorid või aktseptorid, nende ionisatsioonienergia jne.) ning defektide tüübi ja kontsentratsiooni seos kristallide omadustega.

Probleemide lahendamist kateedris alustati eelpool toodud järjekorras.

Defektide termodünaamika uurimist alustati füüsikalise keemia kateedris ühena esimestest Nõukogude Liidus. Vähesel määral tegeldi nende probleemidega ka Moskvas A.M. Gurvitši juhendamisel ja Leningradis prof. Ormonti juhendamisel.

Nende probleemide lahendamisel esinevad raskused on seotud eelkõige ekeperimentaalsete meetoditega. Nimelt otsesed meetodid defektide tüübi ja kontsentratsiooni määramiseks peaaegu puuduvad. Elektrijuhtivuse ja Halli efekti abil saab leida vaid laengukandjate (elektronide ja aukude) kontsentratsiooni.

Teiselt poolt võib kristallis esineda samaaegselt palju erinevaid defekte, mille kontsentratsioone siduvate võrrandite arv võib ulatuda paarikümneni, kusjuures nende hulgas on alati üks või rohkem summavõrrandit (kristalli elektroneutraalsuse tingimus ja lisandite korral ka iga lisandi aatomite bilansi võrrand). Sellise võrrandisüsteemi lahendamine, st. kõigi defektide kontsentratsiooni leidmine ka juhul, kui kõigi tasakaalukonstantide väärtused on teada, on matemaatiliselt keeruline ülesanne.

Defektide tekkereaktsioonide termodünaamika uurimiseks kasutati kateedris algul F.A. Krögeri poolt soovitatud "kõrgtemperatuurse tasakaalu kinnikülmutamise" meetodit järgneva elektriliste omaduste mõõtmisega toatemperatuuril, mis aga ei andnud erilisi tulemusi. Seejärel võeti kasutusele kõrgtemperatuurse elektrijuhtivuse meetod, mille jaoks töötati välja originaalne katseaparatuur. Seda tööd alustasid 1970. a. KP eriala esimese lennu lõpetanud T. Nirk ja M. Nõges. Mõlema uurimistöö tulemuseks oli kandidaadidissertatsiooni kaitsmine vastavalt 1973. a. ja 1975. a. Nende tööde tulemusena selgitati välja domineerivate defektide tüübid ja kontsentratsioonid kahes A^2B^6 tüüpi pooljuhtühendis - kaadmiumseleniidis ja tsinksulfiidis, määrati mitme defekti tekkereaktsiooni tasakaalukonstant ja töötati välja uued võimalike defektide mudelid. Arvutused teostati elektronarvutil selleks väljatöötatud programmide alusel. Tööde tulemused avaldati rahvus-

vahelises perioodikas ja kanti ette mitmetel üleliidulistel konverentsidel.

Sellega oli füüsikalise keemia kateedris tekkinud üleliiduliselt arvestatav defektide keemia alane uurimiskeskus. Loodi sidemed teiste uurimisgruppidega, mis olid selleks ajaks tekkinud peale Moskva ja Leningradi ka Kiievis, Tšernovtsõs ja Sverdlovskis.

Probleemiks jäi endiselt kristallides esinevate defektide määramise eksperimentaalsete meetodite vähesus. Defektide uurimiseks toatemperatuuril ja madalamatel temperatuuridel võeti kasutusele fotoluminestsents ja EPR-spektroskoopia. Nimelt saab teatud sünteesitingimuste juures tekkivaid luminestsentsribasid seostada kindlate defektide esinemisega, nende ribade intensiivsus on aga võrdeline defektide kontsentratsiooniga. Luminestsentsimeetodi võttis kasutusele M. Nõges, edasi kasutas seda defektide mudeli täpsustamiseks tsinkseleniidis Õ. Palmre. Luminestsentsialaseid töid hakkas juhendama P. Kukk.

EPR-meetod võimaldab määrata kristallides esinevaid paramagnetilisi tsentreid ja nende kontsentratsiooni. Ilmnes, et ka mõnedel kristallivõre defektidel on paramagnetilised omadused. EPR-spektroskoopia võttis kasutusele K. Lott.

Peale nende meetodite täiendavad pilti kristallivõre defektidest veel optiline neeldumine (nii nähtavas kui infrapunases spektriosas), fotojuhtivuse spektraaltundlikkus jmt. Ka elektriliselt aktiivsete lisandite lahustuvuse uurimine kristallides sõltuvalt temperatuurist ja komponentide aururõhust võimaldab saada lisainformatsiooni defektide kohta legeeritud kristallides.

Järgnevad uurimistööd olidki seotud legeeritud kristallidega. H. Aarna uuris defekte legeeritud kaadmiumsulfiidis (kandidaadidissertatsioon 1977), L. Türn polükristalsetes objektides (kandidaadidissertatsioon 1978), A. Õpik legeeritud kaadmiumseleniidis. A. Õpik sai oma dissertatsiooni eest 1980. a. ELKNÜ teaduspreemia. Lisandite (Cu, Ag, In, Ga) lahustuvuse kohta tsinksulfiidis ilmusid üleliidulises perioodikas artiklid vanemteadur K. Lotilt ja dots. M. Raukaselt, Cu lahustuvuse kohta kaadmiumseleniidis A. Õpikult.

Paralleelselt defektide termodünaamika alaste uurimustega teostati ka tehnoloogilisi töid, peamiselt kile- ja pulbriliste fototundlike materjalide saamiseks. K. Kerm võttis 1967. a. kasutusele (kandidaadidissertatsioon 1972) ja uuris põhjalikult väga perspektiivset pooljuhtkilede saamise meetodit: materjali komponente ja legeerivaid lisandeid sisaldava lahuse pihustamist kuumale aluspLaadile, kus moodustubki kile. See on tunduvalt lihtsam ja odavam senisest vaakumaurutamise meetodist.

E. Mellikovi ja J. Hiie töödes (kandidaadidissertatsioonid vastavalt 1977 ja 1979) käsitleti selliste fototundlike pulbrite saamise meetodeid, mis tagavad võimalikult ühesuguste mõõtmete ja omadustega terad. Kasutati kaadmiumsulfiidi ja kaadmiumseleniidi rekristallisatsiooni halogeniidsetes ja polüsulfiidsetes lahustites.

1980. aastast algas uurimistöö tulemuste rakendamine tehnoloogias. Kasutati senisaadud andmeid tsingi ja kaadmiumi halkogeniidide defektstruktuuri, lahustuvuse ja rekristallisatsiooni seaduspärasuste kohta ning määrati temperatuurid ja aururõhud soovitud omadustega polü- ja monokristalsete fototakistite ning fotojuhtivate pulbrite saamiseks.

1982. aastal jagunes pooljuhtide uurimisgrupp kaheks - osa jäi füüsikalise keemia kateedri koosseisu, teine osa siirdus füüsika kateedri alluvusse, kuhu olid asunud õppejõududena tööle P. Kukk ja H. Aarna.

1985. a. määrati kaheteistkümnele pooljuhtide uurimisgrupi liikmele Eesti NSV riiklik preemia aastail 1970-1984 teostatud tööde eest "Defektide keemia A^2B^6 tüüpi pooljuhtides ja nende baasil optoelektroonika elementide loomine". Premeerimise ajal töötas autoreist füüsikalise keemia kateedris J. Varvas ja A. Öpik.

M. Raukas, T. Nirk

On the History of Research Work at the Department of Physical Chemistry

Abstract

This paper represents a brief report on the development of researches at the Department of Physical Chemistry.

The history of researches can be divided into three periods:

1) from 1936 to 1944,
2) from 1944 to 1960,
3) from 1960 up to the present time.

Special consideration is given to the third period featured by investigations in the field of A^2B^6 semiconductor compounds.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 378.666 (474.2-25):001.5

J. Kann

TEADUSLIK UURIMISTÖÖ TOIDUAINEKEEMIA JA TEHNOLOOGIA KATEEDRIS

Toiduainekeemias ja tehnoloogias on viimase aastakümne vältel tehtud märkimisväärseid edusamme, saadud hulgaliselt andmeid toiduainete keemilise koostise, sealhulgas inimese tervisele kahjulike lisandite sisalduse kohta toidutooraines ja valmistoodangus. Edukalt juurutatakse tootmisjäätmeid ja vähem energiamahukaid tehnoloogiaid.

Toiduainekeemia ja tehnoloogia kateedri põhiline teadustöö toimub TPI toiduainete tootmisharulaboratooriumi baasil. Laboratoorium, mille esialgne nimetus oli fermenditööstuse tootmisharulaboratoorium, asutati 1966. a. TPI orgaanilise keemia kateedri juures. Laboratooriumi käsutusse anti kaks ruumi, teadustööle asus viis koosseisulist töötajat - kolm vaneminseneri ja kaks inseneri. Praegu kuulub tootmisharulaboratooriumi koosseisu 21 töötajat - 18 kõrgharidusega, neist neli tehnikakandidaadi kraadiga inimest. Laboratooriumi teadustöös osalevad aktiivselt kõik kateedri õppejõud ja paljud vanemate kursuste üliõpilased.

Viimaste aastate suured muudatused agrokeemias on toonud kaasa ka toiduainete keemilise koostise muutusi. Toiduainete keemilise koostise tabelites toodud andmed ei vasta enam alati toiduainete tegelikule keemilisele koostisele. Seepärast tegeldakse tootmisharulaboratooriumis tema loomisest alates Eesti NSV elanikkonna toitumise ja toiduainete keemilise koostise küsimustega. Saadud andmete põhjal on välja töötatud ettepanekud meie vabariigi toiduainetööstuse erinevate harude sihtarendamiseks.

1967. aastast alates antakse välja kogumikku "Probleeme toiduainetööstuses". Neid on ilmunud 11 väljaannet, milles on üldistatud maailma elanikkonna toitumist ning toiduainekeemia ja tehnoloogia uurimistulemusi käsitlev kirjanduslik materjal.

Eriline koht inimest ümbritsevas keskkonnas on lämmastikul ja lämmastikuühenditel. Lämmastiku tsükli bilansseerimatus viib lämmastikuühendite sisalduse pidevale suurenemisele ümbritsevas keskkonnas. Mõned nendest ühenditest, näiteks N-nitrosoühendid (NÜ) on inimesele ohtlikud kui potentsiaalsed vähitekitajad.

TPI toiduainete tootmisharulaboratooriumis on üle 15 aasta tegeldud kantserogeensete NÜ ja nende prekursorite - nitritite, nitraatide, lämmastikoksiidide ja amiinide uurimisega. Väljatöötatud analüüsimeetodid võimaldavad hinnata nimetatud ühendite sisaldust nii toiduainetes kui ka teistes keskkondades ning anda soovitusi NÜ-de sisalduse vähendamiseks toiduainetes ja ravimpreparaatides. Nende probleemide lahendamiseks on tootmisharulaboratooriumi käsutuses kaasaegne analüütiline aparatuur N-nitrosospetsiifilise kemiluminestsentsdetektoriga. TPI toiduainete tootmisharulaboratoorium on üks juhtivaid laboratooriume Nõukogude Liidus eeltoodud ühendite uurimisel. Nendel teemadel on kaitstud kolm kandidaadiväitekirja ja üks doktoridissertatsioon.

Tervisliku ja täisväärtusliku toidu küsimused on tihedalt seotud teiste ksenobiootikumide sisaldusega toiduainetes. Dotsent E. Lipre kandidaadiväitekiri käsitles elavhõbeda sisaldust kalades ja kalatoodetes. Esmakordselt toodi välja andmed elavhõbedaühendite jaotuse kohta mõnede kalaliikide erinevates organites ja kudedes. Teostatud uurimuste põhjal tehti ettepanekud metüülelavhõbeda sisalduse alandamiseks kalakulinaartoodetes.

Oma tegevuse algusaastail (1966-1970) tegeldi tootmisharulaboratooriumis ka ensüümipreparaatide saamise ja kasutamisvõimaluste väljaselgitamisega toiduainetööstuses. Selle töö tulemusena sündis vanemteadur Tiiu Lieberti kandidaadiväitekiri teemal "Biopreparaadi saamine hallitusseente Aspergillus kasvatamisel lõssil ja

vadakul". Töö tulemuste kohta on saadud autoritunnistus.

Koostöös Eesti NSV Toiduainetööstuse Ministeeriumiga uuriti leiva-saiatoodete piimasaadustega rikastamise võimalusi. Neid ideid arendas oma kandidaadiväitekirjas edasi J. Ganzurova.

Laboratooriumi töötajad V. Mandel ja T. Liebert omandasid lühikese ajaga konservide steriliseerimisrežiimide väljatöötamise metoodika. Siiani on välja töötatud ja meie vabariigi erinevates ettevõtetes juurutatud üle 70 erineva steriliseerimisrežiimi. Selle töö kvaliteeti näitab fakt, et kõik väljatöötatud steriliseerimisrežiimid on kinnitatud Konservitööstuse ja Köögiviljakuivatuse Üleliidulises TU Instituudis.

Uue tehnika ja tehnoloogia juurutamise initsiaatoriks õlletööstuses on Saku Eksperimentaalõlletehas. Koostöös tehasega uuritakse harulaboratooriumis õlletootmise tehnoloogiat silinder-koonilistes tankides. Juba on projekteeritud ja juurutamisel inžektortüüpi aeraatorid õllevirde aereerimiseks (autor L. Pikkov TPI keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedrist).

Laboratooriumi töötajate R. Kalve, O. Tautsi ja R. Tähe poolt on välja töötatud ning praegu juurutamisel rapsiõli baasil valmistatud täispiimaasendaja tehnoloogia. Kariloomade söötmiskatsed täispiimaasendajaga andsid positiivseid tulemusi.

Lepinguline uurimistöö Eesti NSV Kalamajanduse Valitsusega on seotud vikerforellide sööda saamisega. Grupp laboratooriumi töötajaid laboratooriumijuhataja O. Tautsi juhendamisel töötas välja originaalsed balansseeritud kalasööda retseptuurid.

Asutamisest peale on laboratooriumi üks põhieesmärke propageerida elanikkonna balansseeritud toitumise ideid. Seda tööd jätkavad ka praegu kõik laboratooriumi töötajad. Nad osalevad mitmete vabariiklike ja üleliiduliste komiteede töös. Prof. J. Kann on rahvusvahelise ajakirja "Food Additives and Contaminants" regionaalne toimetaja.

Toiduainete tootmisharulaboratoorium on konservimise tehnoloogia ning ühiskondliku toitlustamise tehnoloogia ja organiseerimise erialade üliõpilaste teadustöö baas ning aitab tõsta tulevaste tehnoloogiainseneride taset.

J. Kann

Scientific Research in the Department of Food Chemistry and Technology

Abstract

The scientific work in the Department of Food Chemistry and Technology is realized mainly on the ground of the Industry-sponsored Research Laboratory of Foodstuffs (founded in 1966).

The major interest of this laboratory lies in the following:

- quality improvement of some foodstuffs and medicines;
- use of food industry by-products.

Since 1966, the chemical content of foodstuffs and nutrition of the population of the Estonian SSR have been investigated. For 15 years the Laboratory of Foodstuffs has been the leading centre of carcinogenic N-nitroso compounds investigations in the USSR.

Apart from the major fields listed, the following topics are of current interest:

- elaboration of the sterilization conditions of canned products;
- investigation of the process of brewing beer in cylinder-conical tanks;
- using rapeseed oil for feed;
- feed mixtures for rainbow trout.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 553.983.002.61

A. Aarna, K. Urov

VAADETE ARENG KEROGEENI KOOSTISE JA OMADUSTE KOHTA

Esimesed teated balti põlevkivi kohta avaldas 1838. aastal G. Helmersen. Vanamõisa küla piirkonnast võetud põlevkiviproovist sai ta poolkoksistamisel õli. Pärast G. Helmerseni ja kaastööliste tõid kaldus põlevkivide uurimise raskuskese Tartu Ülikooli. 1850. aastal avaldati prof. A. Petzholdi töö, kus ta esmakordselt annab põlevkivi keemilise iseloomustuse. A. Schrenki töödes (1852. a.) antakse üksikasjalik iseloomustus siluri ladestuste kohta Põhja-Eestis ja väljendatakse arvamust põlevkivi tekke kohta meres.

Oluliseks panuseks põlevkivide uurimisel kujunesid prof. F. Schmidti tööd (1857. a.), milles eesti põlevkivi esmakordselt nimetatakse "kukersiidiks" Kukruse asunduse järgi. Põhjaliku uurimuse põlevkivi orgaanilise ja mineraalosa kohta avaldas 1870. a. Tartu Ülikooli töötaja A. Šamarin.

Silmapaistvad uurimused põlevkivi geoloogia, füüsikaliste omaduste ja orgaanilise aine koostise kohta avaldas prof. L. Fokin 1913. a. Pärast 1920. a. omandasid tähtsa koha põlevkivide uurimisel prof. P. Kogermani töö, kes kuni surmani 1951. a. oli selle ala juhtivaks teadlaseks. Suurt teaduslikku huvi pakkusid P. Kogermani, K. Lutsu ja R. Zeidleri monograafiad, millest P. Kogermani ja K. Lutsu omad avaldati trükis NSV Liidus enne Suurt Isamaasõda.

Olulist osa vaadete arengule põlevkivi kerogeeni koostise ja omaduste kohta avaldasid Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondentliikme A. Dobrjanski uurimused, mis

on kokku võetud monograafias "Горючие сланцы СССР".

Alates seitsmekümnendatest aastatest, kui oli kogunenud piisavalt katselist materjali erinevate leiukohtade põlevkivide kerogeeni kohta, tekkis võimalus ja vajadus üldistada kogutud andmeid. Varem vaadeldi iga põlevkivi enam-vähem iseseisvalt, lahus teistest põlevkividest ja organogeensetest kivimitest üldse, lahus kaustobioliitide üldisest geneesisüsteemist (ja tõepoolest, maailmas ei ole kaht sarnast **põlevkiviliiki**). Nõukogude teadlaste uurimused olid eelkõige suunatud kukersiidi koostise ja **töötlemise** meetodite väljatöötamisele, kuna nimetuse "põlevkivi" all mõisteti peamiselt kukersiiti, kuigi Eesti NSV-s leidub ka teisi põlevkivisid (diktüoneemakilt, vormsi horisondi tetraspispõlevkivi, vendi savikas alevroliit).

Põlevkivide uurimist mõjutasid oluliselt Põlevkivi Instituudis läbiviidavad tööd, kus uuriti NSV Liidu teiste leiukohtade ja välismaiseid põlevkivisid. Mõnede NSV Liidu leiukohtade põlevkivisid uuriti ka TPI-s. Keemia Instituudis on ligi kahekümne aasta jooksul uuritud umbes 50 leiukoha põlevkivisid. Murdeliseks sündmuseks põlevkivide uurimisel kujunes ÜRO **sümpoosion**, mis viidi läbi Tallinnas 1968. a. **Sümpoosionil** sai selgeks, et põlevkive leidub kümnete maade territooriumidel ja põlevkivi esinemine pole kohalik nähtus.

Põlevkivide üldine süstemaatika eeldab eelkõige selle settekivimi täpset määritlust ja esialgu kas või orienteerivat klassifikatsiooni.

Lähtudes olemasolevatest põlevkivide definitsioonidest ja eesmärgiga vahet teha põlevkivide ja teiste organogeensete kivimite vahel, on **otstarbekas** põlevkivideks lugeda settekivimeid, mille orgaaniline aine on **kujunenud algselt** vees leiduvatest organismidest, mille muutumisaste on suhteliselt väiksem (ei ületa kivisüte pikaleegilise sõe staadiumi) ja mille lahustuvus orgaanilistes lahustites ei ületa 20 %, kusjuures poolkoksistamisel saadakse orgaanilisest ainest vähemalt 20 % õli. Põlevkivide tüüpilisteks tunnusteks on seega võetud tema orgaanilise aine iseloom, **mitte kerogeeni** hulk kivimis. Põlevkivide piiritlemine kivimitega, milles orgaanilise aine sisalda-

dus on rangetes arvulistes piirides, võib aset leida vaid põlevkivide iseloomustamiseks kütusena.

Põlevkivide orgaanilise aine uurimine molekulaarsel tasandil (pürolüüs, oksüdeerimine, spektraalanalüüs jt. meetodid) ja eriti tema kõige paremini eraldatava alifaatse osa analüüs võimaldas selgitada kerogeenide peamisi geneetilisi tüüpe. Kukersiidi kerogeeni oksüdeeriva destruktsiooni esimesed katsed viidi läbi kolmekümnendatel aastatel P. Kogermani ja tema kaastöötajate poolt.

Esimeses lähenduses võib eraldada kolme tüüpi kerogeeni, mis on tekkinud: 1) alamatest autotroofsetest veeorganismidest, 2) bakteriaalsest bioproduktsioonist ja 3) segunenud akvageensest-terrigeensest orgaanilisest materjalist. Esimest tüüpi iseloomustab normaalse ehitusega alifaatsete asendajate määrav osa, kus süsinikuaatomite arv on kuni 17 ja selgelt esinevad ahelad paaritu süsinikuaatomite arvuga (siia kuuluvad Pripjati leiukoha põlevkivi Valgevene NSV-s ja kukersiit Eesti NSV-s). Teise kerogeeni rühma kuuluvatele põlevkividele on iseloomulik monotoonne alifaatsete asendajate jaotumine ahela pikkuse alusel, sageli valdavalt 20–25 süsinikuaatomit (ust-kamenogorski põlevkivi Kasahhi NSV-s, vendi alevroliit-savikas põlevkivi Eesti NSV-s). Mõnikord esineb ka rohkesti lühemaid alifaatseid külgahelaid, kus süsinikuaatomite arv on 10–20 (diktüoneemakilt Eesti NSV-s, Oleneki leiukoht Ida-Siberis, usbeki eotseeni kuuluvad põlevkivid jt.). Kolmanda tüübi kerogeenile on iseloomulik orgaanilise aine maismaapäritolu, mida iseloomustavad pikad alifaatsed paarituarvulised ahelad (C_{25} – C_{33}) (novo-dmitrovi põlevkivi Ukraina NSV-s, budagovi sapropeliit). Puhtal kujul mainitud kerogeeni tüüpe peaaegu ei esine, kuna ikka on nad segunenud teise päritoluga lisanditega.

Teisest küljest jaotatakse põlevkivisid katageneetilise muundumisastme järele, mis on põhjustatud füüsikalis-keemilistest teguritest maakoores, eelkõige temperatuurist. Siiski hõlmavad põlevkivid katageneesi skaalas kitsa intervalli, valdav osa neist kuulub pruunsöe staadiumi. Vähemmuutunud setete orgaaniline aine (sapropeel, balhašiit, kurongiit jt.) ei ole saavutanud veel litifikatsiooni faasi ja seetõttu neid ei saa klassifitseerida

kaustobioliitidena. Enammuutunud orgaanilised setted tavaliselt ei anna termolüüsil õli, kuna selle omaduse nad on juba minetanud looduslikes tingimustes. Seetõttu selliseid settekivimeid ei saa samuti lugeda tüüpilisteks põlevkividekš, kuigi nn. "endised" põlevkivid on küllaltki levinud. Teatavasti eelkambriumi ajastul ja varases vanaaegkonnas puudus maismaataimestik, mistõttu sellest ajast pärinevad orgaanilised setted said olla tekkinud vaid veekogudes. Need organogeensed kivimid olid oma geoloogilise mineviku teatud perioodil põlevkivid. Mainitud kaustobioliite on hakatud nimetama "mustadeks" põlevkivideks, mille hulka kuuluvad ka hilisemad moodustised, mis sisaldavad mikroorganismide poolt tugevasti mõjutatud või hüpergeneesi toimel muutunud orgaanilist ainet. Mustad põlevkivid sisaldavad sageli enam haruldasi ja hajutatud elemente ning võivad olla nende tootmise lähteaineks.

Põlevkivide termiline muutumine ei oma tähtsust mitte üksnes looduses, vaid põlevkivide kasutamisel õli saamiseks. Kerogeeni termiline lagunemine on keerukas reaktsioonide kompleks, kus kulgevad destruktsiooni ja sünteesireaktsioonid, mille mehhanism pole praegu kaugeltki selgitatud, kuigi selle tundmisel on suur tähtsus tööstuslike protsesside sihipärasel suunamisel.

Kukersiidi termilise lagunemise mitmekülgne uurimine toimus viiekümnendatel ja kuuekümnendatel aastatel TPI-s, hiljem aga Põlevkivi TU Instituudis ja Keemia Instituudis, kus uurimise objektideks olid ka teiste leiukohtade põlevkivid, mille uurimiseks kasutati kaasaegseid kromatograafilisi meetodeid. Rea põlevkivide varal tõestati, et alkaanide ja alkeenide tekkemehanism põlevkiviõlis on erinev. Alkaanid tekivad kerogeeni struktuuriühiku tsüklilise osa süsinik-süsinik sideme α-lagunemisel, α-alkeenid aga β-sideme lagunemisel. Kinnitust leidis ka varem täheldatud fakt, et alküülresortsiinide teke toimub kukersiidi termilise lagunemise algstaadiumil. Alküülresortsiine leiti ka Valgevene NSV devonsete põlevkivide õlis. Järkjärguliselt moodustuvad n-alkeenid kukersiidi poolkoksistamisel: esialgu tekivad alkeenid, mille kaksikside paikneb ahela keskel (sellel etapil tekib ka ühetuumaliste aromaatsete süsivesinike peamine hulk), lõpuks tekivad eelistatult α-olefii-

nid ja samuti kondenseeritud tuumadega aromaatsed süsivesinikud. **Õli komponentide järkjärgulist** moodustumist täheldati ka rea teiste põlevkivide puhul. Selliselt on võimalik termolüüsi produktide järkjärgulise eraldamise teel saada õli, mis selektiivselt on rikastunud teatavate ühendirühmadega. Uurimused on näidanud, et **maksimaalne** põlevkiviõli või tema teatavate komponentide saagis saavutatakse kuumutamise optimaalse kiiruse juures. Näiteks kukersiidi puhul, tõstes kuumutamise kiirust kuni 50 kraadi minutis (standardne kiirus on 5 kraadi minutis) kasvab õlisaagis ja fenoolide hulk õlis. Ülikiirel lagundamisel (10^5 kraadi minutis) õli saagis ja fenoolide hulk selles langevad, kuna kerogeeni spontaansel lagunemisel tekivad suured struktuurielemendid ja lühikese aja tõttu ei jõua toimuda vesiniku ümberjaotumine.

Reas uurimistöödes selgitati, et vesi osaleb aktiivselt kerogeeni termilisel lagunemisel. Raske veega läbiviidud katsed näitavad, et tuntav osa vee vesinikust läheb üle põlevkiviõli koosseisu.

Katsetel kerogeeni lagundamiseks lahustite juuresolekul superkriitilistes tingimustes näidati, et kerogeeni termilise lagunemise algtemperatuuri saab alandada 100 ja enam kraadi ja saada seejuures 2-3 korda enam õli, võrreldes poolkoksistamisega.

Põlevkivide töötlemisel omab mineraalosa suurt tähtsust nii õli saagisele kui ka koostisele. Paljude leiukohtade põlevkiviproovidega ja mudelsegudega teostatud katsetel on näidatud karbonaatse ja alumosilikaatse mineraalaine toime erinevat iseloomu. Kokkuvõttes võib mineraalosa toimet põlevkivi termilisel lagunemisel vaadata kui kahe teguri koosmõju: adsorptsioon ja katalüüs. Adsorptsioon väljendub osa põlevkiviõli adsorbeerumisel tahke jäägi pinnal, millele kaasneb õli osaline krakkimine täiendava gaasi ja koksi moodustumisega. Eriti kalduvad adsorptsioonile õli polaarsed komponendid. Mineraalosa katalüütiline toime väljendub vesiniku ümberjaotumise reaktsiooni kiirendamises kerogeeni lagunemissaaduste vahel, eriti savimineraalide juuresolekul. Selle tulemusel diktüoneemakilda termilisel lagunemisel õlisaagis tõuseb kerogeeni sisaldavuse tõusul (arvutatud kerogeeni

peale) teatava piirini, et siis uuesti langeda. Siit selgub, et suurima õlisaagise saamiseks on otstarbekas rikastada põlevkivi teatava kindla piirini.

Seitsmekümnendate aastate algul alustati Keemia Instituudis põlevkivide bitumoidide süstemaatilise uurimisega. Bitumoidi all mõistetakse põlevkivi orgaanilist ainet, mis lahustub orgaanilistes lahustites. Kukersiidi puhul, kus bitumoid moodustab umbes 1 % kerogeenist, on tema tähtsus tühine, kuid rea teiste põlevkivide puhul etendab see tähtsat osa. Nii näiteks lahustub Uhta leiukoha (Komi ANSV) devoni põlevkivi orgaanilisest ainest 22 % benseeni-metanooli segus ja ligi neljandik saadavast õlist tekib bitumoidi destruktsiooni tulemusena. Põlevkivide bitumoidid on tundlikud indikaatorid, mille abil saab hinnata põlevkivide tekketingimusi. Nii näiteks on Suzaki leiukoha põlevkivi (Kesk-Aasia) kerogeen tervikuna väga ühtlase koostisega, kuid bitumoidi keemiline koostis muutub kihi püstlõikes isegi 10–20 sentimeetri järele. Põlevkivide bitumoidid on sagedasti seotud nafta tekkega ja kujutavad endast tulevase nafta embrüonaalset vormi.

Toodud lühiülevaatest põlevkivide kerogeeni koostise, omaduste ja termilise lagunemise uurimise kohta selgub, et viimase 20–30 aasta jooksul on tehtud nimetamisväärne töö NSV Liidu põlevkivide tundmaõppimisel. Kui uurimiste algetapil oli peamiseks uurimisobjektiks kukersiit, siis viimastel aastatel on suurt tähelepanu pööratud NSV Liidu teiste liiduvabariikide ja välismaa leiukohtade põlevkivide uurimisele. Heaks traditsiooniks on kujunenud põlevkivide geokeemia üleliiduliste konverentside regulaarne läbiviimine Tallinnas, kus arutatakse erinevate leiukohtade põlevkivide omadusi ja kasutamisvõimalusi. Eesti NSV-s on kujunenud põlevkivide uurimiseks tugev keskus, kuhu praegu kuuluvad **Põlevkivi TU Instituut, Keemia Instituut, Geo**loogia Instituut, Tallinna Polütehniline Instituut, ENSV MN Geoloogia Valitsus ja põlevkivi töötlevad ettevõtted. NSV Liidu teiste leiukohtade põlevkivide uurimise laienemisega kasvab selle probleemiga tegelevate asutuste ja instituutide arv ka teistes liiduvabariikides.

A. Aarna, K. Urov

Development of Concepts on the Constitution and Properties of the Oil Shale Kerogen

Abstract

Development of concepts and contemporary views on the formation and chemical composition of various oil shale deposits are discussed.

The alterations of chemical composition taking place in thermal destruction of oil shale are described as well.

It is noted that Soviet Estonia has become a leading oil shale research centre.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 378.662:001.891+547.56

L. Mõlder

FENOOLIDE KEEMIA JA TEHNOLOOGIA ALASED UURINGUD TALLINNA POLÜTEHNILISES INSTITUUDIS

Käesolevas artiklis vaadeldakse teadusuuringuid, mida fenoolide keemia ja tehnoloogia alal on korraldatud Tallinna Polütehnilises Instituudis. Pika aja vältel - alates umbes 1950. aastast kuni käesoleva ajani - on fenoolide uurimine kuulunud instituudi põhitemaatikasse ning sellel on olnud kaalukas osa mitte ainult keemiateaduskonna, vaid praktiliselt kogu vabariigi keemiateadlaste kaadri kujundamisel. Nende uuringute mõju Eesti NSV keemiatööstuse, eriti põlevkivikeemiatööstuse arengule on vaieldamatu.

Tallinna Polütehnilise Instituudi otsese eelkäija - Tallinna Tehnikainstituudi asutamisest alates kuulus selle struktuuri ka orgaanilise keemia kateeder (kodanlikul perioodil nimetati kateedreid laboratooriumideks), mille esimeseks juhatajaks oli instituudi rektor prof. Paul Nikolai Kogerman (1891-1951, 1946.a. ENSV TA akadeemik). Koos temaga tulid Tartu Ülikoolist üle Tallinna ka instruktor-assistent H. Raudsepp ja nooremassistent K. Koordt.

Võib kõhklemata väita, et fenoolide uurimine Tallinna Polütehnilises Instituudis sai algtõuke ja kasvas seejärel loogiliselt välja töödest eesti põlevkivi (kukersiidi) keemia ja tehnoloogia alal, mida alustati 20-ndatel aastatel Tartu Ülikoolis. Nimelt asutati seal 1925. aastal P. Kogermani ja M. Wittlichi initsiatiivil põlevkivi uurimiseks spetsiaalne laboratoorium, mis Tallinna Tehnikainstituudi asutamisel 1936. a. toodi üle Tallinna ja töötas siin kuni 1951. aastani.

Esialgu kuulusid orgaanilise keemia kateedri ja õlikivide uurimise laboratooriumi temaatikasse peamiselt töö̈d põlevkivikihtide keemilise koostise, põlevkivi termilise lagunemise, põlevkivi-vedelkütuste tehnoloogia ning põlevkivibituumeni omaduste ja kasutamise alal. Nende tööde tulemusena sai aga üha enam selgeks tõsiasi, et erinevalt naftast ja kivisöetõrvast ei ole põlevkiviõlis **keskse kohal mitte süsivesinikud,** vaid mitmesugused hapnikuühendid. Viimastes on omakorda domineerival positsioonil fenoolid. Et tegemist on ühendiklassiga, mille sisaldus vedelkütustes on ebasoovitav, olidki esimesed fenoolide-alased tööd suunatud põlevkiviõlis sisalduvate fenoolide iseloomu ja nende eraldamisvõimaluste selgitamisele. Peamiseks eesmärgiks oli parandada kütuste kvaliteeti, fenoolide saamist vaadeldi kui sellega kaasnevat, teatavas mõttes isegi ebasoovitavat nähtust.

Alates 1945. a. said põlevkivi-, sealhulgas ka fenoolide uuringud uue hoo. Fenoolide uurimise peamiseks initsiaatoriks sai dotsent, hilisem professor Hugo Raudsepp (1900–1976, aastast 1961 Eesti NSV TA kirjavahetajaliige), keda võibki lugeda fenoolide keemia kui orgaanilise keemia ühe haru tegelikuks rajajaks Eesti NSV-s. H. Raudsepa ettekanne "Happestest ühenditest põ**levkiviõlis**" Eesti NSV Teaduste Akadeemia teaduslikul sessioonil 23.–29. aprillil 1947. a. (**avaldatud** 1948. a) ongi esimene TPI-s valminud spetsiaalselt fenoolidele pühendatud töö̈.

Juba esimestes uuringutes 1940-ndate aastate lõpul ja 50-ndate alguses jõuti järeldusele, et kogu põlevkiviõli keemia sõlmküsimuseks on fenoolid, mida õli töötlemisel naatriumhüdroksiidi vesilahusega saab eraldada vees lahustuvate fenolaatidena. Selliste ühendite süntees tuntud keemiliste meetoditega on keerukas, fenoolidest valmistatud tooted aga leiavad laialdast rakendust mitmesugustes rahvamajandusharudes. Seetõttu on mõistetav ka tol ajal valitsenud ülisuur huvi põlevkivi töötlemisel saadavate fenoolide kasutusvõimaluste vastu.

Esialgu olid peamisteks huviobjektideks õli kergetes ja keskfraktsioonides sisalduvad fenoolid. H. Raud-

sepa ja tema kaastöötajate (K. Kask, H. Kipper, V. Mihkelson jt.) 1950-ndate aastate esimesel poolel tehtud uuringud näitasid, et need fenoolid on väga spetsiifilise koostisega: erinevalt teiste tahkekütuste uttetõrvadest on põlevkivifenoolides ühealuseliste ühetuumaliste hüdroksüühendite (hüdroksübenseeni derivaatide) osakaal suhteliselt väike, põhimassi fenoolidest moodustavad aga hapniku heterotsüklit sisaldavad ühendid (hüdroksübensofuraanid) ja kahealuselised fenoolid, peamiselt resortsiini alküülderivaadid (1,3-benseendioolid). Uuemad uurimused on neid seisukohti küll märgatavalt täpsustanud ja avardanud, kuid mitte ümber lükanud. Seetõttu võib väita, et need tööd põlevkivifenoolide koostise alalt, mille tulemused leidsid üldistuse H. Raudsepa 1955. a. Leningradi Riiklikus Ülikoolis kaitstud doktoridissertatsioonis, said peamiseks lähtepunktiks paljudele analüütilise ja tehnoloogilise suunitlusega uurimustele, mis järgneval perioodil nii TPI-s kui ka mitmes teises uurimisasutuses on korraldatud.

On loomulik, et uurimistööde süvenedes laienes ka uurimisobjektide valik. Eelkõige hakati uurima õli raskefraktsioonides ja uttevees sisalduvaid fenoole ning nende eraldusmeetodeid ja kasutusalasid. Olulise tõuke selleks andis 1957. a. põlevkivi keemia ja tehnoloogia probleemlaboratooriumi ning 1959. a. polümeeride sünteesi probleemlaboratooriumi loomine. Mõlemad laboratooriumid ühendati 1965. a. põlevkivikeemia ja sünteesi probleemlaboratooriumiks. Väärib märkimist, et põlevkivi keemia ja tehnoloogia probleemlaboratoorium oli TPI esimene probleemlaboratoorium ning üks esimesi kõrgkooli juurde moodustatud laboratooriume kogu NSV Liidus.

Polümeeride sünteesi probleemlaboratooriumi (teaduslik juhendaja orgaanilise keemia kateedri juhataja prof. H. Raudsepp) tegevuse põhisuunaks saigi põlevkivifenoolide koostise ning nende õlist eraldamise tehnoloogia ja kasutusalade uurimine. Seega jätkati suunda, mis H. Raudsepa initsiatiivil ja vahetul osavõtul kujunes välja orgaanilise keemia kateedris 1950-ndate aastate esimesel poolel.

Järgneval perioodil täpsustati fenoolide sisaldust ja koostist põlevkiviõli mitmesugustes fraktsioonides ning eri utteagregaatide fenoolvetes. Loomulikult eeldasid sellised uuringud tuntud analüüsimeetodite täiustamist ja **kohandamist** konkreetsele objektile ning uute, sel perioodil kogu maailmas intensiivselt arenenud füüsikalis-keemiliste meetodite kasutuselevõttu. Seetõttu osutus vajalikuks korraldada mitmeid puhtanalüütilise iseloomuga töid. Nendest väärivad märkimist efektiivsete laboratoorsete rektifikatsioonikolonnide konstrueerimine, hüdroksüül- jt. funktsionaalsete rühmade määramismeetodite täiustamine (V. Mihkelson) ning gaasikromatograafia ja statistiliste meetodite kasutuselevõtt (A. Köstner). Teoreetiliselt huvitavaid uuringuid korraldati ka fenoolide oksüdatsiooni, heterotsükliliste fenoolide (hüdroksübensofuraanide) sünteesi ja analüüsi (H. Kipper) ning fenoolide katalüütilise alküülimise ja desalküülimise (H. Karik, K. Karolin jt.) alal.

Suurem osa orgaanilise keemia kateedris ja polümeeride sünteesi probleemlaboratooriumis korraldatud töödest fenoolide alal olid suunatud eelkõige põlevkivist fenoolide saamise tehnoloogia täiustamisele ja fenoolidest mitmesuguste materjalide sünteesile. Nii uuriti kahealuseliste fenoolide selektiivset eraldamist õlist mitmesuguste **reagentidega** (naatriumhüdroksiid, metanooli vesilahus jm.) ning töötati välja originaalne meetod õli ekstraheerimiseks kaaliumetanaadi lahusega (V. Mihkelson). Korraldati ka uuringuid fenoolide segude lahutamiseks ja nendest individuaalsete ühendite saamiseks. Fenoolidest polümeersete materjalide sünteesi alastes töödes uuriti polüestrite (E. Piiroja), epoksüvaikude (E. Räämet, E. Raidma), polükarbonaatide (E. Järv), fenoolformaldehüüdpolümeeride (A. Maidre) ja mitmesuguste muude materjalide saamist, omadusi ja kasutamisvõimalusi. Epoksüvaikude sünteesi ja mitmesuguste epoksükompositsioonide **tööstuslik tehnoloogia on rakendatud V.I. Lenini nim.** Põlevkivikeemia Tootmiskoondises. Kahjuks jäi aga muutunud tehnoloogilise situatsiooni tõttu rõhuv enamik selle perioodi tehnoloogilise suunitlusega töödest praktilise

väljundita, ehkki nende teadmisi avardav väärtus ning teaduslik tase on vaieldamatud. Uurimistööde käigus selgus, et põlevkiviõlist leelise vesilahusega eraldatavad ühendid on ülimalt heterogeense koostisega, iseloomuliku ebameeldiva lõhnaga (tuleneb väävliühendite lisanditest) ning kalduvad kergesti oksüdeeruma. Sõltuvalt koostisest kulgevad ka kondensatsioonireaktsioonid eri ühendite puhul erineva kiirusega. Seetõttu olid põlevkivifenoolidest saadavad tooted värvuselt tumedad, ebaühtlase kondensatsiooniastmega, sisaldasid palju reageerimata fenoole ning oma kvaliteedilt ei vastanud nõuetele, mis 60-ndateks aastateks olid muutunud märgatavalt rangemaks. Et sel perioodil rakendati tööstuses laialdaselt fenooli sünteesi kumeenmenetlust, muutus sünteetiline fenool ka NSV Liidus odavamaks ja kättesaadavamaks ning vähenes nõudlus tahkekütuste uttetõrvadest saadava fenoolse toorme järele.

Seevastu jäi aga maailmaturul igati konkurentsivõimeliseks põlevkivifenoolide kõige spetsiifilisem ja kahtlemata väärtuslikum osa - nn. veeslahustuvad fenoolid, mis põlevkivi töötlemissaaduste kondenseerimisel lähevad enamikus üle veekondensaati ja eraldatakse sealt ekstraktsioonil orgaaniliste lahustitega. Need fenoolid koosnevad peamiselt resortsiini alküülderivaatidest, mille sünteesi on praeguseni ülimalt keerukas ning suurtööstuslikult rakendamata. Seetõttu on igati loogiline, et alates 60-ndate aastate keskpaigast said fenoolide alaste tehnoloogiliste uuringute peamiseks objektiks alküülresortsiinid.

Põlevkivi keemia ja tehnoloogia probleemlaboratoorium loodi orgaanilise keemia kateedrist 1951. a. eraldunud kütuste keemilise tehnoloogia (alates 1961. a. orgaaniliste ainete tehnoloogia) kateedri juurde ning töötas professor Agu Aarna (sünd. 1915, aastast 1961 Eesti NSV TA kirjavahetajaliige) teaduslikul juhendamisel.

Fenoolide alased tööd laboratooriumis arenesid algusest peale kahes põhisuunas: 1) põlevkivi veeslahustuvatest fenoolidest (alküülresortsiinidest) polükondensatsioonliimide sünteesi ning 2) fenoolide lahustes faasitasakaalu ja assotsiatiivsete protsesside termodünaamika. Nendest esimene suund kujunes 1965.a. põlevkivi keemia ja tehnoloogia ning polümeeride sünteesi probleemlaboratooriu-

de ühendamisel moodustatud põlevkivikeemia ja sünteesi probleemlaboratooriumi (teaduslik juhendaja prof. A. Aarna) uuringute põhisuunaks. Et selle laboratooriumi teadusuuringutele on käesolevas kogumikus pühendatud omaette artikkel P. Christjansoni sulest, on siinkohal käsitlusest välja jäetud probleemid, mis puudutavad kahealuseliste fenoolide (resortsiinide) kondensatsiooni mehhanismi ja kineetikat ning liimvaikude sünteesi põlevkivi alküülresortsiinide baasil.

Järgnevalt vaadeldakse peamiselt töid, mis on küll loogiliselt välja **kasvanud** rakenduslikest probleemidest põlevkivifenoolide alal, kuid mille põhikontseptsiooniks on molekulide füüsikalis-keemiline interaktsioon fenoole sisaldavates lahustes.

Teatavasti on fenoolidel nagu teistelgi hüdroksüülrühma sisaldavatel ühenditel (vesi, alkoholid) selgelt väljendunud võime moodustada vesiniksidet nii prootoni doonori kui ka aktseptorina. Seetõttu eksisteerivad fenoolid **lahustes mitmesuguste assotsiaatide vormis ning selliste lahuste füüsikalis-keemilised omadused erinevad oluliselt** ideaalsete lahuste omadustest. On loomulik, et lahustes kulgevad assotsiatiivsed protsessid mõjutavad oluliselt ka fenoole sisaldavate süsteemide käitumist tehnoloogias. Õeldu kehtib täiel määral ka põlevkiviõli, põlevkivitööstuse fenoolvete ning nende töötlemissaaduste kohta. Seetõttu alustatigi alates 1960. aastast orgaaniliste ainete tehnoloogia kateedris ning põlevkivi keemia ja tehnoloogia probleemlaboratooriumis prof. A. Aarna üldjuhendamisel töid fenoolide ja mitmesuguste hapnikku sisaldavate prootonaktseptorite vahel moodustuva vesiniksideme termodünaamika alal. Esimestes töödes uuriti fenoolide ning eetrite, estrite ja ketoonide vahelise assotsiatsiooni tasakaalu ja termodünaamikat lahjades (L. Mõlder) ning seejärel kontsentreeritud lahustes (E. Siimer). Nende tööde rakenduslike **väljunditena töötati välja originaalne meetod uttetõrvade defenoolimiseks aminoetanoolidega ning eriti ühe- ja kahealuseliste fenoolide selektiivseks eraldamiseks põlevkiviõlist.** Näidati, et ketoonid ekstraheeruvad õlist kahealuseliste fenoolide vesilahustega käsitlemisel. 1963. a. esitati esialgne hüpotees põ-

levkiviõlist kui polükomponentsest assotsieerunud lahusest (A. Aarna, L. Mölder), mille mõju hilisematele uuringutele on osutunud erakordselt viljakaks.

Uuringud resortsiinide tsoonsulatuse ja kristallisatsiooni alal (A. Rätsep) said hiljem aluseks kristalliliste alküülresortsiinide tööstusliku saamismeetodi väljatöötamisele Põlevkivi TU Instituudis.

1960-ndate aastate teisel poolel korraldati mitmeid fundamentaalse iseloomuga uuringuid fenoolide autoassotsiatsiooni mehhanismi ja termodünaamika (L. Mölder, A. Suurpere) ning fenoole sisaldavate lahuste aseotroopia (T. Kaps) alal. Alustati ka rakendusliku iseloomuga töid, mis käsitlesid fenoolide ekstraktsiooni mitmesuguste ühekomponendiliste ja segulahustitega (H. Tamvelius), mille praktilise väljundina 1970-ndate aastate esimesel poolel töötati välja alküülresortsiinide ekstraktsiooni täiustatud tehnoloogia põlevkivitööstuse fenoolveest. 1960-ndate aastate teisest poolest sai sellealaste tööde peamiseks initsiaatoriks ja faktiliseks juhendajaks L. Mölder.

1968. a. taasühendati orgaanilise keemia ja orgaaniliste ainete tehnoloogia kateedrid orgaanilise keemia kateedriks. Kateedri juhataja oli esialgu prof. H. Raudsepp, peale tema pensionile siirdumist 1973. a. prof. kt. Leevi Mölder (sünd. 1933. a.). Viimase juhtimisel kujuneski faasitasakaalu ja assotsiatiivsete protsesside uurimise suund 1970-ndate aastate esimesel poolel orgaanilise keemia kateedri teadustöö põhisuunaks. Uuringuid laiendati ka teiste polaarsete mitteelektrolüütide lahuste (alkoholid, eetrid, estrid, ketoonid jne.) termodünaamika ja faasitasakaalu valdkonda.

Autoassotsieeruvate ühendite lahuste molekulaaroleku ja termodünaamika uurimisel (A. Viikna jt.) tehti kindlaks alkoholide autoassotsiatsiooni skeem ning määrati autoassotsiatsioonireaktsioonide termodünaamilised funktsioonid.

Väärib märkimist, et autoassotsiatsiooni alased tööd said hiljem aluseks uuringutele, milles teoreetiliselt põhjendati tehnoloogiliselt ülitähtis nn. sünergili-

ne efekt. Viimane esineb fenoolide ekstraktsioonil autoassotsieeruvat komponenti sisaldava segulahustiga ning väljendub selles, et segulahusti ekstraktsioonivõime võib teatavatel tingimustel **olla** hoopis suurem, kui kummalgi tema komponendil eraldi võetuna. 1983. a. õnnestus L. Mõlderil ja H. Tamveliusel tõestada, et see kehtib autoassotsieeruva komponendiga binaarse vedelsüsteemi mis tahes omaduse kohta ja on seega selliste süsteemide üldine omadus.

Polaarsete ühendite lahuste termodünaamika valdkonnas korraldatud töödes (J. **Arro**, A. Ebber, H. Tamvelius jt.) õnnestus oluliselt täiustada mudelit, mis võimaldab prognoosida polaarsete ühendite aktiivsustegureid ning faasidevahelist jaotumist. See mudel arvestab molekulidevahelisi dispersiooni-, orientatsiooni- ja induktsioonijõude ning vesiniksidet. Orientatsiooni- ja induktsioonijõudude määramiseks katseandmetest töötati välja originaalne meetod, mis võimaldas eksperimentaalselt kinnitada teoreetiliselt põhjendatud seost orientatsiooni- ja induktsioonienergia vahel ning seega à priori arvutada interaktsiooni eri liikide panust kohesioonienergiasse.

Sel perioodil suurenes järsult teadustulemuste publitseerimine juhtivates üleliidulistes ajakirjades ning kasvas viidete arv TPI-s tehtud töödele. Alates 1978. a. ilmuvad ka TPI Toimetiste sarjas teadusartiklite kogumikud, millesse on koondatud **töö**d, mis käsitlevad lahuste **termodünaamilisi omadusi. Lõviosa** artiklitest on pühendatud fenoole sisaldavatele lahustele.

Uuringutes, mis käsitlesid ühendite faasidevahelist jaotumist, määrati fenoolide (eriti alküülresortsiinide) jt. hapnikku sisaldavate polaarsete ühendite jaotumise **seaduspärasused. Eriti väärivad märkimist originaalne ar**vutusprotseduur keerulise segu komponentide ekstraktsiooniisotermide arvutamiseks ning matemaatiline seos alküülresortsiinide jaotuskoefitsiendi ning nende struktuuri, ekstrahendi koostise ja temperatuuri vahel (H. Tamvelius, L. Tiikma jt.).

1970-ndate aastate lõpul alustati komponentide interaktsiooni uurimist binaarsetes segudes, mis modelleerivad

põlevkiviõli komponente. Nende töövõte tulemusena õnnestus välja töötada terviklik kontseptsioon põlevkiviõlist kui polükomponentsest, keerulise komponentidevahelise interaktsiooniga mitteelektrolüütide lahusest. Tõestati, et põlevkiviõli käitumise määrab peamiselt fenoolide interaktsioon süsivesinikega ja neutraalsete hapnikuühenditega. Need mudelsegudel saadud tulemused võimaldasid teha põhimõtteliselt tähtsaid tehnoloogilisi järeldusi õli destillatsiooni ja õlist fenoolide ekstraktsiooni kohta.

Kirjeldatud fundamentaalse iseloomuga uuringud olid teoreetiliseks baasiks mitmetele puhttehnoloogilistele töödele, mis 1970-ndate teisel poolel ja 1980-ndate aastate algul TPI-s läbi viidi. Nende edukusele aitas oluliselt kaasa pooltööstuslik katseseade, mis TPI jaoks 1978. aastal ehitati V.I. Lenini nim. Põlevkivikeemia Tootmiskoondises.

Rakenduslikest töödest kaalukaimana võib esile tõsta põlevkivi alküülresortsiinidest 5-metüülresortsiini ja 2,5-dimetüülresortsiini saamismeetodi väljatöötamist ja pooltööstuslikku katsetamist. Meetodi aluseks on eri alküülresortsiinide lahustumise ja kristallisatsiooni termodünaamiliste funktsioonide erinevus. Teoreetiliste järelduste eksperimentaalseks kontrolliks korraldati rida uuringuid alküülresortsiinide ekstraktsiooni (J. Arro, L. Tiikma jt.), lahustuvuse (H. Tamvelius) ja kristallisatsiooni (I. Zabellevitš) alal.

Koos Põlevkivi TU Instituudiga (T.Purre jt.) uuriti 1970-ndate aastate teisel poolel ka alküülresortsiinide ekstraktsiooni põlevkiviõli mitmesugustest fraktsioonidest, seejuures leidis kinnitust teoreetilistest töödest tulenev järeldus, et alküülresortsiine on otstarbekas ekstraheerida destillaatfraktsioonist, mitte aga summaarsest õlist. Uuringute alusel töötati välja alküülresortsiinide tööstusliku eraldamismeetodi alused fraktsioonist temperatuuriga 230-320 °C. Protsess rakendati Põlevkivi TU Instituudi initsiatiivil V.I. Lenini nim. Põlevkivikeemia Tootmiskoondises.

Seoses NSV Liidu Teaduste Akadeemia Presiidiumi otsusega põlevkiviuuringute laiendamisest Eesti NSV

Teaduste Akadeemia süsteemis koondus ka fenoolide uurimise raskuspunkt alates 1983. a. sügisest Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituuti, kus juba 1982. a. oli moodustatud vastav sektor. Et sinna läks üle ka uurijate põhituumik Tallinna Polütehnilisest Instituudist, lõpetati TPI-s fenoolide lahuste termodünaamika ja tehnoloogia alased tööd 1984–85. a.

Hinnates tervikuna TPI-s fenoolide keemia ja tehnoloogia alal kuni 1985. a. korraldatud uuringuid maailmateaduse taustal, võib kahtlemata nentida, et oma põhiosas on nad käinud ühte sammu teaduse üldtendentsidega ning on mitmete probleemide lahendamisel andnud kaalukaid üldistusi ja viljakaid ideid.

L. Mölder

On the Investigations of Chemistry and Technology of Phenols at Tallinn Technical University

Abstract

The paper deals with the historical data obtained at Tallinn Technical University in the course of the experimental and theoretical investigation of phenols and solutes containing phenolic matters between 1936 and 1985.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 668.395.6:678.632'32'21

P. Christjanson

PÕLEVKIVI KAHEALUSELISTE FENOOLIDE KASUTAMISEST RESORTSIINALDEHÜÜDVAIKUDE SÜNTEESIKS

NSV Liidu 22 esimese probleemlaboratooriumi hulgas loodi 1957. a. märtsis Tallinna Polütehnilise Instituudi juurde põlevkivikeemia ja tehnoloogia teadusliku uurimise laboratoorium. Teaduslikuks juhendajaks määrati tehnikadoktor professor Agu Aarna, üksikute probleemide juhendamisel osalesid põhiliselt kütuste keemilise tehnoloogia kateedri õppejõud.

Töö algperioodile oli iseloomulik mitmeteemalisus. Põlevkivi termilise töötlemise produktide kasutamise probleemi raamides uuriti põlevkivibituumenite keemilist ehitust, omadusi ja saamise tehnoloogiat (dots. K. Kask); neutraalsete hapnikuühendite eraldamise võimalusi põlevkiviõlist, nende keemilist ehitust ja kasutusvõimalusi (prof. A. Aarna), põlevkivifenoolide selektiivse eraldamise viise õlist, nende fenoolide keemilist ehitust ja kasutusvõimalusi termoreaktiivsete vaikude sünteesiks (prof. H. Raudsepp).

Uute analüüsimeetodite uurimise valdkonnas töötati välja metoodikad põlevkiviõlis hapnikku sisaldavate funktsionaalsete rühmade ja väävliühendite kvantitatiivseks määramiseks (prof. A. Aarna); püüti rakendada spektroskoopilisi meetodeid, s.h. tuumaresonantsi põlevkiviõli keemilise koostise selgitamiseks (dots. E. Lippmaa, praegune ENSV TA akadeemik).

Põlevkivide termilise töötlemise probleemide vallas uuriti kukersiidi lagunemise keemilist mehhanismi ja kineetikat ning töötati välja soovitused optimaalsete töötuslike tehnoloogiate ja režiimide valikuks (prof. A. Aarna, dots. G. Ozerov).

Mõnevõrra hiljem, 1958. a. juulis, loodi keemiateaduskonnas teine probleemlaboratoorium kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesiks põlevkivi tooraine baasil. Laboratoorium kuulus orgaanilise keemia kateedri juurde ja tema juhendajaks oli keemiadoktor prof. H. Raudsepp. Seoses sellega uurimistööd, mis käsitlesid põlevkiviõli fenoolide keemiat ja kasutamist, kandusid üle selle laboratooriumi temaatikasse. Kõrvuti fenoolaldehüüdvaikudega uuriti ka epoksiidvaikude ja fosfor- või süsihappega polüestervaikude saamise võimalusi põlevkivifenoolide baasil. Teise probleemina tegeldi põlevkivi küllastamatute ja aromaatsete süsivesinike kasutamise efektiivsete meetodite uurimisega sünteetiliste materjalide saamiseks.

Kahtlemata saadi kõigis nendes uurimistöödes tuleviku seisukohalt huvipakkuvaid teoreetilisi ja praktilisi tulemusi. Kuid samal ajal jõuti ka veendumusele, et uurimistemaatika vajab põhjalikku reorganiseerimist, silmas pidades järgmisi asjaolusid:

- põlevkivi termilise lagunemise produktid on äärmiselt keerulise keemilise ehitusega ja puuduvad reaalsed tehnoloogilised võimalused nn. defineeritud omadustega tooraine saamiseks;

- järjest rohkem leidis maailma praktikas kinnitust põhimõte, et kvaliteetseid keemiatööstuse saadusi on võimalik toota ainult defineeritud omadustega toorainest;

- füüsikalis-keemilise analüüsi tehnilised võimalused ei eelda kiiret nihet keeruliste põlevkiviproduktide keemilise ehituse selgitamisel ja sellest lähtudes ka selektiivsete lahutusmeetodite väljatöötamisel;

- temaatika killustatus ei soosi vaimsete ja materiaalsete ressursside otstarbekat kasutamist ning uurimistööd tuleb kontsentreerida reaalselt perspektiivsete teemade lahendamiseks.

Organisatsioonilisest küljest muutus olukord 1965. aasta oktoobris kahe eespool nimetatud laboratooriumi ühendamisel põlevkivikeemia ja sünteesi probleemlaboratooriumiks, mille juhendajaks sai prof. A. Aarna. Esialgu uurimistöö jätkus kahel teemal - põlevkiviõli ja teiste mineraalõlide omaduste uurimine ning põlevkivitöötlemise

produktidest uute konstruktsioonliimide sünteesimeetodite ja kasutusalade väljaselgitamine. Viimase teema formuleerimine iseseisva uurimistööna oli põhjendatud sellega, et juba alates 1958. aastast oli uuritud põlevkivi uttevee fenoolide kasutamisvõimalusi formaldehüüdiga polükondensaatide saamiseks. Kasutades uurimiskogemusi põlevkivivõlist kui orgaaniliste molekulaarkomplekside segust, töötati välja meetod uttevee fenoolide ja formaldehüüdi vahelise reaktsiooni läbiviimiseks, mida edukalt kasutati tööstuses liimvaikude sünteesiks (K. Kiisleri kandidaaditöö). See teatud mõttes üleminekuperiood laboratooriumi temaatika kontsentreerimisel, mille vältel (1966. a.) NSV Liidu Teaduse ja Tehnika Komitee poolt soovitati spetsialiseerida laboratoorium polümeersete liimide sünteesi ja ehituses kasutamise küsimuste lahendamisele, lõppes 1968. aastal. Sellel aastal allutati kõik uurimistööd ühele suunale - "Alküleeritud resortsiinide molekulaarühendite baasil uute konstruktsioonliimide väljatöötamine ja praktikasse juurutamine". Selles valdkonnas on uurimistöö jätkunud tänaseni, ainult teadusliku suuna paremaks formuleerimiseks ja vastavusse viimiseks tegeliku sisuga nimetati see 1973. a. ümber - "Uute külmaltkõvenevate polükondensatsioonliimide loomine".

Teiste sõnadega haarab põlevkivikeemia ja sünteesi probleemlaboratooriumi teaduslik tegevus sisuliselt (alküül)resortsiinvaikude keemiat ja kasutamist, mille juures alljärgnevalt lähemalt peatutakse.

Fenoolaldehüüdvaikude üheks eriharuks on resortsiinaldehüüdvaigud. Tänu teisele hüdroksüülrühmale fenooli molekulis on resortsiinil tunduvalt kõrgem reaktsioonivõime aldehüüdidega. Ühest küljest välistab see võimaluse saada resortsiinseid hüdroksümetüülrühmi sisaldavaid resoolvaikusid, kuid teisest küljest avaneb põhimõtteliselt erinev võimalus kõvendada vaikusid tavalisel temperatuuril ilma happeliste katalüsaatoriteta.

Resortsiinaldehüüdvaigud omavad head adhesiooni paljude materjalidega ja põhimõtteliselt on nende kasutusala liimidena küllalt lai. Samal ajal resortsiini kõrge hind ja piiratud tootmismahud lubavad kasutada resortsiinvaikusid ainult seal, kus nad on asendamatud.

Märkimist väärikaid

- liimpuidust kõrgendatud ilmastikukindlusega kandekonstruktsioonid. Siin on täielikult realiseeritud resortsiinliimide sisuline eelis, nimelt kõvenemine mõõdukal või tavalisel temperatuuril ilma puitu hüdrolüüsivate happeliste katalüsaatoriteta. Majanduslikest kaalutlustest lähtudes kasutatakse põhiliselt siiski fenool-resortsiinformaldehüüdi kopolükondensaatide baasil saadavaid liime, mis jäävad resortsiinliimidele veidi alla mürgisuse ja kõvenemiskiiruse osas;

- kummikompaundide modifikaatorid ja kautšuk-lateksliimide komponendid, tagamaks kummide adhesiooni kordimaterjalidega;

fenoolsete resoolvaikude kõvenemise kiirendajad puitlaastplaatide, vineeri ja abrasiivmaterjalide tootmisel.

Sünteetiliste vaikude tööstuse kindlustamine kõrge reaktsioonivõimega fenoolse toorainega jääb aktuaalseks ka tulevikus. Kallihinnalise sünteetilise resortsiini kõrval pööratakse kogu maailmas olulist tähelepanu looduslikule toorainele. Võimalused on aga piiratud. Teatud praktiline tähtsus on polüflavonoidse struktuuriga tanniinidel, mis sisaldavad kõrge reaktsioonivõimega meta-asendis hüdroksüülrühmadega tsükleid. Saadakse neid mõningate, eriti lõunamaiste puiduliikide koore ja pähklite ekstraheerimisel. Kuid saadud polükondensaadid on madala struktuuristumisastmega ja seepärast praktikas kasutatakse neid ainult kopolükondensaatide koostises koos fenooli, resortsiini või karbamiidiga.

Huvi on äratanud ka pruun- ja kivisöe termilisel töötlemisel saadavad fenoolid. Üldjuhul on vees lahustuvad kahealuselised fenoolid alküleeritud pürokatehiinid. Mõningatel juhtudel on koos pürokatehiinidega leitud ka vähesel määral alküleeritud resortsiine. Näiteks sisaldavad NSV Liidu Kansk-Atšinski ja Tšeremhovo süte termilise töötlemise vedelproduktid resortsiine. Kuid ilmselt nende vähene kogus, fenoolide keeruline keemiline koostis ja sellest lähtudes resortsiinide eraldamise tehnoloogia puudumine ei eelda nende tööstusliku tootmise perspektiivi.

Lähtudes eeltoodust on kahtlemata mõistetav suur huvi Balti basseini põlevkivide kui unikaalse looduslikku tooraine vastu, mille termilisel töötlemisel saadavad kahealuselised fenoolid on valdavalt resortsiinse struktuuriga.

Alküülresortsiinvaikude uurimise algaastail, kui põlevkivi vees lahustuvaid fenoole käsitleti kui mono-, di- ja trimetüülresortsiinide segu, määratlemata kvantitatiivselt metüülrühmade asukohta, oli nende kõrge reaktsioonivõime formaldehüüdiga ja sügavalt struktuuristunud polükondensaatide tekkimine raskelt mõistetavad. Seda seletati resortsiinvaikude keemias küllaltki ebahariliku väitega, nimelt eetersildade moodustumisega fenoolsete hüdroksüülrühmade reageerimisel hüdroksümetüülrühmadega (K. Kiisler , 1960).

Tänapäeval tänu ammendavatele teadmistele põlevkivi vees lahustuvate fenoolide keemilise koostise kohta (keemiadoktor Ü. Lille) on märksa lihtsam hinnata nende fenoolide iseärasusi, võrreldes resortsiiniga formaldehüüdiga polükondensaatide moodustumise seisukohalt. Võttes abiks tabelis 1 toodud andmed, võime välja tuua järgmised seisukohad:

- vees lahustuvad fenoolid on sisuliselt alküülresortsiinide segu valdavalt alküülrühmadega meta-asendis hüdroksüülrühmade suhtes. Kõrge reaktsioonivõime elektrofiilsete reagentide, s.h. formaldehüüdi suhtes on tingitud meta-asendaja suunavast toimest reageerivate orto- ja para-asendite nukleofiilse potentsiaali tõusule;

- segu üksikute komponentide reaktsioonivõime on erinev, kuid lähtudes eelnevast omavad kõrvuti 5-alküülresortsiinidega ka difunktsionaalsed resortsiinid kõrget reaktsioonivõimet;

- alküülresortsiinide segul on väiksem funktsionaalsus, mis on tingitud difunktsionaalsete (põhiliselt 2,5- ja 4,5-dimetüülresortsiin) ja monofunktsionaalsete (põhiliselt 2,4,5-trimetüülresortsiin) resortsiinide sisaldusest. Lähtudes koostisest saame ühe molekuli keskmiseks reaktsioonivõimeliste asendite arvuks alküülresortsiinide segus 2,6-2,7 (resortsiinil 3), toorfenoolide pu-

hul aga veelgi vähem (täpne määramine raskendatud). Arvestades lisaks ka erinevat moolmassi, selgub, et reaktsioonivõimeliste asendite arv võrdsustub alküülresortsiinide segu ja resortsiini massivahekorra 1,5:1 juures:

- segu komponentide erinev funktsionaalsus ja alküülrühmade tõttu tekkivad ruumilised takistused mõjutavad samuti kõvenenud polükondensaadi struktuuristumisastet ja struktuuri homogeensust.

T a b e l 1

Põlevkivi vees lahustuvate fenoolide iseloomustus

Komponendi nimetus	Sisaldus %	
	vees lahustuvad toorfenoolid	tööstuslik fraktsioon 270–290 °C ("Alkures")
5-metüülresortsiin	25–30	45–55
4 põhikomponendi sisaldus (5-metüül + + 5-etüül + 2,5-dimetüül + 4,5-dimetüülresortsiinid)	50–55	75–80
5-asendatud alküülresortsiinid	60–65	85–90
trifunktsionaalsed alküülresortsiinid	35–45	60–70

Lähtudes eelnevast töötati välja alküülresortsiinide reaktsioonivõime vähendamiseks ja omavaheliseks lähendamiseks segus kaks põhimõttelist lahendust:

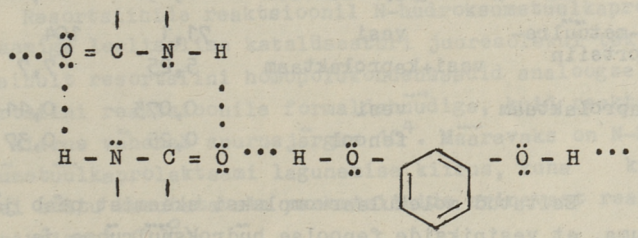
- polükondensatsioon formaldehüüdiga viiakse läbi ühendite juuresolekul, mis moodustavad fenoolidega molekulaarkomplekse vesiniksideme kaudu;

- kopolükondensatsioon viiakse läbi eelnevalt valmistatud hüdroksümetüülderivaatidega.

Mitmete füüsikalis-keemilise analüüsi meetodite abil on tõestatud doonor-aktseptortüüpi molekulaarkomp-

lekside esinemine reaktsioonisegudes, ilmselt olenevalt komponentide vahekorrast ja tingimustest tasakaaluseguna mitmetest kompleksidest. Märksa konkreetsema ehituse omandavad kristallilised molekulaarkompleksid, nendest põhjalikumalt uurituiks võib lugeda fenoolide molekulaarkomplekse kaprolaktaamiga (P. Christjansoni kandidaaditöö). Resortsiinide ja kaprolaktaami vaheliste molekulaarkomplekside (moolvahekorras 1:2) täiendav uurimine röntgenstruktuuranalüüsiga näitas, et kompleks koosneb pikast ahelast, kus kaprolaktaam on assotsieerunud dimeerina ja tema karbonüülrühmad kui kahe elektronpaari doonorid moodustavad vesiniksidemed resortsiinide hüdroksüülrühmadega.

Molekulaarkomplekside esinemine mõjutab oluliselt resortsiinide formaldehüüdiga reaktsiooni kineetikat, mis väljendub reaktsioonisegudes formaldehüüdi kadumise kiiruse vähenemises ja viskoossuse kasvu aeglustumises. Tekkivate molekulaarkomplekside ehitust võib kujutada järgmiselt:



Kompleksi moodustumisel suureneb elektrontihedus aromaatses tuumas ja järelikult ka orto- ja para-asendite nukleofiilsus. Reaktsioonivõime vähenemine on tingitud hüdroksüülrühma prootoni osavõtus hüdroksümetüülimise reaktsioonist. Kompleksimoodustaja juuresolekul on vesinik blokeeritud ja tema prootonvahetuse kiirus aktiivsete tuuma vesinikega väheneb.

Tabelis 2 on esitatud mõningad andmed hüdroksümetüülimise reaktsiooni kineetika kohta, mis on leitud võrrandist

$$k_{ef} = k \cdot n \cdot m \cdot p,$$

kus k_{ef} - eksperimentaalne kiiruskonstant;

k - süsteemile iseloomulik kiiruskonstant;

n, m ja p - aktiivsed moolisuhted, mille leidmiseks tööotati välja katseandmete üldistuse teel vastav metoodika (K. Kiisler).

Katseandmetest selgub, et väga erineva reaktsioonivõimega resortsiini ja 5-metüülresortsiini puhul kaprolaktaami juuresolek ligikaudu ühe suurusjärgulise kiiruse vähenemise taustal lähendab nende reaktsioonivõimeid umbes kaks korda.

Tabel 2

Hüdroksümetüülimise reaktsiooni kineetikat iseloomustavad andmed

Substraat	Kompleksimoodustaja ja lahusti	k 60 °C h^{-1}	$k_{suhteline}$
resortsiin	vesi	0,68	1
	vesi+kaprolaktaam	0,096	0,14
5-metüülresortsiin	vesi	71,1	104
	vesi+kaprolaktaam	5,25	7,7
kaprolaktaam	vesi	0,073	0,11
	fenool	0,25	0,37

Esitatud molekulaarkompleksi skeemist peab järelduma, et vesinikside fenoolse hüdroksüülrühma ja karbonüülrühma vahel tingib elektrontiheduse ümberpaiknemist ja amiidi aminorühma vesiniku varjestuse vähenemist. Suureneb aminorühmas elektrofiilse asendusreaktsiooni võimalus. Vaatamata sellele ei muutu kaprolaktaami reaktsioonivõime konkureerivaks resortsiini reaktsioonivõimele. Kui aga kasutada ühealuselist fenooli, siis muutub substraadiks kaprolaktaam ja tema reaktsioonivõime molekulaarkompleksis on suurenenud. Vastavate eksperimentidega on tõestatud ka karbamiidi reaktsioonivõime kasv molekulaarkompleksis resortsiinidega.

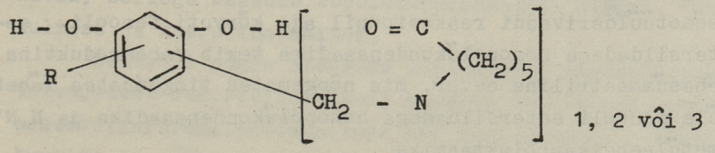
Kahtlemata võimaldab molekulaarkomplekside teadlik kasutamine oluliselt muuta substraatide elektrofiilse

asendusreaktsiooni kiirust, kuid reeglina jätab kompleksi partnerite erinev reaktsioonivõime ühe nendest reageerimata. Näiteks molekulaarkompleksis resortsiin-kaprolaktaam jääb reaktsioonis formaldehüüdiga kaprolaktaam põhiliselt vabaks. Olulised muutused tekivad reaktsioonimehhanismis, kui formaldehüüd eelnevalt siduda hüdroksümetüülühendina, näiteks N-hüdroksümetüülkaprolaktaam, N,N'-dihüdroksümetüülkarbamiid, ühealuseliste fenoolide hüdroksümetüülderivaadid. Sel juhul omandab ka reaktsioonimehhanismi katalüütiline mõjutamine olulisema tähtsuse.

Põhjalikumalt on uuritud N-hüdroksümetüülkaprolaktaami reaktsiooni erinevate resortsiinidega ja ka ühealuseliste feonoolidega (P. Christjanson). Seda laadi probleemide lahendamine saab võimalikuks ainult tuumaresonantsi meetodi rakendamisel. Tekkinud analüütiline probleem, nimelt mitmesuguste asendajatega seotud metüleenrühmade bilanss, lahendatakse vastavate prootonsignaalide keemiliste nihete määramisega ja signaalide kvantitatiivse integreerimisega.

Resortsiinide reaktsioonil N-hüdroksümetüülkaprolaktaamiga leeliselise katalüsaatori juuresolekul tekivad ainult resortsiini homopolükondensaadid analoogselt resortsiini reaktsioonile formaldehüüdiga, kuid reaktsiooni kiirus väheneb suurusjärgus 10^4. Määravaks on N-hüdroksümetüülkaprolaktaami lagunemise kiirus, kuna kiirus ei sõltu kasutatavate resortsiinide erinevast reaktsioonivõimest (10^2).

Happelise katalüsaatori juuresolekul välistub aga täielikult homopolükondensatsiooni reaktsioon ja moodustuvad monomeersed resortsiinide amidometüülimise reaktsioonil saadavad ühendid



1, 2 või 3

Olenevalt komponentide vahekorrast tekivad erinevas suhtes kõik viis võimalikku ühendit (2 ja 4 monoasendatud, 2, 4 ja 4, 6 diasendatud ja 2, 4, 6 triasendatud resortsiinid), 2,5-dimetüülresortsiini puhul aga kaks võimalikku ühendit.

Arvestades, et resortsiinide homopolükondensaadid amidometüüluvad analoogselt ja monomeersed amidometüülimise produktid reageerivad formaldehüüdiga, võib praktikas nende kahe reaktsiooni kombineerimisega teadlikult valitud tingimustes sünteesida kopolükondensaate soovitava kahte tüüpi metüleensildade suhtega.

Ühealuseliste fenoolide reaktsioon N-hüdroksümetüülkaprolaktaamiga toimub analoogselt, kuid lähtudes eeltoodust puudub kaprolaktaami suurema reaktsioonivõime tõttu vajadus hüdroksümetüülderivaadi eraldi valmistamiseks. Fenoolide väiksem reaktsioonivõime võrreldes resortsiinidega vähendab aga amidometüülimise reaktsiooni osakaalu sellega kaasneva N,N'-metüleendikaprolaktaami moodustumisega.

Reaktsioonimehhanismi seisukohalt kujutab fenoolide amidometüülimine fenoolses substraadis elektrofiilset asendusreaktsiooni hüdroksümetüülkaprolaktaami baasil saadud karboonium-immooniumiooniga. Katseandmed on tõestanud, et selle iooni tekkimisele eelneb tasakaalu moodustumine reaktsioonisegus N-hüdroksümetüülkaprolaktaami ja kaprolaktaami dimetüleeneetri vahel. Ühealuseliste fenoolide korral erinevalt resortsiinidest tekib võimalus kasutada fenooli hüdroksümetüülderivaate. Sel juhul muutuvad reaktsioonimehhanismid veelgi keerulisemaks. Fenoolide hüdroksümetüülderivaatide reaktsioon kaprolaktaamiga taandub fenooli eetersildadega homopolükondensaadi kaprolaktaamiga reaktsiooni uurimisele, kus põhiproduktina saadakse kopolükondensaadid. Kahe hüdroksümetüülderivaadi reaktsioonil aga kõrvuti fenooli eetersildadega homopolükondensaadiga tekib vaheproduktina ebasümmeetriline eeter, mis nõrgemates tingimustes läheb üle fenooli eetersildadega homopolükondensaadiks ja N,N'-metüleendikaprolaktaamiks.

Eespool toodud põhimõtted ei muutu ka fenoolide ja karbamiidi formaldehüüdiga kopolükondensaatide sünteesi-

sil, kuid samal ajal karbamiidi tunduvalt suurem reaktsioonivõime ja tema mitmefunktsionaalsus tegid reaktsioonitingimuste valiku komplitseeritumaks ja soovitavate sihtproduktide sünteesi osutub võimalikuks märksa kitsapiirilisemates tingimustes.

Täiesti erineva reaktsioonivõimega ühealuseliste fenoolide ja resortsiinide formaldehüüdiga kopolükondensaatide saamise ainukeseks reaalseks teeks on resortsiinide reaktsioon eelnevalt sünteesitud fenoolide hüdroksümetüülderivaatidega. Mitmete hüdroksümetüülderivaatide baasil on tõestatud, et kopolükondensatsiooni reaktsiooni kiirus oleneb vähe resortsiinide aktiivsusest elektrofiilses asendusreaktsioonis ja määravaks osutub hüdroksümetüülrühmade erinev nukleofiilsus sõltuvalt ühendi struktuurist. Kopolükondensaatide keemilise ehituse määramine osutus võimalikuks ainult ^{13}C tuumaresonantsi meetodil koostöös ENSV TA Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudiga (akad. E. Lippmaa) peale vaikude selektiivset lahutamist vedelikukromatograafia abil. Eelnevaga kooskõlas omasid resortsiini ja 5-metüülresortsiini kopolükondonsaadid fenooli hüdroksümetüülderivaatide seguga sarnast kreemilist ehitust. Kui viimastes on orto- ja para-hüdroksümetüülrühmade suhe 3-4:1, siis tekkinud kopolükondensatsioonivaigu põhilisteks struktuurielementideks on 0,4- ja p,4-metüleensillad (50-60 %) suhtes 2:1. Seega rikastub vaik orto-hüdroksümetüülrühmadega. Viimased alluvad teatud määral homopolükondensatsioonile, suurendades o,p- ja o,o-metüleensildade osa vaigus. Tühistes kogustes esinevad resortsiini homopolükondensaadid ja 2-asendatud resortsiin. Reageerinud resortsiinide ja hüdroksümetüülrühmade suhe viitab, et resortsiinid on kopolükondensaadis suurel määral diasendatud. Sellega kaasneb kopolükondensaatide kõrge molekulmass ja keeruline ehitus.

Esitatud põgus ülevaade mõningatest teoreetilistest tulemustest resortsiinvaikude keemias on aluseks alküülresortsiinformaldehüüdvaikude DFK konkreetsete retseptuuride ja sünteesi tehnoloogiate väljatöötamisele. Käesoleval juhul peatutakse lühidalt ainult nende markide juures, mis on leidnud teatud tööstuslikku rakendust.

Kõigi liimvaikude väljatöötamine on eeldanud suuremahulisi uurimistöid vaigu optimaalse retseptuuri, sünteesitehnoloogia, vaigu füüsikalis-keemiliste omaduste, kõvendajate-täiteainete retseptuuri ja omaduste, liimi retseptuuri ja valmistamise tehnoloogia, liimi tehnoloogiliste omaduste, liimimise tehnoloogia, liimi füüsikalis-mehhaaniliste omaduste, liimitud konstruktsioonide katsetamise, pooltööstuslike ja tööstuslike partiide kontrolli vallas.

Ajalooliselt kõige vanemad on liimvaigud, mille sünteesil põlevkivi kahealuseliste fenoolide ja formaldehüüdi vaheline reaktsioon viidi läbi atsetooni juuresolekul (DFK-1A, DFK-8, DFK-9). Nendest kõige suuremas mahus on toodetud vaiku DFK-8 alates 1961. aastast. Suur nõudlus vaigu DFK-8 baasil saadavate liimmastiksite järele tekkis seoses polüvinüülkloriidist põrandakattematerjalide laialdase kasutuselevõtmisega ehituses. Käesoleval ajal on need mastiksid osaliselt oma aktuaalsuse kaotanud seoses rangemate sanitaarhügieeniliste normidega ja ka nende keemiline agressiivsus on vähendanud kasutamise universaalsust. Liimide DFK-1A ja DFK-9 tootmine on jäänud tööstuslike partiide tasemele. Neist odavamat liimi DFK-9 (vees lahustuvate toorfenoolide baasil) on kasutatud üksikutel ehitusobjektidel mineraalsete ehitusmaterjalide liimimiseks, sealhulgas dolomiidist dekoratiivplaatide liimimiseks ning kergete silikaatbetoonist ja asbesttsemendist ehitusdetailide monolitiseerimiseks. Liim DFK-1A (kõvendajaks urotropiin) on täiesti sobiv kõrgendatud veekindlusega vineeri tootmiseks, kuid hinnalt ei ole ta konkurentsivõimeline enamasti selleks otstarbeks kasutatavate resoolsete fenoolformaldehüüdliimidega. Kaprolaktaam kompleksimoodustajana leidis praktilist kasutamist liimvaigu DFK-4 retseptuuris. Kuigi liim DFK-4 ületab oma omadustelt liimi DKF-9 ka mineraalsete materjalide liimimisel, leidis tema seeriaviisiline toodang kasutamist vahtplastide liimimiseks mitmetele alustele, sealhulgas metallidele. Kaprolaktaami kasutamine võimaldas pärast sünteesi vabastada liimvaiku veest ja saada pika elueaga liime (4–8 tundi). Kõrge

täiteastmega liimidel vaigust DFK-4 on rida häid omadusi, sealhulgas kõrged sanitaarhügieenilised omadused, head füüsikalis-mehhaanilised omadused, vähene mahukahanemine, liimühenduste veekindlus ja põlisus.

Lähtudes eeltoodust pidid ka alküülresortsiinliimid analoogia põhjal resortsiinliimidega leidma kõige sihipärasema rakenduse puitmaterjalide liimimisel. Seoses liimitud puitkandekonstruktsioonide tööstuse väljaarendamisega NSV Liidus leidsid kindla koha liimid alküülresortsiinide ja fenooli formaldehüüdiga kopolükondensaatide baasil (DFK-14). Ühest küljest väheneb alküülresortsiinide kulu, kuid teisest küljest võimaldab väiksema reaktsioonivõimega kopolükondensaatide kasutamine võrreldes alküülresortsiinide homopolükondensaatidega (liim DFK-1AM) saada toatemperatuuril paraformaldehüüdiga kõvendatavaid liime elueaga 2,5-3 tundi. Põhimõtteliselt on DFK-14 seeria liimidel laiem kasutusala, kuid oma füüsikalis-mehhaanilistelt omadustelt vastavad nad täielikult üldtunnustatud resortsiinliimidele ja sobivad kasutamiseks kvaliteedi suhtes eriti nõudlike puitkandekonstruktsioonide liimimisel. Tööstuslike liimitud talade (4600x320x140 mm) kasutamine pärast 4-aastast atmosfääritingimustes seismist 60 % koormuse all arvutuslikust purustavast jõust ei näidanud talade tugevuse langust. See näitab, et liimidel DFK-14 on eriti kõrge atmosfäärikindlus. Fenoolresortsiinliimide hulgas paistab DFK-14 silma ka vaba fenooli vähese sisalduse poolest (alla 3 %). DFK-14-ga liimitud puitkonstruktsioonid on siiani leidnud kasutamist põhiliselt põllumajandusehituses, kuid lähtudes teiste riikide kogemustest peaks nende kasutusala laienema ka unikaalsete arhitektuuriliste lahendustega kultuuri- ja spordihoonete rajamisel. Alküülresortsiin(fenool)formaldehüüdvaikude kasutamine laieneb tulevikus ka teistele liimpuidust materjalidele. Positiivseid tulemusi on saadud nende vaikude kasutamisel resoolsete fenoolvaikude kõvendamiseks puitkompositsioonmaterjalide tootmisel.

Alküülresortsiinide kopolükondensaate kaprolaktaamiga kasutatakse praktikas liimi DFK-19 (DFK-11 modifikatsioon kaproniga) tootmisel. Liimi head tehnoloogilised ja füüsikalis-mehhaanilised omadused võimaldavad teda edu-

kalt kasutada vaipkatete, soojusisolatsiooni- ja teiste sünteetiliste materjalide liimimisel.

Lisaks liimidele on laboratooriumis välja töötatud immutussegud ja sideained. Alküülresortsiinide, karbamiidi metüloolderivaatide ning heksametüleentetramiini reaktsiooni kasutati puidu immutussegude DFK-12 ja DFK-20 väljatöötamisel. Nende immutussegudega modifitseeritud puitu kasutatakse rea aastate jooksul suusatööstuses suusakandi materjalina. Tuleb eelistada immutusseguga DFK-20 valmistatud modifitseeritud puidu omadusi. Lisaks sellele töötati välja tehnoloogia, mis võimaldab DFK-20 erinevalt DFK-12-st valmistada tsentraliseeritult kahekomponentsena. DFK-20 kasutamisel paranevad ka sanitaar-hügieenilised tingimused. Sideaine DFK-16 kujutab endast karbamiidi ja alküülresortsiinidega modifitseeritud fenoolalkohole. Tema praktilisel kasutamisel paranesid mineraalvatt-toodete vett-tõrjuvad omadused.

Seoses resortsiinvaikude sünteesi ja kasutamise probleemide aktuaalsusega kogu maailmas tuntakse väljatöötatud alküülresortsiinvaikude vastu laialdast huvi. 1977. a. sõlmis Jaapani firma "Nagoya Oil Chemical" litsentsilepingu DFK-liimide valmistamise ja kasutamise tehnoloogia saamiseks. Liimide tööstuslikku toomist alustas firma 1979. aastal. Koostöös selle firmaga on pidevalt lahendatud probleeme, mis on üles kerkinud liimide tootmisega ja nende kasutusala laiendamisega Jaapanis. Soome firma A/S E. Priha loeb oma tegevusväljaks polükondensatsioonliimide tootmise puidutööstuse tarbeks. Sellepärast haarab 1981. aastal firmaga sõlmitud litsentsileping ainult DFK-14 tüüpi liimi tootmise tehnoloogiat. Firma ettepanekul viidi läbi täiendavad uurimistööd liimi DFK-14 mõnede omaduste vastavusse viimiseks rahvusvaheliste nõudmistega, mis kajastusid üleantud tehnilises dokumentatsioonis.

Oma otsuses 27. jaanuarist 1984. aastast "Polümeersed materjalid rahvamajanduses" luges NSVL Teaduse- ja Tehnikakomitee probleemnõukogu otstarbekaks põlevkivikeemia ja sünteesi laboratooriumis süvendada uurimistöid fenoole sisaldavate keemiliste kopolükondensatsioonvaikude sünteesi seaduspärasuste ja keemilise ehituse valdkonnas, et kasutada optimaalselt alküülresortsiinide spetsiifilist

kõrget reaktsioonivõimet ja juhtida teaduslikult ette-antud omadustega liimide sünteesi.

P. Christjanson

Application of Oil-Shale Dihydric Phenols for Synthesis of Resorcinol-Aldehyde Resins

Abstract

Research laboratory for oil-shale chemistry and synthesis dealt with variety of problems concerning the chemistry and application of the oil-shale products during the first years of existence. Later on the field of research narrowed and main effort was concentrated to the chemistry and application of (alkyl)resorcinol-aldehyde resins with the main aim to develop new cold-curable polycondensation adhesives.

The scientific value of this research lies in the development of basic principles of the synthesis of (alkyl)resorcinol-aldehyde resins with a given set of properties, and in studying the chemical structure of these resins on the contemporary level of chemical and physical analysis. Practical value of this research lies in the development of adhesive formulations, technology of synthesis and in introducing the industrial production of high-quality adhesive resins and binders of high competitiveness for the world market.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 577.15(091)

A. Köstner, K. Pappel

INSENERIENSÜMOLOOGIA ARENG

Uurimistöid inseneriensümoloogia valdkonnas alustati TPI-s orgaanilise keemia kateedris kuuekümnendate aastate alguses seoses toiduainetehnoloogide ettevalmistamisega seotud õppejõudude kaadri formeerumise ja laboratoorse baasi loomisega. Esialgne uurimistööde põhisuund oli seotud ensüümipreparaatide saamise ja kasutamisega toiduainetööstuses [1]. Lepinguliste tööde mahu suurenemine tegi võimalikuks 1966. a. fermenditööstuse harulaboratooriumi loomise. Aastatel 1968–1983 toimusid biotehnoloogiaalased uurimistööd toiduainete tehnoloogia kateedri juures, alates 1983. a. on biotehnoloogiliste uuringute kandjaks orgaanilise ja biokeemia kateeder. Üheaegselt fermenditööstuse harulaboratooriumi ümberorganiseerimisega toiduainetööstuse laboratooriumiks 1970. a. alustati prof. A. Köstneri juhendamisel töid kinnisensüümide saamise ja kasutamise küsimustes [2, 3]. Nende uurimistööde arendamiseks loodi NSVL Riikliku Teaduse ja Tehnika Komitee poolt 1975. a. inseneriensümoloogia uurimisgrupp, mis on nüüdseks üle kasvanud biotehnoloogia probleemlaboratooriumiks.

Inseneriensümoloogia uurimissuund AK-08 "Välja töötada biotehnoloogilised meetodid meditsiinis, põllumajanduses ja mitmetes tööstusharudes vajalike preparaatide tootmiseks" kuulub TPI tähtsamate uurimissuundade hulka. Tema põhiülesanded on olnud seotud kinnisensüümide saamise ja kasutamise probleemide kompleksse lahendamisega. On loodud unikaalne infosüsteem, arendatud ensümaatiliste reaktsioonide kineetika ja biokatalüütiliste protsesside optimeerimise teooriat, välja töötatud ensüümide

immobiliseerimise meetodeid, uuritud saadud kinnisensüümide toimimise seaduspärasusi, biokatalüsaatorite kasutamist tehnoloogilistes protsessides ja loodud originaalsed biokatalüütiliste reaktorite konstruktsioonid. Uurimistöö läbiviimisel kasutatakse lisaks unikaalsetele seadmetele ka mikrokalorimeetrit, kromatograafilisi ning spektrofotomeetrilisi seadmeid ja fermentaatoreid. Tulemuste töötlemiseks ja protsesside matemaatiliseks modelleerimiseks on kasutusel kaks mikroarvutit.

Unikaalne infosüsteem [4] immobiliseeritud fermentide alal haarab ligi 11 000 viidet teadus- ja 2700 viidet patendikirjandusele. Info kodeerimiseks on välja töötatud deskriptorsõnastik, mis sisaldab üle 1400 märksõna. Otsisüsteemi jaoks on sisse seatud silmikkaardid, mis võimaldavad infopäringu kiiret ja kvaliteetset täitmist. **Käesolevaks ajaks on välja töötatud infootsisüsteem CP/M operatsioonisüsteemiga mikroarvutile.**

Teooria valdkonnas on uurimistööd kulgenud kolmes põhisuunas: ensüümireaktsioonide üldistatud kineetilise võrrandi väljatöötamine [5, 9] , immobiliseeritud ensüümide difusiooni kineetika kirjeldamine [8, 6] ning kinnisensüümide saamise ja kasutamise protsesside optimeerimise teoreetiliste aluste loomine [8, 9].

Ensümaatiliste reaktsioonide kineetika alased uurimused on toimunud peamiselt dots. E. Siimeri juhendamisel. Nende eesmärgiks on olnud nii reaktsioonimehhanismi väljaselgitamine reaktsiooniproduktide kui inhibiitorite toime iseloomustamise kaudu kui ka konkreetsete hüdrolüütiliste protsesside (bensüülpenitsilliini, sahharoosi, laktoosi jm. hüdrolüüs) kineetika kvantitatiivse kirjelduse andmine, mis võimaldab arvutada erinevat tüüpi reaktorite produktiivsust ja ühtlasi optimeerida tehnoloogilisi protsesse. Rea füüsikalis-keemiliste meetodite (automaattiitrimine, mikrokalorimeetria) ja arvutustehnika ulatusliku kasutamise abil on loodud ensümaatiliste reaktsioonide üldistatud mudel ning kineetilised võrrandid ja antud rea protsesside kineetika täpne matemaatiline kirjeldus [5, 9, 11, 16].

Ensüümide makrokineetika matemaatilisel modelleerimisel on numbriliselt lahendatud mittelineaarsete dife-

rentsiaalvõrrandite süsteem, mis kirjeldab ensümaatilist reaktsiooni sfäärilises homogeense struktuuriga teras sise- ja välisdifusioonitakistuse üheaegsel esinemisel. On vaadeldud Michaelise-Menteni kineetikale alluvaid, produktidega inhibeeritavaid ja happe moodustumisega seotud **reaktsioone, sealhulgas ka multifermentseid.**

Biokatalüütiliste reaktsioonide optimeerimiseks on tuletatud originaalne võrrand, mis seob kineetilised ja majanduslikud näitajad ning võimaldab kvantitatiivse sihifunktsiooniga kirjeldada protsessi efektiivsust. Võrrand kujutab oma põhistruktuurilt murdu, mille lugejas on biokatalüütilise reaktori produktiivsust määravate abifunktsioonide korrutis, nimetajas aga majanduslike kulukirjete summa. Võrrand sisaldab 20–25 parameetrit ja konkretiseeritakse **vastavalt optimeeritava** protsessi iseloomule. Optimeerimisprotseduuri käigus leitakse 4–6 sisendi väärtused iga parameetrite komplekti puhul. On koostatud programmide kompleks optimeerimisülesande lahendamiseks ja saadud tulemuste graafiliseks esitamiseks.

Kinnisensüümide saamiseks on kasutatud põhiliselt kolme meetodit: ensüümide sidumist polüakrüülamiidgeeli struktuuri [10–14], immobiliseerimist silkroomkandjatele [15–19] ja kinnitamist organomineraalsete kandjate pinnale [20]. Polüakrüülamiidgeeli (PAA) sfäärilistе mikrograanulite saamiseks on välja töötatud originaalseade [21], autoritunnistuse objektiks on samuti organomineraalsete kandjate saamise meetod ja unikaalsed seadmed ensüümide immobiliseerimiseks. Lisaks eelnimetatule on kinnisensüümide saamiseks kandjatena kasutatud želatiin- ja agar-agari geeli.

Immobiliseerimise objektideks on olnud β-galaktosidaas [15–17, 19], invertaas [14, 19], mitmesugused proteaasid [18, 28], penitsilliinamidaas [10–13], glükoamülaas [25], aspartaas [22, 23], nukleosiidfosforülaasid [24] ja ureaas [25]. Uuritud kinnisensüümidest on tööstuslikus mastaabis tootmisse juurutatud PAA-geeli seotud penitsilliinamidaas ning pooltööstuslikus mastaabis katsetatud silokroomile seotud invertaasi ning β-galaktosidaasi ja organomineraalsetele kandjatele seotud β-galaktosidaasi.

Kinnisensüümide baasil on täiustatud või välja töötatud terve rida biotehnoloogilisi protsesse, millest tähtsamad on 6-aminopenitsillaanhappe tootmine penitsilliinamidaasi abil, glükoos-galaktoossiirupi saamine vadakust β-galaktosidaasi toimel, invertsiirupi tootmine invertaasi abil.

6-aminopenitsillaanhapet kasutatakse poolsünteetiliste penitsilliinide saamiseks. PAA-geeli ruumvõresse immobiliseeritud penitsilliinamidaasi rakendamine tööstusliku katalüsaatorina 6-aminopenitsillaanhappe tootmisel Riia ja Saranski meditsiinipreparaatide tehases oli esimeseks inseneriensümoloogiliseks protsessiks, mis juurutati NSV Liidus. Käesolevaks ajaks on uus meetod andnud üle 100 milj. rubla majanduslikku efekti ning selle eest saadi 1984. a. NSV Liidu riiklik preemia.

Glükoos-galaktoossiirupi tootmine toimub piimatööstuse teisese tooraine - vadaku baasil. β-galaktosidaasi toimel hüdrolüüsub vadakus sisalduv laktoos glükoosiks ja galaktoosiks, mille tagajärjel suureneb segu magusus ligikaudu 2,5 korda ja lahustuvus 2,4 korda. Arvesse võttes suhkruhindade tõusu maailmaturul ja asjaolu, et Nõukogude Liidus voolab aastas veekogudesse reoainetena miljon tonni laktoosi, on kirjeldatud protsessi rakendamine tööstuses üpris aktuaalne. TPI-s väljatöötatud kinnis β-galaktosidaasi baasil on läbi viidud laktoosi pooltööstuslikud hüdrolüüsikatsed meie vabariigi piimatööstuse ettevõtetes. Hüdrolüsaadist valmistatud siirup on degusteerimisel saanud kõrge hinnangu [20].

Invertsiirupit kasutatakse fruktoori tootmiseks. On välja töötatud kromatograafiline meetod glükoosi ja fruktoosi lahutamiseks ioniitkolonnis ning saadud fraktsioonidest fruktoosi väljakristallimine [26]. Krasnodari keemiakombinaadis on alustatud fruktoori katsetootmist.

Lisaks eelnevale tuleb mainida uurimistöid laabiensüümi alal [27, 34], mis võimaldasid välja töötada juustu uue, kaheastmelise tootmise tehnoloogia. Täiustused tehnoloogias võimaldavad säästa kuni 35 % defitsiitset ensüümipreparaati. Oodatav majanduslik efekt tehnoloogia juurutamisel Eesti NSV-s on 200 000 rbl. aastas.

Koostöös keemiatööstuse protsesside ja aparaatide

kateedriga on biokatalüütiliste protsesside läbiviimiseks välja töötatud originaalne aparatuur (reaktorid, iooni-vahetuskolonnid jne.) [26, 29-32]. Barbotaažreaktorite kasutamine biokatalüütiliste reaktsioonide läbiviimisel võimaldab protsessi efektiivsust tõsta kuni 10 korda. Pooltööstuslikke reaktoreid on katsetatud laktoosi hüdrolüüsil vadakus kinnis-β-galaktosidaasi toimel, tärklise hüdrolüüsil glükoamülaasiga, kaseiini lõhustamisel protosubtiliini toimel, aminohapete ensümaatilisel süntеesil aspartaasi abil jne. Katsetusteks on valmis ka biokatalüütiline reaktor, mis võimaldab töödelda kuni 300 l vadakut tunnis.

Teaduslikest sidemetest on tähtsamad koostöö Moskva Riikliku Ülikooli, NSVL TA Biokeemia Instituudi, Taime-füsioloogia Instituudi ja Elementorgaaniliste Ühendite Instituudiga. Rakendustöid arendatakse koos NSVL MN Mikrobioloogiatööstuse Peavalitsuse, NSVL Meditsiinitööstuse Ministeeriumi ja NSVL Keemiatööstuse Ministeeriumi eriala-instituutidega. Meie vabariigis on olulisemaks koostöö-partneriks Agrotööstuskomitee.

Teaduslik koostöö areneb Tartu Riikliku Ülikooli ja Eesti NSV Teaduste Akadeemia instituutidega. TPI on kinnitatud Eesti Biokeemia Seltsi baasorganisatsiooniks.

Uurimissuuna AK-08 teaduslik juhendaja on professor tehnikadoktor A. Köstner. Orgaanilise ja biokeemia kateedri õppejõududest on selle uurimissuunaga seotud neli dotsenti (M. Kreen, M. Mikkal, E. Siimer, A. Viikna), teistest kateedritest viis (M. Mandel, E. Tearo, E. Uus, J. Hristoforov, S. Kropatšev).

Inseneriensümoloogia uurimisgruppi juhib tehnika-kandidaat M. Friedenthal, juhtivateks teadustöötajateks on K. Pappel, R. Vokk ja N. Arhangelskaja. Teadureid on veel viis (neist kolm teaduste kandidaati), uurimistöö insenere kaheksa, tehnilisi töötajaid neli, päevaseid aspirante kaks, kaugõppeaspirante neli.

Uurimistöö raames on kaitstud üks doktoritöö (A. Köstner) ja kümme kandidaadidissertatsiooni (M. Kreen, K. Pappel, H. Aruniit, M. Mandel, N. Lukošiavičiene, M. Friedenthal, P. Päiv, A. Kalda, R. Laidsaar, L. Gajevaja). Avaldatud on kaks teaduslikku ülevaadet eraldi

brošüüridena, kaks üleliidulise konverentsi teeside kogumikku, kümme õppemetoodilist materjali. Artikleid on avaldatud välisajakirjanduses seitse, üleliidulistes väljaannetes 23, vabariiklikes - 19. TPI Toimetistes 93, s.h. viis omaette artiklite kogumikku. A. Köstner on "Vene-eesti keemia sõnaraamatu" autoreid ja osaleb Eesti Nõukogude Entsüklopeedia koostamisel. On saadud 38 autoritunnistust, neist üks koos Ungari RV teadlastega.

On saadud NSV Liidu Rahvamajandussaavutuste Näituse üks kuld- ja üks pronksmedal. Uurimissuuna kollektiivi tulemusi on autasustatud NSVL Teaduse ja Tehnika Komitee ja ÜAKN diplomiga (1975. a.), Eesti NSV riikliku preemiaga 1977. a. (A. Köstner, H. Kipper, M. Kreen, V. Krosing, M. Mandel, K. Pappel, E. Siimer). A. Köstner on NSV Liidu riikliku preemia laureaat (1984. a.). Uurimissuuna töötajad on stažeerinud ja esinenud konverentsidel Ungaris, Saksa DV-s, Jugoslaavias, Tšehhoslovakkias, Hollandis, USA-s. Rahvusvaheline koostöö areneb eriti Ungariga (Budapesti Tehnikaülikool), aga ka VMN-i maade biotehnoloogia koostöö raames. Aastatel 1974-1980 osales TPI aktiivselt NSVL-USA koostöös, sealhulgas 1977. a. ühissümpoosioni läbiviijana. TPI on olnud I üleliidulise inseneriensümoloogia sümpoosioni (1974. a.) [33] ja valkude struktuuristumise probleemide sümpoosioni (1983. a.) läbiviijaks, on organiseerinud kahe üleliidulise teadlaste kooli töö, korraldanud viis välisfirmade seminari. Uurimissuuna juhendaja prof. A. Köstner on paljude teadusnõukogude, s.h. NSV Liidu TA kunstliku toidu probleemide teadusliku nõukogu, NSV Liidu TA biotehnoloogia teadusliku nõukogu, NSVL RTTK peenkeemia teadusliku nõukogu, biotehnoloogia spetsialiseeritud nõukogu (Leningrad) ja biokeemia spetsialiseeritud nõukogu (Tartu) liige.

Käesolev viisaastak toob koos biotehnoloogia probleemlaboratooriumi väljakujunemisega kaasa ka uurimistöö temaatika laienemise. Oluliseks probleemiks muutub biokatalüüs elusrakkude, sealhulgas immobiliseeritud taimsete koekultuuride abil, nukleosiidfosfaatide preparatiivne saamine, pesuvahendites kasutatavate ensüümide stabiliseerimine, tsüklodekstriinide saamine, valku sisaldava biomassi mikrobioloogiline süntees, toiduainetetööstuse heitproduktidest valgupreparaatide saamine.

Kirjandus

1. Производство ферментов и применение их в народном хозяйстве / Кёстнер А.И., Каск К.А., Канн А.Г., Канн Ю.М. Ин-т научно-техн. инф. и проп. ЭССР, Таллин, 1971.

2. Кёстнер А.И. Иммобилизованные ферменты. - Успехи химии, 1974, т. XIII, вып. 8, с. 1480-1511.

3. Производство и применение иммобилизованных ферментов/ Сост. А.И. Кёстнер, М.И. Креэн. Ин-т научно-техн. инф. и проп., ЭССР, Таллин, 1973. 98 с.

4. Кёстнер А.И., Нахапетян Л.А., Тенно Р.О. Система документации и поиска информации по иммобилизованным ферментам. - Микробиол. пром-сть, 1979, № 1, с. 3-9.

5. Siimer E. Generalized rate equation for one substrate enzymatic reactions. - Biotechnology and Bioengineering, 1978, vol. 20, N 12, p. 1853-1864.

6. Кёстнер А.И. Количественное описание кинетики в ферментативных системах при наличии диффузионного сопротивления. - Микробиол. пром-сть, 1973, т. 10 (106), с. 18-21

7. Кёстнер А.И., Таммерайд И.И. Математическая модель иммобилизованной двухферментной системы глюкозооксидаза - катализа. - Полиферментные системы. Тезисы сообщ. Всес. семинара Неринга, 1980. Вильнюс, 1980, с. 13-17.

8. Köstner A.I. Scaling and optimization of technological processes by means of immobilized enzymes. - Proc. of 4-th joint US-USSR Conference. Ed. G. Guilbault. New-Orleans, 1979, p. 105-120.

9. Köstner A., Siimer E. Problems of efficiency and optimization in enzyme engineering. - Enzyme Engineering: Future Directions.N.Y., Plenum Press, 1980, p. 415-435.

10. Köstner A., Mandel M. A method for continuous production of polyacrilamide entrapped enzyme beads. - Meth. in Enzymol., 1976, vol. 44, p. 191-195.

II. Мандель М.О., Кёстнер А.И., Сиймер Э.Х., Клейнер Г.И., Елизаровская Л.М., Штамер В.Я. Получение и кинетические свойства препарата иммобилизованной бензилпенициллинацилазы. – Прикл. биохим. и микробиол., 1975, т. II, вып. 2, с. 219-225.

12. Кёстнер А.И., Мандель М.О., Крозинг В.А., Сиймер Э.Х., Кивисилла К.А., Калунянц К.А. Получение иммобилизованных в полиакриламидном геле ферментов для полупромышленных опытов. – Микробиол. пром-сть, 1975, вып. 9, (129), с. 19-21.

13. Кёстнер А.И., Креэн М.И., Мандель М.О., Клейнер Г.И., Елизаровская Л.М., Штамер В.Я. О бензилпенициллинацилазе (E. coli иммобилизованной в полиакриламидном геле. – Там же, 1973, вып. 12х(108).

14. Кёстнер А.И., Креэн М.И., Калунянц К.А. Свойства связанной в гель инвертазы. – Там же, 1973, вып. 3х (99) с. 11-16.

15. Кёстнер А.И., Паппель К.Э., Феникс ова Р.В., Тихомирова А.С. и др. Получение и свойства иммобилизованной β-галактозидазы. – Прикл. биохим. и микробиол., 1974, т. 10, № 6, с. 851-855.

16. Паппель К.Э., Сиймер Э.Х., Кёстнер А.И., Летунова Е.В., Тихомирова А.С. Гидролиз лактозы иммобилизованной β-галактозидазой. – Там же, 1976, т. 12, вып. 2, с. 217-220.

17. Паппель К.Э., Кёстнер А.И., Летунова Е.В., Тихомирова А.С. Иммобилизация β-галактозидазы на силохроме. Там же, 1976, т. 12, вып. 3, с. 411-415.

18. Лукошевичене Н.Ю., Садаускас П.Б., Креэн М.И. и др. Иммобилизация пепсина на кремнеземных материалах. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 424, с. 57-66.

19. Мандель М.О., Кросинг В.А. Иммобилизация β-фруктозидазы с целью получения инвертного сиропа. – Там же, 1980, № 499, с. 75–82.

20. Получение и применение биокатализаторов в народном хозяйстве и медицине. – Тезисы докладов Всес. симпозиума по инж. энзимологии, Кобулети, 1985, т. I, с. 20, 78, 113, т. II, с. 271, 313, 322–323, 363–364, 376.

21. А.с. 458323 (СССР). Установка для получения сферических микрогранул /Авт. изобр. А.И. Кёстнер. – Заявл. 26.06.73, № 1927946/23–5; Опубл. в Б.И., 1975, № 4, МКИ В 01; 2/06.

22. А.с. 673643 (СССР). Способ иммобилизации ферментов в полиакриламидном геле /Авт. изобр. В.А. Кросинг, Х.Я. Калюла, А.И. Кёстнер, А.З. Фролков, Б.З. Власова, Р.И. Щулутко. – Заявл. 15.11.77, № 2543103/23–05, опубл. в Б.И., 1979, № 26. МКИ С08 220/56.

23. А.с. 697521 (СССР). Способ получения иммобилизованных клеток микроорганизмов /Авт. изобр. А.И. Кёстнер, М.О. Мандель, И.В. Березин, В.И. Яковлева, Н.Н. Зуева, И.А. Хинт, Л.С. Ванаселя. – Заявл. 12.07.77, № 2505482/23–04, опубл. в Б.И., 1979, № 42 МКИ С07 7/02.

24. Гаевая Л.В. Иммобилизация N-дезоксирибозилтрансферазы. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1979, № 465, с. 75–79.

25. Мандель М.О., Кёстнер А.И. Комплексная переработка крахмального сырья с применением нативной иммобилизованной амилады. – Тезисы докладов VII Всес. конф. "Химия и биохимия углеводов", Пущино, 1982, с. 23–24.

26. Кросинг В.А., Талвари А.А., Нахапетян Л.А. Разделение инвертного сиропа с целью получения фруктозы. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 526.

27. Friedenthal M., Siimer E., Köstner A. Rennet action on skim milk. – J. Dairy Sci., 1981, vol. 64, N 2, p. 342–345.

28. Мотина Л.И., Самошина Н.М., Эрин А.Э., Кёстнер А.И., Нахапетян Л.А. Оптимизация условий иммобилизаций кислот протеиназы из Aspergillus arvamori.- Прикл. биохим. и микробиол., 1978, т, 14, № 3, с. 410-413.

29. А.с. 568674 (СССР). Биокаталитический реактор / Авт. изобрет. Л. П-Ф. Роосимельдер, М.О. Мандель, А.И. Кёстнер. - Заявл. 12.11.75, № 2188886/26; Опубл. в Б.И., 1977, № 30, МКИ С12В1/10.

30. А.с. 565934 (СССР). Биокаталитический реактор / Авт. изобрет. Л.П-Ф. Роосимельдер, М.О. Мандель, А.И. Кёстнер, Э.Х. Сиймер, Г.И. Клейнер, Л.М. Елизаровская. - Заявл. 10.09.75 № 2172516/26; Опубл. в Б.И., 1977, № 27, МКИ С 12В 1/10, В 01 J 8/10.

31. А.с. 765277 (СССР). Способ осуществления ферментативных гетерофазных процессов гидролиза казеина и конверсии лактозы /Авт. изобрет. Э.Н. Теаро, Э.Г. Уус, Л.А. Иосуа, А.И. Кёстнер, К.Э. Паппель, К.А. Кивисилла. - Заявл. 12.10,78, № 2668151/04; Опубл. в Б.И., 1980, № 35. МКИ С 07 G 7/02.

32. Кёстнер А.И. Биохимические реакторы. - Труды ВНИИ Прикладной Энзимологии, Вильнюс, 1983, вып. 6, с. 114-131.

33. Иммобилизованные ферменты. - Тезисы докл. I Всесоюз. симп. иммобилизованных ферментов, Таллин, 1974. 131 с.

34. Friedenthal M.K., Visser S. Enzyme adsorption and loss of activity in dilute solution of chymosin and pepsin. Prevention with polyethylene glycol. - Netherlands Milk and Dairy Journal, 1985, vol. 39, p. 63-70.

A. Köstner, K. Pappel

Development of Enzyme Engineering at Tallinn Technical University

Abstract

A review of scientific research work in the Group of Enzyme Engineering at Tallinn Technical University in the field of modern biotechnology in 1970–1985 has been presented. The importance of biocatalysis in pharmaceutical, food and chemical industries, particularly for the production of sugars, proteins and antibiotics has been discussed. A general survey of theoretical studies in the field of kinetics and optimization of biocatalytic processes has been given. Results of experimental work in the production and application of immobilized enzymes, as well as in creating apparatuses for the realization of the processes have been presented. Social and economic efficiency of the application of biocatalytic processes in industry has been pointed out.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 378.662(474.2-25):66(091)+661:001.891(091)

M. Veiderma, H. Veskimäe

TEADUSLIK UURIMISTÖÖ MINERAALVÄETISTE JA -SÖÖTADE PROBLEEMLABORATOORIUMIS

1985. aastal möödus 20 aastat mineraalväetiste ja -söötade probleemlaboratooriumi loomisest. Laboratooriumi ülesanne on uurida Eesti NSV fosforiitide koostist, omadusi ja töötlemise meetodeid mineraalväetisteks ja söödafosfaatideks. Laboratooriumi teaduslikuks juhendajaks määrati dotsent Lihkel Veiderma, kes oli äsja kaitsnud Moskvas Väetiste ja Insektofungitsiidide Teadusliku Uurimise Instituudis eesti fosforiidi uurimist käsitlevat kandidaadiväitekirja, laboratooriumi juhatajaks - noor spetsialist Rein Kuusik. Laboratooriumi algkoosseisus oli vaid viis inimest (praegu 15). Esialgu kuulus laboratoorium anorgaaniliste ainete tehnoloogia (hilisem keemiatööstuse protsesside ja aparaatide) kateedri juurde, 1971. aastast alates aga anorgaanilise keemia kateedri juurde seoses M. Veiderma üleminekuga selle kateedri juhatajaks.

Laboratooriumi loomiseks olid kahesugused eeldused. Ühest küljest rikkalike fosforiidilademete olemasolu Eesti NSV-s, teisest küljest teaduse arengu objektiivsed seaduspärasused ja vastava teaduskaadri olemasolu.

Laboratooriumi loomise ajal oli Eesti NSV-s teada ja geoloogiliselt uuritud kolm suuremat fosforiidimaardlat varudega üle 600 miljoni tonni fosforiidimaaki. Nendest kasutati ainult Maardu maardlat, sedagi vaid madalakvaliteetse fosforiidijahu tootmiseks. Tootmise laiendamisel peeti silmas eeskätt Toolse maardlat, kuid juba

nüüdisaegsete efektiivsete mineraalväetiste saamiseks. See püstitas vajaduse Eesti NSV fosforiitide iseloomustamiseks keemiatööstuse toorainena, nende keemilise töötlemise teaduslik-tehniliste aluste loomiseks. Kui 70-ndate aastate lõpul avastati Rakvere fosforiidimaardla, mille varud ületavad seni Eestis teadaolnud fosforiidivarusid kümnekordselt, siis lisandus varajasemale nüüd juba laia üleliidulist tähtsust omav ülesanne selle suurmaardla fosforiitide ja nende töötlemise tundmaõppimiseks. 1976. aastal koostati Eesti NSV Teaduste Akadeemia fosforiitide komplekssе uurimise programm (1981. aastast vabariiklik teaduslik-tehniline kompleksprogramm) ning laboratooriumi uurimused muutusid selle koostisosaks, hiljem ka mitmete üleliiduliste programmide ja koordinatsiooniplaanide koostisosaks.

Eesti fosforiidi koostise ja omaduste uurimist alustas 1860. aastal Tartu Ülikooli keemiaprofessor C. Schmidt, fosfaatide keemia teoreetilis-eksperimentaalset uurimist Eestis tema õpilane professor G. Tammann, hilisem maailmakuulus füsikokeemik. Fosfaatide uurimise tehnoloogilist suunda arendasid kodanlikul perioodil Tartu Ülikoolis ja Tallinna Tehnikainstituudis J. Kuusk ja J. Kopvillem, pealesõjaaegses nõukogulikus TPI-s E. Rannak, kelle õpilaseks oli ka üks käesoleva artikli autoritest. Paralleelselt arenes Eestis uurimistöö fosfori agrokeemia osas. Siin oli üks väljapaistvamaid esindajaid prof. O. Hallik, kes, nagu ka NSV Liidu Teaduste Akadeemia akadeemik S. Volfkovitš, initsieeris mineraalväetiste ja -sõötade laboratooriumi loomist TPI-s.

Laboratooriumi tegevuse esimesel etapil, aastatel 1965-1970 olid uurimistööd seotud peamiselt Maardu maardla fosforiitidega. Nende tööde põhitulemused olid järgmised:

- eesti fosforiidi koostise, omaduste ja struktuuri uurimise tulemusena töötati välja nende iseloomustus keemiatööstuse toorainena, näidati, et nad oma väiksema reaktsioonivõime ja lahustuvuse tõttu on ebasobivad fosforiidijahu valmistamiseks, kahjulike lisandite väiksema sisalduse poolest aga sobivamad töötlemiseks hapetega, võrreldes NSV Liidu teiste maardlate fosforiitidega (M. Veiderma, E. Aasamäe, H. Veskimäe);

- töötati välja teaduslik-tehnilised alused lihtja topeltsuperfosfaadi saamiseks Maardu ja Toolse maardla fosforiitidest ja näidati, et stabiilse koostisega kvaliteetse flotatsioonikontsentraadi olemasolu korral on need protsessid valmis tööstuslikuks juurutamiseks (M. Veiderma, E. Aasamäe, A. Rebane);

- töötati välja teaduslik-tehnilised alused eesti fosforiidi hüdrotermiliseks töötlemiseks keevkihiahjudes fluorärastatud söödafosfaadi saamise eesmärgil, põhjendati fosforhappe lisandi efektiivsus protsessi läbiviimisel, anti välja lähteandmed tööstusliku katseseadme projekteerimiseks (M. Veiderma, R. Kuusik, H. Veskimäe);

- töötati välja superfosfaadi põlevkivituhaga neutraliseerimise meetod, mis hiljem juurutati Maardu ja Kedainiai keemiatehastes (M. Veiderma, A. Vendelin, R. Kuusik, A. Kuusk).

Sel perioodil publitseeriti esimesed 16 teaduslikku artiklit, vormistati kolm autoritunnistust, valmisid esimesed kandidaadidissertatsioonid (E. Aasamäe, R. Kuusik), viidi läbi üleliiduline teaduslik-tehniline konverents "Oobolusfosforiidid keemiatööstuse toorainena".

Laboratooriumi töö teisel etapil aastatel 1971-1980 uurimistemaatika laienes ja süvenes, haarates rohkem fosfaatide keemia teoreetilisi probleeme, NSV Liidu teiste maardlate fosfaatide töötlemise uurimist, tahketę tootmisjäätkide utiliseerimist. Teadusliku töö suund sai nimetuse "Looduslike fosfaatide mineraalväetisteks ja söödafosfaatideks komplekssе töötlemise teaduslik-tehnilised alused". Laboratoorsetele uurimistöödele lisandusid katsetused tööstuslikes katseseadmetes, toimusid väljatöötatud meetodite esimesed tööstuslikud evitused. Laboratoorium kujunes üheks juhtivatest teaduskeskustest NSV Liidus fosfaatide keemias ja tehnoloogias, omandas olulise koha Eesti NSV teadusasutuste süsteemis. Töödes hakkasid osalema anorgaanilise keemia kateedri õppejõud (M. Põldme, J. Põldme, L. Viisimaa), suuremal määral üliõpilasi.

Selle perioodi uurimistööde põhitulemusteks võib lugeda järgmisi:

- uurimistööde laienemine Toolse, Aseri-Saka ja Rak-

vere maardla fosforiitidele, mis võimaldas välja töötada Eesti NSV erinevate maardlate fosforiitide klassifikatsiooni, nende võrdleva füüsikalis-keemilise ja tehnoloogilise iseloomustuse ja sobivuse kriteeriumid keemiliseks töötlemiseks (siin ja edaspidi peale laboratooriumi teadusliku juhendaja põhitäitjatena E. Aasamäe, H. Veskimäe);

- töötati välja teaduslikud alused eesti fosforiitide töötlemiseks fosforhappeks ja liitväetisteks (ammofoss, nitrofoska), eriti neid lagundades lämmastikhappega, seejuures minimeerides lämmastikoksiidide eraldumist ning eraldades mikrokomponendid - fluori ja lantanoidid (E. Aasamäe, A. Rebane, L. Viisimaa, J. Kudrjavtseva);

- määrati fluorärastatud söödafosfaatide saamise tingimused Koola ja Kovdori maardlate apatiitidest keevkihi aparaadis, viidi läbi katsetused eesti fosforiidi, koola ja kovdori apatiidi fluorärastamiseks tööstuslikul katseseadmel ja anti välja lähteandmed tööstusliku tootmise projekteerimiseks, selgitati võimalusi kovdori apatiidi töötlemise stabiliseerimiseks tööstuslikes tingimustes toruahjudes (R. Kuusik, M. Põldme, K. Tõnsuaadu);

- töötati välja mitmete maardlate (Karatau Tšilisai, Jegorjevski, Toolse) fosforiitide termilise rikastamise sobivuse kriteeriumid, selle mehhanism ja teostamise optimaalsed tingimused, uus termokeemiline meetod karbonaatsete fosforiitide rikastamiseks, selgitati termilise rikastamise mõju järgnevale hapetega lagundamise staadiumile, viidi läbi katsetused tööstuslikel katseseadmetel (R. Kuusik, H. Veskimäe, T. Kaljuvee);

- töötati välja fosfokipsi - mineraalväetiste tootmise mahuka heitme - ja Inderi maardla kipsi termilise lagundamise protsess vääveldioksiidiks ja lubjaks keevkihiahjudes, viidi läbi apatiidist ning fosforiitidest saadud fosfokipsi lagundamise katsetused tööstuslikul katseseadmel, anti välja lähteandmed tööstusliku protsessi projekteerimiseks ja soovitused saadava fosfolubja kasutamiseks (R. Kuusik, A. Kuusk);

- töötati välja meetodid sulapao termokeemiliseks töötlemiseks ja tööstuse tahkete heitmete - fosforiahjude tolmu, fosforväetiste tehaste heitvete neutraliseerimise muda, sulfaattselluloosi tootmise karbonaatse heitme ärakasutamiseks (M. Põldme, T. Kaljuvee, R. Kuusik, L. Viisimaa);

- töötati välja meetod kontsentreeritud fosforkaaliumväetise saamiseks looduslike fosfaatide ja alumosilikaatide sulatamisel (M. Põldme, J. Põldme);

- töötati välja meetodid kondenseeritud fosfaatide lahutamiseks ja kvantitatiivseks määramiseks nende keerukates segudes, kasutades ioonivahetuse, kompleksimoodustamise, õhukese kihi ja paberkromatograafia meetodeid (M. Põldme, J. Põldme);

- täpsustati kaltsium- ja magneesiumhüdrofosfaatide termilise dehüdratatsiooni ja selle saaduste reageerimise tingimusi looduslike fosfaatidega ja nendele kaasnevate mineraalidega (M. Põldme, J. Põldme, K. Tõnsuaadu);

- täpsustati fosforiitide fosfaatse mineraali koostist ja struktuuri ning nende muutumist kuumutamisel (R. Knubovets, M. Põldme);

- töötati välja ja juurutati tootmises superfosfaadi neutraliseerimise kaheastmeline meetod, kasutades teises astmes põlevkivituhka (J. Truusa, R. Kuusik, A. Kuusk).

Sel perioodil tihenesid laboratooriumi sidemed teiste uurimisasutustega ning tehastega. Eesti uute fosforiidimaardlate paremaks tundmaõppimiseks sai laboratoorium süstemaatiliselt Eesti NSV Geoloogia Valitsuselt ja Mäekeemia Teadusliku Uurimise Instituudilt fosforiidikontsentraatide proove. Nende koostise ja töötlemise uurimise tulemused olid omakorda varude kinnitamiseks vajalike komplekssete aruannete koostisosaks. Laboratooriumis saadud väetisproovide agrokeemilist efektiivsust uuriti Eesti Maaviljeluse ja Maaparanduse Instituudis, saadud fosfolubja kasutamist Silikaatbetooni Teadusliku Uurimise ja Projekteerimise Instituudis. Väljatöötatud protsesside katsetused tootmises või töös-

tuslikel katseseadmetel toimusid koos Väetiste ja Insektofungitsiidide Teadusliku Uurimise Instituudiga, Maakeemia Teadusliku Uurimise Instituudiga, tootmiskoondistega "Eesti Fosforiit" ja "Fosfaadid" (Moskva oblastis), Kedainiai Keemiatehasega (Leedu NSV-s). Peale seda, kui Tootmiskoondises "Eesti Fosforiit" evitati kvaliteetse fosforiidi flotatsioonikontsentraadi tootmine, hakati viimast kasutama topeltsuperfosfaadi valmistamiseks mitmes tehases. Arenes koostöö ka NSV Liidu Teaduste Akadeemia Metallurgia Instituudiga, NSV Liidu Teaduste Akadeemia Siberi Osakonnaga, Eesti NSV Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituudiga, Armeenia NSV Teaduste Akadeemia Üldise ja Anorgaanilise Keemia Instituudiga, Tartu Riikliku Ülikooliga, Kiievi Polütehnilise Instituudiga, Permi Polütehnilise Instituudiga, Leningradi Põhikeemiatööstuse Teadusliku Uurimise ja Projekteerimise Instituudiga ning teistega. Kujunes välja koostöö Budapesti ja Helsingi tehnikaülikooliga, Sofia Keemilise Tehnoloogia Instituudiga.

Tootmises evitatud laboratooriumi uurimused on andnud faktilist kokkuhoidu 1,2 miljoni rubla eest aastas, oodatav efekt juurutamiseks valmis olevatest töödest võib selle ületada mitmekordselt. Põhiline rakenduslik panus seisneb meie maa fosfaattooraine baasi ja fosforväetiste ning söödafosfaatide tootmise laiendamises, mis on toitlusprogrammi realiseerimise oluliseks tingimuseks.

Laboratooriumi uurimistöö teemad on lülitatud mitmesugutesse programmidesse ja koordinatsiooniplaanidesse: Eesti NSV majandusliku ja sotsiaalse arengu plaani, Eesti NSV Teaduste Akadeemia tähtsamate uurimistööde plaani, NSV Liidu Teaduste Akadeemia kolme teadusliku nõukogu koordinatsiooniplaanidesse, NSV Liidu Teaduste ja Tehnika Komitee fosfokipsi utiliseerimise teaduslik-tehnilisse programmi NSV Liidu Kõrg- ja Keskeriharduse Ministeeriumi anorgaaniliste ainete keemia ja tehnoloogia koordinatsiooniplaani, Eesti NSV Kõrg- ja Keskeriharduse Ministeeriumi ja NSV Liidu Mineraalväetiste Tootmise Ministeeriumi uurimistööde koostööplaani.

Laboratoorium on Eesti NSV teaduslik-tehnilise kompleksprogrammi "ENSV fosforiidimaardlate ratsionaalne ka-

sutamine" keemilis-tehnoloogilise osa põhitäitjaks, laboratooriumi teaduslik juhendaja aga selle nõukogu esimeheks.

Perioodil 1971-1985 on laboratooriumi fundamentaal- ja rakendusuuringute tulemused publitseeritud 228 teadusliku artiklina, nendest 147 keskväljaannetes ja 28 välismaal, on tehtud rohkesti teaduslikke ettekandeid üleliidulistel ja rahvusvahelistel konverentsidel, sealhulgas USA-s, Prantsusmaal, Marokos, Bulgaarias, Saksa DV-s. Laboratoorium on organiseerinud mitu nõupidamist, seminari ja sümpoosioni, sealhulgas NSV Liidu-Rootsi sümpoosion fosfaattooraine rikastamise alal.

Laboratooriumis läbiviidud uurimistöö baasil on 1971.-1984. a. kaitstud üks doktoridissertatsioon (M. Veiderma) ja kuus kandidaadidissertatsiooni (J. Põldme, H. Veskimäe, J. Truusa, T. Kaljuvee, A. Kuusk, K. Tõnsuaadu). Kvalifitseeritud kaadri täiendamiseks töötab aspirantuur anorgaaniliste ainete tehnoloogia erialal. Laboratooriumi teaduslik juhendaja M. Veiderma valiti 1975. a. Eesti NSV Teaduste Akadeemia kirjavahetajaliikmeks, 1983. aastal akadeemikuks, ta on NSV Liidu Teaduste Akadeemia ja Eesti NSV Teaduste Akadeemia ning NSVL Teaduse ja Tehnika Komitee mitmete nõukogude liige.

Laboratooriumi materiaalse baasi tugevdamisel oli oluliseks sündmuseks laboratooriumihoone valmimine 1981. aastal ja selle järkjärguline sisustamine nüüdisaegse aparatuuriga. Maardu Keemiatehases valmis 1972. a. tööstuslik katseseade fosfaatide termiliseks töötlemiseks, mis on senini olnud laboratooriumile põhiline katsetööde baas. 1984. ja 1985. a. osalesid laboratooriumi töötajad uue unikaalse katseseadme evitamisel fosforiitide termiliseks rikastamiseks tootmiskoondises "Fosfaadid".

Laboratooriumi teadustöö tulemusi on hinnatud kõrgelt. 1975. a. omistati tööle "Ooboluskfosforiitide fosforväetisteks ja söödafosfaatideks töötlemise teaduslik-tehniliste aluste väljatöötamine" Eesti NSV riiklik preemia. Laboratooriumi töötajad on korduvalt saanud preemiaid ja diplomeid D.I. Mendelejevi nimelise Üleliidulise Keemia Seltsi konkurssidel parimatele teaduslik-tehnilistele töödele keemia ja keemilise tehnoloogia alal, seal-

hulgas 1984. a. 1. preemia. Viiel korral on laboratooriumi töö tulemusi märgitud ära NSV Liidu Teaduste Akadeemia aruannetes uurimistöö parimate tulemuste hulgas. Töö eest "Põlevkivituha kasutamine superfosfaadi neutraliseerimiseks" saadi 1978. a. NSV Liidu Rahvamajandussaavutuste Näituse hõbemedal.

M. Veiderma, H. Veskimäe

Research Activity in the Laboratory of Mineral Fertilizers and Feed Supplements

Abstract

A review of the subject matter, the results of research and the staff of the laboratory of mineral fertilizers and feed supplements from the time of its foundation in 1965 to our days is presented.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 628.16 628.349

E. Siirde, R. Munter

UURIMISTÖÖD VEE TÖÖTLEMISE FÜÜSIKALIS-KEEMILISTE MEETODITE ALALT

Keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedri veealased uurimistööd võib jagada kaheks haruks – joogivee ettevalmistamist ja heitvete puhastusmeetodeid käsitlevateks töödeks. Ehkki uuringud neis kahes suunas on kulgenud nii vahelduvalt kui ka paralleelselt, said süstemaatilised veealased tööd kateedris alguse just joogivee ettevalmistamisega üleskerkinud probleemidest.

1960. a. tegi TPI sanitaartehnika kateedri juhataja Leo Tepaks E. Siirdele ettepaneku osavõtuks uurimistööst "Ülemiste järve vee osoneerimise võimaluste uurimine" Eesti NSV Kommunaalmajanduse Ministeeriumiga sõlmitud lepingu alusel. Lepingu sisuliseks täitjaks saigi keemilise tehnoloogia kateeder. Osooni kasutamisega vee ettevalmistamise tehnoloogias olid NSV Liidus seni tegelnud ainult sanitaartehnikud, kes ei omistanud tähelepanu osooni võimalikule keemilisele muutumisele vees. Viimasest seisukohast aga lähtusid kateedri uurijad, asudes määrama osooni lahustuvuse olenevust vee omadustest. Töö tulemusena leitud hinnangud osooni iselagunemise kiiruse kohta publitseeriti [1] ning viiteid nendele kui originaalandmetele on hiljem esinenud mitmes, sealhulgas ka USA-s ja Jaapanis tehtud osoonialases töös veel 1980-ndatel aastatel. Massiülekanne, täpsemalt kemosorptsioon, võeti aluseks ka osooni vette viimise tehnoloogiliste aparaatide arvutusmeetodite väljatöötamisel, mis selles osas samuti tolle aja kohta uudne oli. Oluline osa aparatuuri uurimisest on kokku võetud aspirantide R. Munteri ja H. Looritsa dissertatsioonides (mõlemad 1968. a.).

R. Munteri uurimus käsitles loodusliku vee osoneerimise protsessi ja tema arvutuse aluseid pärivooluga (ülalt - alla) töötavas sõelpõhikolonnis (nn. "laternas"). Nimetatud aparaat osutus väga efektiivseks osooni ja töödeldava vee kontaktaparaadiks, kuna lõi väga soodsad tingimused osooni kiirele massilabikandele: gaasi ja vedeliku intensiivne turbulentsus, pidevalt uuenev kontaktpind, osooni suur neeldumisaste (85-90 %), suhteliselt väike hüdrauliline takistus, lihtne ja töökindel konstruktsioon jne. 70-ndatel aastatel tekkis NSV Liidus huvi selle aparaadi kasutamise vastu heitvete osoneerimisel. Aparaat õigustas end täielikult ka kiirelt kulgevate heitvete osoneerimisprotsesside korral ja on tööstuslikult juurutatud tsüaniide ning fenoole sisaldavate heitvete puhastamisel (Dzeržinsk, Narva).

Häid tulemusi saadi ka H. Looritsa uurimistöös, kus osooni ja vee kontaktaparaadis kasutati turbiinsegurit. Töös esitatud arvutusvalemid olid aluseks tööstusliku mehaanilise seguriga kontaktaparaadi projekteerimisel Üleliidulise Keemiamasinaehituse TU ja Konstrueerimise Instituudi (ЛенНИИХиммаш) Dzeržinski filiaalis.

Kuna suur osa osoonialastest töödest tehti vahetult Tallinna Veepuhastusjaamas, puututi kokku ka teiste Tallinna linna veega varustamise probleemidega ning tekkis kestev koostöö Veepuhastusjaamaga. 1927. a. inglise firma "Paterson ja Co" poolt ehitatud veepuhastusjaam oli kuuekümnendateks aastateks tootmisvõimsuse 27000 m^3 ööpäevas ammendanud, kiirelt kasvava Tallinna veevajadus aga suurenes pidevalt. Puhta vee defitsiidi vähendamiseks kuni uue veepuhastusjaama valmimiseni uuriti operatiivseid võimalusi olemasolevate seadmete toodangu tõstmiseks. Osaledes selles töös rea aastate vältel, töötati E. Siirde initsiatiivil välja ja juurutati mitmed uuendused vee keemilises töötlemises. Nende tulemusena kiirenes puhastusprotsess koagulatsiooni ja selgitite osas, mis muude abinõudega võimaldas tõsta jaama tootlikkuse 1,7-kordseks ilma vee kvaliteedi alanemiseta.

Kõigepealt uuriti Ülemiste järve vee sesoonseid

(olenevalt aastaaegades) nii füüsikalis-keemilisi kui ka organoleptilisi omadusi. Vastavalt vee omaduste muutusele määrati puhastamiseks vajalike kemikaalide doosid ja nende lisamise ajaline järjekord, mis kindlustaks kõige suuremat efekti puhastusprotsessis.

Kuuekümnendate aastate esimesel poolel olid ebasoodsad ilmastikutingimused, mis põhjustasid vees rohket biomassi kasvu. Viimase eraldamine seni kasutatud kemikaalidega ei võimaldanud puhastusseadmeist läbilastava vee kogust hoida samal tasemel, vaid see hakkas langema. Kasvav Tallinn aga vajas üha rohkem vett. Tuli leida täiendavaid võtteid veepuhastustehnoloogias, et säilitada ja suurendada vee toodangut. Väga efektiivseks osutus puhastamisele mineva vee, s.o. toorvee eelnev lupjamine. Koostöös Tallinna Veepuhastusjaama töötajatega selgitati välja vajalik lisatava lubja (lubjapiima) doos ja lisamise koht tehnoloogilises protsessis ehk aeg enne teiste kemikaalide lisamist. Samal ajal viidi läbi laboratoorsed katsed, et hakata ka Tallinna Veepuhastusjaama tehnoloogias kasutama flokulanti - polükrüülamiidi, mis parandab koagulatsiooni vees. Nimetatud kahe uuenduse juurutamine veepuhastustehnoloogiasse tagas Tallinna Veepuhastusjaamas normaalse tööreżiimi ja võimaldas suurendada puhastatud vee tootlikkuse hulka ühelt puhastusseadme pinnaühikult. Nende tehnoloogiliste võtete teaduslik põhjendus on järgmine.

Lubja lisamisel muutub järvevees kaltsiumbikarbonaadi - kaltsiumkarbonaadi ja vaba süsinikdioksiidi tasakaal. Teistkordselt toimub nimetatud süsteemi tasakaalu muutmine koagulandi lisamisel. Polüakrüülamiid kui polüelektrolüüt aitab neutraliseerida koagulatsioonil tekkivate helveste tseetapotentsiaali.

Tallinna Veepuhastusjaama uues osas kasutusele võetud selitid ei taganud esialgu küllaldast toodangut. Selle põhjuseks olid seliti mitmed konstruktiivsed vead. Kateedri liikmed eesotsas L. Pikkoviga uurisid selitisse suubuva vee jaotust ja sellest tingitud hüdrodünaamilist reżiimi. Vee tõusukiiruste täpne mõõtmine erinevatelt kõrgustelt ja kogu seliti ristlõike-

pinna kohta näitas nende jaotuste ebaühtlust. See tingis selitis ebaühtlase filtriva sademe kihi kui ka sademe lokaalse settimise seliti põhja. Hüdrodünaamilise režiimi analüüs kiiruste jaotuse kaudu lubas järeldada, et selitisse siseneva vee kiirust on vaja suurendada. Seda tehtigi tööstavatel selititel ja see andis märkimisväärseid tulemusi - seliti töörežiim ühtlustus ja puhastatud vee toodang suurenes.

Koagulatsioon koos vee järgneva selitamisega hõljuva kihi selitis on üha kasvava vee vajaduse tingimustes ebapiisava tootlikkusega ja tihti ka mitte eriti kõrge puhastusefektiga. Kirjandusallikatest on teada, et paljude tööstusharude (paberi-, naftatööstus jt.) heitvete selitamisel kasutatakse edukalt surveflotatsiooni meetodit, mis seisneb ühe osa puhastatud vee (nn. dispersioonvee) küllastamises õhuga surve all (2 - 5 at) ja tema järgnevas juhtimises koaguleeritud vette läbi drosselseadme. Rõhu järsu alanemise tulemusena eraldub õhk ülekküllastatud lahusest tohutu arvu (10^9 - 10^{10}) väga peente (diameetriga 30 - 50 μm) mullidena, mis floteerivad (tõstavad pinnale) vees olevad hõljuvained. 1971.-1972. a. viidi kateedris läbi vastavad laboratoorsed katsed Ülemiste järve koaguleeritud veega. Selgus, et surveflotatsioonil saadav puhastusefekt sõltus mitmetest faktoritest - hõljuvainete kontsentratsioonist vees, koagulatsiooni kestusest, vee temperatuurist, dispersioonvee ja puhastatava vee suhtest, õhu kulust, drosselseadme konstruktsioonist jm. Katsed näitasid mitmeid surveflotatsiooni eeliseid võrreldes hõljuva kihiga selititega, saadi peaaegu kaks korda suurem vee läbipaistvus ning tööotsükli kestus lühenes 8-9 korda. Katsete tulemused vormistati autoritunnistusena. Töö selle meetodi juurutamisel ja täiustamisel Tallinna Veepuhastusjaamas jätkub ka praegu.

Joogivee ettevalmistuse uurimine pani aluse veepuhastuse tehnoloogia alastele töödele, mis kestavad kateedris käesoleva ajani. Keskkonnakaitse probleemide päevakorda kerkimine seitsmekümnendatel aastatel tingis, et uurimisobjektiks said mitmesuguste tootmiste heitveed, mis vajasid puhastamist nende taaskasutamiseks

või äravooludesse laskmiseks lubatavas sanitaarses seisundis.

Kõrge saasteainete kontsentratsiooniga heitvete kahjutustamisel ei ole ainult osooni kasutamine majanduslikult otstarbekas tema praegu veel suhteliselt kõrge omahinna tõttu. Seepärast kasutatakse kombineeritud puhastustehnoloogiat, kuhu peale osoneerimise kuuluvad veel töötlemine reagentide abil, filtrimine, adsorptsioon, bioloogiline hapendamine, ioonivahetus jt. meetodid.

Loetletud meetoditest on kateedris lähemalt tegeldud heitvete reagent-töötlusega mitmesuguste koagulantide (raud- ja alumiiniumsulfaadid, lubi jt.) abil, filtrimise ja adsorptsiooniga. Selgus, et peale loodusliku vee ettevalmistuse annab lubja kasutamine häid tulemusi ka heitvetes sisalduvate orgaaniliste lisandite osalisel kõrvaldamisel, parandades ühtlasi järgneva osoneerimise tulemusi. Kateedris töötati välja originaalne heitvete puhastamise kombineeritud meetod lubja ja osooni abil, mille kohta saadi ka vastav autoritunnistus.

Kombineeritud tehnoloogia osutus väga efektiivseks ka silikaatbetoontoodete viimistlusliini emulsioonsete värvivete puhastamisel. Läbiviidud laboratoorsete katsete alusel projekteeriti kaheastmeline puhastusskeem: settimine koos järgneva filtrimisega. Heitvees sisalduv tsement eraldati kaheastmelises setitis, tema peenfraktsiooni aga kasutati polüvinüülatsetaat- ja akrüülemulsioonide kinnipüüdmisel kahekihilises filtris (tsement - saepuru). Töö tulemused vormistati samuti autoritunnistusena.

Huvitavaid tulemusi õnnestus saada heitvete filtrimisprotsessi uurimisel, kasutades mitmesuguseid filtrivale pinnale kantud abiaineid (diatomiit, toorsavi, aktiveeritud süsi, sulfisüsi, põletatud savi jt.). Nimetatud materjalide mõne millimeetrilise paksusega kihist heitvee läbisurumisel (näiteks raamfilterpressis) saadi 90 - 99 %-line puhastusaste.

Vee osoneerimise alase uurimistöö jätkamisel kateedris on initsiaatoriks olnud R. Munter. Kuna ka-

teeder oli joogivee osoneerimistöödega saanud üleliiduliselt tuntuks, siis tegid ettepaneku koostööks mitmed üleliidulised uurimisinstituudid. Üleliidulise Piimatööstuse Teadusliku Uurimise Instituudi tellimusel lahendati piima aurutusaparaatide sekundaarauru kondensaadi korduvkasutuse probleem. Nimetatud kondensaat kujutab endast praktiliselt soolade vaba vett, mida parast väikese koguse orgaaniliste ainete (arvestatuna piimale 1 - 2 ml/l kohta) kõrvaldamist sobib kasutada katla toiteveena. Töötati välja kaks erinevat tehnoloogilist varianti: osoneerimine ja filtrimine abiainetega. Neist viimase kohta vormistati autoritunnistus.

Käesoleval ajal on kateedri vee uurimisgrupi peatähelepanu pööratud heitvete osoneerimise protsessi mehhanismile, reaktsioonikineetikale ja kontaktaparaatide arvutamise küsimustele. Üheks paljuvaieldavaks küsimuseks on optimaalne pH osoneerimisprotsessi läbiviimisel. On teada, et pH tõusuga kasvab nii orgaanilise aine ja osooni vahelise reaktsiooni kiirus kui ka osooni iselagunemise kiirus. Samal ajal on selgunud, et orgaanilisi aineid on peale molekulaarse osooni võimelised oksüdeerima ka tema laguproduktid (OH-radikaalid). Viimased aga passiveeruvad kergesti CO_3^{2-}, HCO_3^- ja NH_3 toimel kõrge pH ($\geqslant 10$) korral. See kõik püstitab keskkonna pH optimeerimise vajaduse osoneerimisprotsessi käigus. Uurimisobjektiks on alates 1980. aastast olnud aniliinvärvitööstuse heitveed, mis sisaldavad mitmeid toksilisi bioloogiliselt mittelagundatavaid orgaanilisi lämmastikühendeid. Osooni abil on õnnestunud nimetatud ühendeid lõhustada sel määral, et on saanud võimalikuks nende järgnev bioloogiline hapendamine. Väga efektiivseks on osutunud osoon ka bioloogiliselt puhastatud heitvee järelpuhastamisel, värvuse ja orgaanilis-te ainete jääksisalduse viimisel vastavusse sanitaarnormidega.

Kateeder on oma uurimistöö tulemusi regulaarselt tutvustanud kõigil üleliidulistel osooni konverentsidel ja seminaridel alates 1971. aastast. On tekkinud kontaktid ja koostöö mitmete NSV Liidu juhtivate uurimisinstituutidega ja ettevõtetega Moskvas, Kiievis, Gor-

kis, Dzeržinskis, Bereznikis, Permis, Rubežnojes jt. linnades. On tulnud anda palju konsultatsioone väga erinevates vee osoneerimist puudutavates küsimustes. Kokkuvõte osooni kui efektiivse veepuhastusreagendi kasutamisest ilmus trükist 1984. a. [2]. Üleliidulise koostöö kõrval jätkab kateeder sihikindlalt tööd osooni juurutamiseks ka meie vabariigis (Tallinna Veepuhastusjaam, Kehtna Pärmitehas jt.).

Tunnustuseks kateedri senisele sellealasele tööle võib pidada 19.-21. nov. 1985. a. Tallinnas toimunud VII üleliidulist vee kvaliteedi kontrolli, reguleerimise ja osooni sümpoosioni, mille neljanda, osooni sektsiooni tööd korraldas keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateeder.

Kirjandus

1. Раукас М.М., Сийрде Э.К., Кюлм С.Р. Скорость разложения озона в различных водах. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Серия А, 1962, № 198, с. 219 – 233.

2. Siirde, E., Munter, R. Osooni kasutamine veepuhastustehnoloogias. Tln., Valgus, 1984.

E. Siirde, R. Munter

On the Investigations of Physico-Chemical Methods of Water Treatment

Abstract

The history of the studies of water treatment processes at the Department of Chemical Engineering in Tallinn Technical University can be broken down into two periods.

In 1960 investigations of drinking water purification processes were started and they have been carried on up to the present time. The main object of these studies was to improve the efficiency of classical operations, such as filtration, coagulation and ozonation used in drinking water purification technology. Constructions of high efficiency apparatus for ozone treatment of water were developed too.

Beginning from seventies the main attention has been paid to the problems of waste water purification by ozone. The reaction mechanisms of ozone with organic contaminants, ozone dosage, the influence of acidity and some other operational parameters on the efficiency of waste-water purification have been studied.

Several new types of contact-apparatus for waste water treatment with ozone have been proposed.

Nr. 613

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

UDK 691.11+678.632'0'21'

T. Kaps, M. Riistop

PEHMELEHTPUIDU TERMOKEEMILINE MODIFITSEERIMINE ALKÜÜLRESORTSIINVAIKUDEGA

Pehmelehtpuidu kasutamine tarbepuiduna on kaasajal üks puidutööstuse olulisemaid probleeme, kuna see aitaks kokku hoida kvaliteetsemaid, kuid ka defitsiitsemaid puiduliike. Üheks võimaluseks parandada pehmelehtpuidu omadusi vajaliku määrani on tema modifitseerimine, milleks on sobivad ka alküülresortsiinvaigud. Alates 1969. aastast on vastavasisulisi töid tehtud ka TPI-s.

Põlevkivikeemia ja -sünteesi probleemlaboratooriumi uurimuste tulemusena loodi immutussegu DFK-12, mida kasutatakse kasepuidu modifitseerimisel suusakandi jaoks. Seetõttu kadus vajadus importida kallist hikkoripuitu. Suusakandi valmistamiseks immutatakse kasepuitu vaakumsurve meetodil, millele järgneb toorikute kuivatamine. Seejärel toimub suusatalla ploki liimimine karbamiidformaldehüüdliimiga temperatuuril 110 °C. Üheaegselt liimimisega toimub ka vaigu kõvenemine puidus. Plokk koosneb viiest lauast, modifitseeritud puidust on mõlemad väliskihid. Ploki saagimisel õhukesteks suusatalla toorikuteks jääb modifitseeritud puit talla servadesse. Vastav tehnoloogia juurutati esmalt Puidutöötlemiskombinaadis "Viisnurk", hiljem aga ka "Dünamo" Tallinna Suusavabrikus ja Sortavala Mööbli- ja Suusakombinaadis. Viimastes kasutatakse seda tänini. PTK "Viisnurk" kasutab modifitseeritud puidust kanti ka eksportsuuskade jaoks.

Immutussegul DFK-12 on ka mõned tehnoloogilised puudused. Segu koostises olev ebastabiilne dimetüloolkarbamiid eeldab sideaine sünteesi vahetult puidutöötlemisettevõttes. Samuti on raskusi immutusprotsessi sanitaarsete

tingimustega. Seetõttu uuriti TPI-s võimalusi uute immutussegude kasutuselevõtuks. Peale puidutöötlemise kateedri loomist 1979. a. on töödega liitunud ka kateedri õppejõud ja teadustöötajad. Lisaks kasele on tegeldud ka teiste pehmelehtpuidu liikidega. Eesti NSV Kommunaalmajanduse Ministeeriumi tellimusel uuriti haavapuidu sobivust ehitusdetailide valmistamiseks. Töö tulemusena valmis immutussegu DFK-16H, mille kasutamisel haavapuidu biokindlus saavutab männi maltspuidu taseme, mõningad mehhaanilise tugevuse näitajad (näiteks surve pikikiudu) aga isegi ületavad selle [1]. Kahjuks saab haavatüvest immutuseks sobivaid toorikuid sedavõrd vähe, et modifitseeritud haavapuidu hind kujuneb okaspuidu saematerjaliga võrreldes ebasoodsaks. Probleemiks jääb ka haavapuidule iseloomulik immutuse ebaühtlus.

Praegu kasutab PTK "Viisnurk" suusakandi materjali valmistamiseks TPI-s loodud uut immutussegu DFK-20. Selle vaigu abil modifitseeritud kasepuidu füüsikalis-mehhaanilised omadused on DFK-12 baasil modifitseeritud kasepuidule lähedased või paremad [2], paranenud on tootmise sanitaarsed tingimused. Immutussegu komponente valmistab Rapla KEK, sest komponendid on keemiliselt stabiilsed ning transpordil ja säilitamisel probleeme pole.

Samal ajal on põhjalikumalt võetud uurimise alla termokeemiliselt modifitseeritud kasepuidu füüsikalis-mehhaanilised omadused, eriti kulumiskindluse määramine [3].

Kuivainesisaldus immutussegus DFK-20 on muudetav laiades piirides, sellega seoses muutub ka modifitseeritud puidu vaigusisaldus üsna suures ulatuses. Praegu tehtavate uurimuste eesmärgiks on määrata suusakandi materjali optimaalne vaigusisaldus. Tööde esimeses etapis uuriti seost vaigusisalduse ja põhiliste tugevusnäitajate vahel.

Kasepuidu modifitseerimine katseteks toimus järgmiselt:

- tükeldamine katsekehadeks;
- kuivatamine püsiva massini;
- algmassi ja algmõõtmete määramine;
- vaakumeerimine (jääkrõhk 12,5 kPa) - 30 min.;

- immutamine ülerõhul 0,2 MPa - 1 tund;
- kuivatamine t^{o} = 40 °C - 24 tundi;

t^{o} = 65 °C - 24 tundi;

- vaigu kõvendamine puidus t^{o} = 120 °C - 2 tundi.

Modifitseerimisel puitu jäänud vaigukogust on sobiv iseloomustada täiteastme s kaudu:

$$s = \frac{m - m_o}{m_o} \cdot 100, \%,$$

kus m on katsekaha mass peale immutust ja m_o - sama enne immutust.

Artiklis esitatud mehhaanilise tugevuse näitajad leiti järgmiselt: tugevuspiir survel pikikiudu ja staatilisel paindel ning löögisitkus määrati Üleliidulises Ehituskonstruktsioonide Instituudis väljatöötatud metoodika alusel [4].

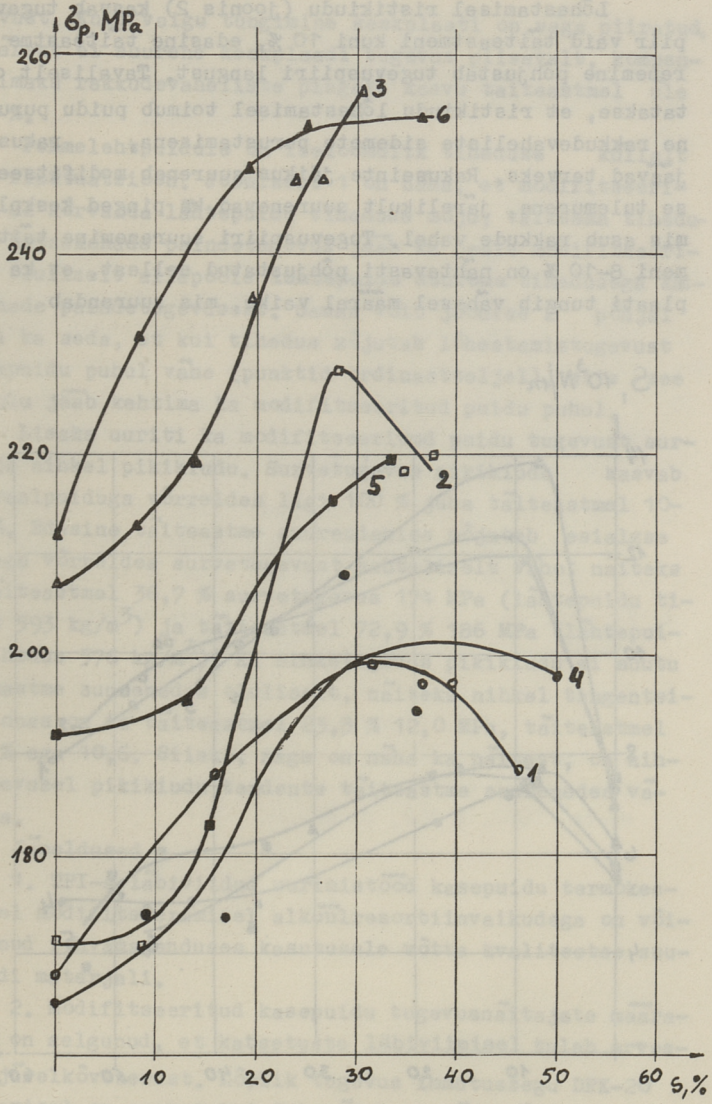
Tugevuspiir nihkel pikikiudu ja lõhestamisel ristikiudu leiti standardiga määratud viisil. Surve- ja nihkekatse tehti pressil P-5 kiirusega 2 mm/min., painde- ja lõhestamiskatse pressil P-05 sama kiirusega. Löögisitkus määrati pendlil БКМ-5, mille potentsiaalse energia varu oli 15 J.

Üheks probleemiks, mida tuleb termokeemilisel puidu modifitseerimisel arvestada, on puidu koostisosade võimalik inhibeeriv mõju vaigu polükondensatsioonile. Praktikas avaldub see nn. järelkõvenemisena. Immutatud puidu kuivatamisel eraldub temast põhiosa immutussegus olnud lahustist, kõvendamisel aga toimub vaigu polükondensatsioon. Seniste arusaamade kohaselt lõpeb polümeeri moodustumine koos kõvendamise lõppemisega; vähemalt võimaldab sellist järeldust teha katse, kus mõõdeti kõvendatud immutussegu mõju tselluloosist katsekeha tugevusomadustele. Immutusseguga DFK-20 modifitseeritud kasepuidu tugevusnäitajate põhjalikumal uurimisel selgus aga, et kohe peale kõvenemist on tugevus väiksem sellest, mille katsekehad saavutavad peale mõningast seismist toatemperatuuril. Näiteks oli tugevuspiir survel pikikiudu kohe peale kõvendamist 159 MPa, 48 päeva pärast aga 172 MPa

(täiteaste vastavalt 23,4 ja 24,7 %, lähtepuidu tihedus mõlemal juhul 683 kg/m^3). Kõige suurem oli järelkõvenemise mõju tugevuspiirile nihkel pikikiudu. Kohe peale kõvenemist oli tugevuspiir keskmiselt 70 % naturaalkase tugevuspiirist, 48 päeva pärast aga 110 %. Seejuures ei sõltunud nihketegevus kuigi oluliselt täiteastmest. Ka löögisitkus ja tugevuspiir staatilisel paindel suurenesid järelkõvenemise mõjul.

Suuskade tootmisel ja ilmselt ka paljudel muudel juhtudel on järelkõvenemine pigem soovitav kui ebasoovitav nähtus. Tänu järelkõvenemisele saab kõik suuskade valmistamisega seotud mehhaanilise töötlemise operatsioonid läbi viia plastilisema ja pehmema modifitseeritud puiduga, eriti kasulik on see instrumendi kulumise seisukohalt. Selleks ajaks, kui suusk jõuab tarbijani, on ta oma lõplikud omadused juba saavutanud.

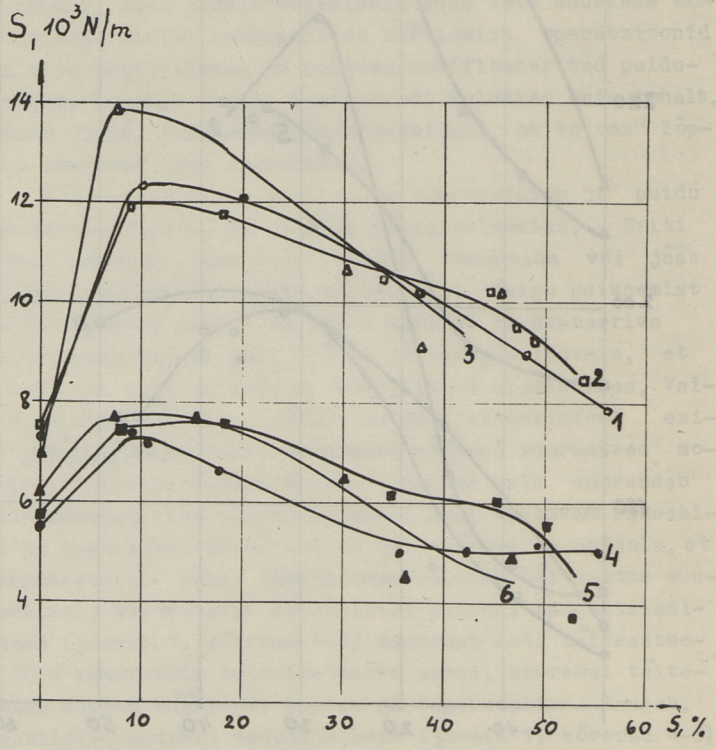
Küsimus sellest, milline on immutusvaigu ja puidu vastastikune toime, on ja jääb põhiprobleemiks. Eriti oluline on teada, kas vaik tungib rakuseina või jääb ainult rakkudevahelistesse tühimikesse. Vaigu paiknemist modifitseeritud puidus on TPI-s uuritud ka skaneeriva elektronmikroskoobi abil [5] ja jõutud järeldusele, et vaik esineb puidu kõigis anatoomilistes elementides. Vaigu tungimist rakuseina näitab ka modifitseerimisel esinev **jääkpundumine**, s.t. katsekeha mõõtmed suurenevad modifitseerimisel. Rakuseintesse tunginud vaik suurendab nende mehhaanilist tugevust, samal ajal muutuvad rakuseinad ka hapramaks. Seepärast on ootuspärane ka asjaolu, et modifitseeritud puidu **löögisitkus** väheneb täiteastme suurenemisel. Tugevuspiir staatilisel paindel tangentsiaalpinnas (joonis 1, kõverad 1-3) suureneb kuni täiteastmeni 30 % rakuseinte tugevuse kasvu arvel, suuremal täiteastmel muutub määravaks haprus ja tugevuspiir langeb. Staatilisel paindel radiaalpinnas (joonis 1, kõverad 4-6) kasvab tugevuspiir täiteastmeni 40 %, edasine tugevuspiiri langus on jälgitav vaid väiksema algtihedusega katsekehade puhul.



Joonis 1. Tugevuspiir staatilisel paindel:

o, □ ja △ – tangentsiaalpind, kõverad 1–3;
●, ■ ja ▲ – radiaalpind, kõverad 4–6;
1 ja 4, o ja ● – lähtepuidu tihedus 530–570 kg/m^3;
2 ja 5, □ ja ■ – lähtepuidu tihedus 571–600 kg/m^3;
3 ja 6, △ ja ▲ – lähtepuidu tihedus 630–670 kg/m^3

Lõhestamisel ristikiudu (joonis 2) kasvab tugevuspiir vaid täiteastmeni kuni 10 %, edasine täiteastme suurenemine põhjustab tugevuspiiri langust. Tavaliselt oletatakse, et ristikiudu lõhestamisel toimub puidu purunemine rakkudevaheliste sidemete purustamisena, rakuseinad jäävad terveks. Rakuseinte jäikus suureneb modifitseerimise tulemusena, järelikult suurenevad ka pinged keskplaadis, mis asub rakkude vahel. Tugevuspiiri suurenemine täiteastmeni 8–10 % on nähtavasti põhjustatud sellest, et ka keskplaati tungib vähesel määral vaiku, mis suurendab tema



Joonis 2. Tugevuspiir lõhestamisel ristikiudu:
○, □ ja △ – tangentsiaalpind, kõverad 1–3;
●, ■ ja ▲ – radiaalpind, kõverad 4–6;
1 ja 4, ○ ja ● – lähtepuidu tihedus 500–530 kg/m³;
2 ja 5, □ ja ■ – lähtepuidu tihedus 531–560 kg/m³;
3 ja 6, △ ja ▲ – lähtepuidu tihedus 561–590 kg/m³

tugevust. Kuid vaigu tungimine keskplaati on väga piiratud, seepärast ei suurene keskplaadi tugevus piisavalt, kompenseerimaks rakkudevaheliste pingete kasvu täiteastmel üle 8–10 %.

Pehmelehtpuidule on iseloomulik tiheduse küllalt suur fluktuatsioon. Jooniselt 1 on näha, et modifitseerimine ei kõrvalda lähtepuidu tiheduse mõju, väiksema tihedusega katsekehade paindetugevus jääb ka peale modifitseerimist oluliselt allapoole lähtepuidu suurema tihedusega katsekehade paindetugevusest. Samas võib joonise 2 põhjal öelda ka seda, et kui tihedus mõjutab lõhestamistugevust lähtepuidu puhul vähe (punktid ordinaatteljel), siis see asjaolu jääb kehtima ka modifitseeritud puidu puhul.

Lisaks uuriti ka modifitseeritud puidu tugevust survel ja nihkel pikikiudu. Survetugevus pikikiudu kasvab naturaalpuiduga võrreldes ligi 100 % juba täiteastmel 10–15 %. Edasine täiteastme suurendamine mõjutab esialgse hüppega võrreldes survetugevust suhteliselt vähe; näiteks on täiteastmel 36,7 % survetugevus 174 MPa (lähtepuidu tihedus 593 kg/m^3) ja täiteastmel 72,9 % 186 MPa (lähtepuidu tihedus 576 kg/m^3). Ka nihketugevus pikikiudu ei muutu täiteastme suurenedes oluliselt, näiteks nihkel tangentsiaalpinnas on ta täiteastmel 23,3 % 12,0 MPa, täiteastmel 37,0 % aga 10,6. Siiski, nagu on näha ka näitest, on nihketugevusel pikikiudu tendents täiteastme suurenedes väheneda.

Järeldused

1. TPI-s läbiviidud uurimistööd kasepuidu termokeemilisel modifitseerimisel alküülresortiinvaikudega on võimaldanud rahvamajanduses kasutusele võtta kvaliteetse suusakandi materjali.

2. Modifitseeritud kasepuidu tugevusnäitajate määramisel on selgunud, et katsetuste läbiviimisel tuleb arvestada järelkõvenemist. Lõplik tugevus immutussegu DFK-20 kasutamisel on saavutatud 2–4 nädalase järelkõvenemisega.

3. Eesmärk viia puitu võimalikult palju immutusvaiku ei ole alati põhjendatud. Optimaalne vaigusisaldus sõltub sellest, millised näitajad on materjali tulevasel kasutusalal määravad.

4. Lähtepuidu tihedus mõjutab oluliselt modifitseeritud puidu tugevusnäitajaid, välja arvatud juhul, kus ka naturaalpuidu vastav tugevusnäitaja sõltub tihedusest vähe.

Kirjandus

1. Капс Т.К., Рийстоп М.А., Яэтма Р.Э. Влияние хлористого хрома на скорость отверждения смолы ДФК-16 в древесине. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 513, с. 87–90.

2. Рийстоп М.А., Капс Т.К. О механической прочности модифицированной смолами ДФК древесины. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 53–59.

3. Рийстоп М.А. О методике определения истираемости модифицированной древесины шлифовальной шкуркой. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 586, с. 79–84.

4. Методы физико-механических испытаний модифицированной древесины. М., Стройиздат, 1973. 47 с.

5. Таннер Ю.А., Никитченко Л.А., Каллавус У.Л. Строение модифицированной смолы ДФК древесины и особенности разрушения ее в результате механического воздействия. – Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 555, с. 53–59.

T. Kaps, M. Riistop

Thermo-Chemical Modifying of Softwood with Alkyl Resorcinol Resins

Abstract

Scarce supplies of hardwood in industry leads to the use of modified wood. Since 1969 the modifying of softwood with alkyl resorcinol resins has been studied at Tallinn Technical University. Resins DFK-12 and DFK-20 are now in use for modifying the birch wood for ski cant, the modified birch replaces the hickory wood. Resin DFK-16N is used for modifying the aspen wood, but in the case of aspen there are some zones to which the penetration of resin is unsufficient.

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 613

Развитие высшего технического образования
и технической мысли в Эстонии

Составитель Л. П и к к о в

На эстонском языке

Tehnilised toimetajad M. Võsu, H. Allik
Kinnitanud TPI Toimetiste kolleegium 6. 03. 86
Trükkida antud 29. 04. 86
MB-05017
Formaat 60x90/16
Trükipg. 8,0 + 0,5 (lisa)
Arvestuspg. 6,87
Trükiarv 400
Tellimuse nr. 335
Hind rbl. 1.-
Tallinna Polütehniline Instituut, 200108 Tallinn,
Ehitajate tee 5
TPI rotaprint, 200006 Tallinn, Koskla 2/9

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU
1 0200 00085989 6

Hind rbl. 1.-