

ДЕНІСЮК Р.О.

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ



Р.О. Денисюк

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

ДЗЗ

УДК 66 : 546 : 547 (075.8)

*Рекомендовано до друку вченою радою Житомирського державного
університету імені Івана Франка
(протокол № 4 від 31.10.2017 р.)*

Рецензенти:

В. М. Томашик – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

О. С. Заблоцька – доктор педагогічних наук, професор кафедри хімії Житомирського національного агроекологічного університету.

Денисюк Р. О.

ДЗЗ Хімічна технологія: Підручник. / Р. О. Денисюк – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2017. – 350 с.

В підручнику висвітлюються загальні питання та закономірності хімічної технології, дається коротка історія хімічної промисловості та сучасний стан в Україні, розглядаються апарати хімічної промисловості та принципи їх роботи, описуються основні способи обробки і переробки сировини для хімічних виробництв простих, неорганічних та органічних речовин.

Для викладачів вищих та професійно-технічних навчальних закладів, студентів природничих і хімічних спеціальностей, вчителів шкіл та широкого кола читачів.

УДК 66 : 546 : 547 (075.8)

© □ Денисюк Р.О., 2017

ЗМІСТ

	Стор.
Вступ	7
Розділ 1 Загальні питання хімічної технології	8
§ 1.1. Значення хімічної технології	8
§ 1.2. Хімічний комплекс України	12
§ 1.3. Сучасний стан хімічного промисловості	17
§ 1.4. Закономірності хіміко-технологічних процесів	18
§ 1.5. Класифікація хіміко-технологічних процесів	19
§ 1.6. Рівновага в технологічних процесах	21
§ 1.7. Теплообмін та масопередача	24
§ 1.8. Очистка газових викидів	27
Розділ 2 Організація процесів при підготовці сировини	33
§ 2.1. Добування і підготовка сировини до переробки	34
§ 2.2. Способи збагачення твердих матеріалів	35
§ 2.3. Вода в хімічній промисловості	40
§ 2.4. Характеристика природних вод	41
§ 2.5. Підготовка технологічної води	4
§ 2.6. Поняття про ГДК води	50
Розділ 3 Виробництво сульфатної кислоти	52
§ 3.1. Методи виробництва сульфатної кислоти	52
§ 3.2. Отримання пічного газу	53
§ 3.3. Виробництво сульфур (VI) оксиду	60
§ 3.4. Поглинання сульфур триоксиду	63
§ 3.5. Нітрозний спосіб виробництва сульфатної кислоти	65
Розділ 4 Виробництво амоніаку	69
§ 4.1. Зв'язаний азот і амоніак	69
§ 4.2. Методи зв'язування атмосферного азоту	70
§ 4.3. Отримання азоту і кисню розділенням повітря	71
§ 4.4. Фізико-хімічні основи процесу синтезу амоніаку	73
§ 4.5. Каталітичні отрути	75
§ 4.6. Способи виробництва синтетичного амоніаку	77
Розділ 5 Виробництво нітратної кислоти	83
§ 5.1. Контактне окиснення амоніаку	85
§ 5.2. Окиснення нітроген (II) оксиду до діоксиду	88

§ 5.3.	Виробництво розведеної нітратної кислоти	90
§ 5.4.	Виробництво концентрованої нітратної кислоти	93
Розділ 6	Виробництво мінеральних добрив	97
§ 6.1.	Фосфатні добрива	98
§ 6.2.	Виробництво фосфатної кислоти	105
§ 6.3.	Технологія виробництва калійних добрив	108
§ 6.4.	Азотні добрива	112
Розділ 7	Силікатні вироби	117
§ 7.1.	Виробництва кераміки	118
§ 7.2.	В'язучі матеріали	126
§ 7.3.	Виробництво скла	133
Розділ 8	Содове виробництво	142
§ 8.1.	Виробництво кальцинованої соди	142
§ 8.2.	Виробництво каустичної соди хімічними методами	147
§ 8.3.	Електрохімічні процеси	148
§ 8.4.	Виробництво хлору	150
§ 8.5.	Виробництво хлоридної кислоти	154
§ 8.6.	Виробництво хлорного вапна	157
Розділ 9	Металургія	159
§ 9.1.	Способи відновлення металів	160
§ 9.2.	Металургія чорних металів	161
§ 9.3.	Підготовка сировина для виробництва чавуну	165
§ 9.4.	Процес доменної плавки	168
§ 9.5.	Види і склад чавунів	174
§ 9.6.	Виробництво сталі	175
Розділ 10	Кольорова металургія	184
§ 10.1.	Виробництво алюмінію	184
§ 10.2.	Виробництво міді	189
§ 10.3.	Виробництво титану	194
§ 10.4.	Отримання титан діоксиду	203
§ 10.5.	Виробництво свинцю	205
§ 10.6.	Виробництво олова	210
§ 10.7.	Виробництво магнію	211
§ 10.8.	Отримання цинку	214

Розділ 11	Хімічна переробка палива	219
§ 11.1.	Виробництво водню	220
§ 11.2.	Технології хімічної переробки твердого палива	224
§ 11.3.	Коксування кам'яного вугілля	227
§ 11.4.	Гідрогенізація вугілля	232
§ 11.5.	Газифікація твердого палива	235
§ 11.6.	Нафта та продукти її переробки	239
§ 11.7.	Крекінг вуглеводнів	244
§ 11.8.	Очищення нафтопродуктів	247
Розділ 12	Основний органічний синтез	250
§ 12.1.	Отримання метанолу	250
§ 12.2.	Способи виробництва етанолу	253
§ 12.3.	Виробництво бутадієну	260
§ 12.4.	Виробництво ацетилену	264
§ 12.5.	Отримання деяких органічних речовин	268
Розділ 13	Високомолекулярні сполуки	275
§ 13.1.	Методи виробництва полімерних матеріалів	277
§ 13.2.	Пластмаси	282
§ 13.3.	Поліконденсаційні смоли	289
§ 13.4.	Виробництво целюлози та її використання	296
Розділ 14	Хімічні волокна	302
§ 14.1.	Штучні волокна	303
§ 14.2.	Синтетичні волокна	307
Розділ 15	Каучуки та гума	312
§ 15.1.	Властивості природного та синтетичного каучуків	312
§ 15.2.	Виробництво синтетичних каучуків	313
§ 15.3.	Виробництво гуми	318
Розділ 16	Основи біотехнології	326
§ 16.1.	Добування металів за допомогою біотехнологій	327
§ 16.2.	Біотехнологія виробництва розчинників	328
§ 16.3.	Виробництво органічних кислот	329
Список літератури	333
Предметний покажчик	338

ВСТУП

Сучасний розвиток хімічної промисловості ставить серйозні вимоги до якості отриманої продукції, її рентабельності та потужностей виробництва. Перехід до новітніх технологій не означає зупинку хімічних виробництва, а навпаки, вимагає розвиток і удосконалення існуючих процесів та систем. Для розбудови сучасної України з високими показниками виробництв, що сприяє економічному зростанню та світового рівня країни, необхідно впроваджувати в хімічну промисловість сучасні досягнення науки і техніки, що неможливо без вивчення загальних закономірностей хімічних виробництв різних галузей промисловості.

Постійно відбувається збільшення кількості хімічних виробництв та матеріалів, які випускає промисловість, в той же час працівники на цих виробництвах повинні мати достатній запас хімічних та технологічних знань, володіти основними поняттями та розуміти процеси, що відбуваються на тому чи іншому хімічному виробництві. Вдосконалення способів обробки, переробки сировини, використання комплексного підходу до використання сировини та створення оптимальних умов для хімічного перетворення речовин є невідомою частиною розвитку сучасних підприємств. В той же час з метою оптимізації та інтенсифікації отримання готової продукції необхідно використовувати обладнання, установки та апарати, які виготовлені з сучасних матеріалів, витримують відповідні умови синтезів, враховують особливості того чи іншого виробництва. Важливою складовою будь-якого виробництва є кадровий потенціал, без якого неможлива оптимізація та стабільна робота промислового об'єкту, тому для хіміків і технологів, що працюють на підприємствах є обов'язковим знання хіміко-технологічних закономірностей, хімізму процесів і принципів роботи апаратів.

Метою написання підручника є забезпечення хіміко-технологічної підготовки висококваліфікованих спеціалістів, формування базових знань і понять з хімічної технології, вивчення найважливіших хімічних виробництв та хімічних процесів, які використовуються в різних галузях промисловості

Розділ 1. Загальні питання хімічної технології

§ 1.1. Значення хімічної технології

Вивчення хімічної технології у вищій школі починається після засвоєння основних принципів хімічних процесів та особливостей взаємодій основних класів органічних та неорганічних сполук. Таким чином для розуміння технологічних аспектів виробництв необхідно мати знання з загальної, неорганічної, фізичної та колоїдної, аналітичної та органічної хімії. Хімічна технологія є містком між теоретичними і практичними частинами кожної з хімії та практичним використанням у промислових масштабах, хімічних та фізичних закономірностей взаємодії речовин, переробки, очистки та перетворення у продукти споживання. Предмет хімічна технологія дає базові поняття з хімічної технологій, вивчає основні хімічні процеси, найважливіші хімічні виробництва.

Основними завданнями предмету хімічна технологія є: сформулювати систему базових хімічно-технологічних знань; розуміння значення хімічної технології в суспільстві; освоїти хіміко-технологічні процеси при переробці, підготовці сировини; знати заходи хімічних виробництв з охорони оточуючого середовища.

Значення хімічної промисловості для людства полягає в тому, що всі її продукти завжди оточують кожного з нас в прямому або опосередкованому вигляді. Продукти хімічної промисловості можуть давати безпосередньо споживчі матеріали, або бути сировиною для них, або використовуються у якості полегшення пристосування людства до навколишнього середовища. Так переробка палива (викопного) дає кокс, переробне паливо, мастильні матеріали, органічні речовини; кокс є основним компонентом в металургії і, відповідно, машинобудуванні; на основі органічних речовин виготовляються лаки, фарби, ліки, спирти, вибухівки; смоли використовуються для отримання пластмас, виготовляються синтетичні волокна, каучук, гума; з води і повітря отримують амоніак, нітратну кислоту, з яких виробляють добрива, синтетичні речовини і матеріали; сульфатну кислоту добувають з піриту, яка використовується при добуванні добрив (суперфосфати), виробництві кольорових металів, в шкіряній, харчовій, текстильній промисловості, а також для виготовлення свинцевих акумуляторів; переробка деревини дає шовк, папір, пластмаси, активоване вугілля, порох, оцтову кислоту, спирти, ацетон, каніфоль.

Таким чином неможна недооцінювати значення хімічної промисловості в житті як кожного з нас, так і в глобальних масштабах.

Хімічна технологія має тісний зв'язок з іншими науками:

- фізика (визначає температуру, тиск, тертя, потоки, процеси конденсації та випаровування);
- машинобудування (здійснюється розробка приладів для різних продуктів в залежності від умов проведення процесів та властивостей отриманих продуктів);
- сільське господарство (використання та виробництво добрив, їх вплив на рослини і тварин);
- охорона навколишнього середовища – екологія;
- ботаніка, зоологія, фізіологія;
- економіка (енергозатрати, матеріальний баланс, рентабельність);
- теплотехніка;
- електротехніка.

Поняття *технологія*, можна розглядати, як науково обґрунтовані, впровадженні у виробництво методи і способи обробки і переробки сировини в кінцеві продукти за допомогою відповідної техніки. *Хімічна технологія* – переробка сировини із змінною хімічного складу та властивостей сировини. Особлива увага приділяється економічній діяльності того чи іншого методу, а також проведення механізації та автоматизації технологічних процесів.

Промисловість – складний комплекс окремих великих спеціалізованих галузей. *Галузь* – сукупність підприємств, науково-дослідних, проектно-конструкторських організацій, які розробляють і виготовляють подібну за своїми основними властивостями і призначенням продукцію, використовуючи спеціалізоване обладнання і належну технологію. Часто поняття промисловість та галузь збігаються і ототожнюються через наявність великих галузей, які і становлять певну промисловість.

Хімічна промисловість за економічною діяльністю поділяється на:

- *галузі, що виробляють засоби виробництва*, що включає отримання різноманітного обладнання, механізмів, устаткування, попередню обробку і концентрування сировини, паливно-мастильних матеріалів, транспорт та інші компоненти, які необхідні для виготовлення продукції, яка реалізується кожному споживачу;

- *галузі, які виготовляють предмети споживання*.

Всі галузі поділяються за ознакою до предметів праці (сировини) на: *ті, що добувають сировину*, це переважно гірничо-збагачувальні підприємства, які використовують земні надра, воду, повітря, та *ті, що обробляють сировину*, в результаті чого отримують готові продукти або напівфабрикати. Хімічна промисловість ділиться на *дві основні групи*: промисловість неорганічних речовин та промисловість органічних речовин.

Хімічна промисловість поділяється на промислові комплекси:

1. гірничо-хімічна промисловість (добування, підготовка до переробки сировини);
2. основна хімічна промисловість:
 - виробництво мінеральних добрив (тукова промисловість),
 - сірчаноокислотна промисловість,
 - хлорна промисловість (хлор, каустична сода);
3. промисловість основного органічного синтезу;
4. промисловість хімічних волокон;
5. промисловість синтетичних смол і пластмас;
6. лакофарбова промисловість;
7. промисловість реактивів і особливо чистих речовин;
8. промисловість синтетичних барвників;
9. промисловість побутової хімії;
10. хіміко-фармацевтична промисловість;
11. нафтохімічна промисловість.

Головною метою технічного прогресу є підвищення потужності виробництва з одночасним покращенням якості продукції і зниження її собівартості. Такий підхід дозволяє підвищити конкурентоспроможність та підвищувати економічну привабливість отриманої продукції.

Тому розвитку хімічної промисловості включає:

1. Підвищення потужності та інтенсивності роботи апаратів, що призводить до зростання кількості отриманої продукції за одиницю часу і повністю забезпечує попит на дану продукцію.
2. Механізація трудомістких процесів дозволяє скоротити час та матеріальні витрати на виготовлення одиниці готової продукції.
3. Автоматизація і дистанційне керування процесами зменшує вплив людського фактору на процес виробництва, забезпечує високу якість продукції та зменшення її собівартості.
4. Заміна перервних процесів безперервними має економічну вигоду, оскільки зменшується витрати часу, енергії, сировини на виготовлення продукції, а також забезпечує стабільні умови виробництва, і, як наслідок, високу якість продукції.

Рентабельність підприємств визначають за допомогою основних техно-економічних показників:

Потужність (P) – називається кількість продукції, що виробляється (G), або переробленої сировини за одиницю часу:

$$P = \frac{G}{t}, [\text{кг/год}, \text{т/год}, \text{м}^3/\text{год}, \text{або на добу}].$$

Інтенсивність роботи апарату (I) – це потужність, що відноситься до будь-якої величини, що характеризує розміри робочої частини апарату. Зазвичай до об'єму або до площі перетину.

$$I = \frac{P}{V} = \frac{G}{t \cdot V}, [\text{кг/год} \cdot \text{м}^3 \text{ або } \text{т/год} \cdot \text{м}^3, \text{м}^3/\text{год} \cdot \text{м}^3 \rightarrow \text{год}^{-1}] \text{ або}$$

$$I = \frac{P}{S} = \frac{G}{t \cdot S}, [\text{кг/год} \cdot \text{м}^2 \text{ або } \text{т/год} \cdot \text{м}^2, \text{м}^3/\text{год} \cdot \text{м}^2 \rightarrow \text{м/год}].$$

В хімічній промисловості собівартість продукції залежить від вартості і повноти використання сировини, і від вартості і витрат палива та енергії.

Коефіцієнт використання (F) – витрати сировини та енергії по відношенню до одиниці отриманої продукції:

$$F = \frac{G_{\text{сировини}}}{G_{\text{продукту}}}, [m/m, m^3/m, \text{кВат год}/m]$$

Ступінь перетворення (χ) – відношення кількості речовини, що вступило в реакцію до її вихідної кількості.

$$\chi = \frac{G_{A_0} - G_A}{G_{A_0}},$$

де G_{A_0} – початкова кількість сировини, G_A – кількість сировини, що залишилось (є в даний момент часу).

Практичний вихід (η) – відношення кількості отриманого продукту до максимально можливої кількості.

$$\eta = \frac{G_B}{G_{B_{\max}}},$$

де G_B – кількість речовини **B** в даний момент часу, $G_{B_{\max}}$ – максимально можлива кількість отриманої речовини **B**, а для рівноважної реакції $G_{B_{\max}} = G_{B_{\text{рівн}}}$

Селективність (σ) – відношення кількості цільового продукту до загальної кількості отриманих продуктів. Якщо два процеси паралельні $A \rightarrow B$, $A \rightarrow D$, і **B** – цільовий продукт, а **D** – побічний продукт, то селективність:

$$\sigma = \frac{G_B}{G_B + G_D} \text{ або } \sigma_B = \frac{G_B}{G_{A_0} - G_A},$$

$$\sigma_B = \frac{G_B}{G_{A_0}} \cdot \frac{G_{A_0}}{G_{A_0} - G_A} \Rightarrow \sigma_B = \frac{\eta_B}{\chi_A} \text{ або } \eta_B = \sigma_B \cdot \chi_A$$

Техно-економічні показники наведені вище відносяться до хімічної складової процесу виробництва, коли сировина вступає у фізико-хімічну взаємодію в апаратах та установках. Для характеристики підприємства використовують також економічні показники, які враховують географічну складову, витрати на сировину, доставку сировини та готової продукції

(логістика), а також витрати на електроенергію, паливо, обслуговування машин, станків, устаткування, заробітну плату, канцелярські витрати, зв'язок, відрядження та інші. Для врахування всіх особливостей того чи іншого виробництва складається *матеріальний баланс*. Він може бути матеріальним балансом економічним, хімічним, енергетичним та іншими, в залежності від потреб, враховувати витрати і прибутки, або отриманий результат підприємства, виробництва.

§ 1.2. Хімічний комплекс України

Хімізація виробництва дозволяє постійно збільшувати випуск нових видів хімічних матеріалів для задоволення господарських потреб, забезпечує майже повну переробку природних ресурсів, підвищує ефективність сільського господарства тощо. Хімічний комплекс галузей України є однією з важливих ланок її виробництва. Його частка у промисловому виробництві становить: з випуску продукції – 7,3%, чисельності промислово-виробничого персоналу – 5,2%, вартості промислово-виробничих фондів – 9,2%.

Хімічна промисловість має складну структуру, яка включає у товарній продукції комплексу: на хімічну промисловість припадає 69%, нафтохімічну – 23,3%, хіміко-фармацевтичну – 7,7%. Фактично в кожній області країни розташовані підприємства хімічного комплексу. За обсягами виробництва продукції провідне місце в Україні посідають: Дніпропетровська – 17,6%; Луганська – 13,6%; Київська – 9,7%; Одеська – 9,2%; м. Київ – 6,8%; Донецька – 6,8%; Івано-Франківська – 6,7%; Чернігівська області – 5,9%.

Сировинна база хімічної промисловості надзвичайно різноманітна і включає корисні копалини, сільськогосподарську сировину, вторинні продукти промислової переробки, синтетичні хімічні матеріали, повітря і воду.

Головні проблеми розвитку хімічного виробництва є:

1. відсутність або недостатність важливих сировинних ресурсів (нафта, природний газ, фосфорити та апатити, целюлоза, каучук, напівфабрикати, сировина для ліків тощо);
2. загальний спад промислового виробництва;
3. низький технічний та технологічний рівень виробництва, хронічне недозавантаження виробничих потужностей і неконкурентноспроможність продукції більшості галузей;
4. висока матеріало- та енергоємність при великій залежності від імпорту енергоносіїв;
5. неефективна галузева структура: переважають фондо- та енергоємні виробництва, дуже низький рівень наукоємних технологій і виробництв, відсутність завершених технологічних циклів;

б. дуже негативний вплив на природне середовище в районах високої концентрації хімічних і нафтохімічних виробництв.

Історія розвитку хімічної промисловості в Україні. Відомо, що тисячоліття тому добували і переробляли руди, глину, пісок, вапняки. 6 тисяч років тому виготовляли залізо, а золото, срібло, олово, бронзу, мідь дуже давно. Початок хімічної промисловості вважається XVIII-XIX ст. Але велика кількість промислових продуктів вже вироблялась так званими ремісниками, які з покоління у покоління передавали особливості того чи іншого виробництва, і кожен вдосконалював техніку виробництва. У 1720 р. створено першу хімічну лабораторію для дослідження руд, солей. В 1724 р. створена Академія наук Ломоносовим зумовила швидкий розвиток хімічного виробництва. Таким чином початком хімічної промисловості можна вважати системний підхід до вивчення обробки мінералів та доступність отриманих знань для більшої кількості людей, що в свою чергу дозволило будувати великі промислові, а не кустарні, об'єкти.

Особливо швидке зростання вживання продуктів хімічної промисловості припадає на другу половину XX ст., коли, у зв'язку з нестачею традиційних видів сировини (вовна, шкіра, деревина, хутро і метали) та великим приростом населення, постала потреба в заміниках цих матеріалів. Дякуючи високому ступеню розвитку хімічної науки та можливостям застосовувати в хімічному виробництві автоматизацію процесів, хімічна промисловість відзначається малою трудомісткістю, але високими коштами устаткування. Вона потребує значної кількості джерел енергії, великої кількості хімічної первинної і допоміжної сировини, але порівняно невеликого числа робітників, проте з великим відсотком фахівців високої кваліфікації.

Зачатки хімічної промисловості були сформовані в Україні у XVIII ст., коли розвинулося виробництво стрільного пороху. У 1764 р. Московський сенат, боячись повстання козаків, наказав розмонтувати всі порохові заводи на Україні, але в 1777 р. їх відновили, і вже в 1790-95 рр. Один лише завод у Шостці покривав половину попиту на порох всієї Російської Імперії. Виробництво пороху у невеликих кількостях було налагоджено в інших місцевостях України. Відома було в Україні також виробництво амонієвої селітри, але в XIX ст. Воно зовсім занепало. До ранніх підприємств хімічної промисловості в Україні належить фабрика мідного купоросу в Путивлі (1743 р.).

Однією з старовинних галузей хімічної промисловості в Україні є виробництво лаків і барвників. Фарби й емалі виготовляли в Україні ще за часів Київської Русі (XI-XII ст.). Спочатку виробництво базувалося на переробці сирих матеріалів та рослин, а пізніше (з XIV ст.) почали використовувати

природні смоли і бітуми. Першими виробниками фарб були в Україні гончарі, а також монастирі (Михайлівський у Києві), у XIV-XVIII ст. Кустарі. Першими великими виробниками лакофарбової промисловості був завод в Одесі (з 1856 р.), завод у Харкові (1857 р.), Києві (1860 р.), Полтаві (завод олов'яних білил, 1870 р.). Наприкінці XIX ст. Збудовано лакофарбові завод у Львові і Харкові. 1910-1914 рр. лакофарбова промисловість була добре розвиненою галуззю хімічної промисловості в Україні.

Одним з перших промислових закладів хімічної промисловості був завод Шульце в с. Іванівка на Харківщині (з 1843 р.), що почав виробляти сульфатну кислоту. Менші заводи були в Києві й на Чернігівщині.

До дуже давніх галузей хімічної промисловості України належить соляна промисловість. Лише в 1913-16 рр. Почалася переробка солі калію в Калуші (Галичина). Цю переробку поширено після першої світової війни на Стебник, який у 1922-32 рр. Постачав для сільського господарства західних земель каїніт. Виготовлення соди почалася в Україні під кінець XIX ст. У 1870-их рр. Розвинулася коксохімічна промисловість.

Центром виробництва сірників з 1850-их рр. Був Львів, згодом і Чернігівщина. На початку XX ст. В Україні почалося виробництво каучукових виробів. Перший завод на потреби війни збудовано в Києві у 1915 р. налаштовано випуск деяких хімічних речовин на заводі «Коксобензол» на Донбасі, а 1916-17 рр. побудовано завод синтетичної нітратної кислоти в Юзівці (тепер Донецьк) та на содовому заводі в Слов'янську. Хімічні фабрики побудовано також в Одесі (суперфосфатна, лакофарбова), Костянтинівці, Маріуполі (ультрамариновий завод). Тоді ж вступив у дію завод анілінових барвників у Рубіжному.

Війна 1941-45 рр. знову зруйнувала хімічну промисловість, а її відбудова здійснювалась одночасно з модернізацією технології виробництва, зокрема у видобутку сульфатної кислоти, каустичної соди та калійних добрив. Довоєнний рівень у цих галузях досягнуто лише в 1952-56 рр. Великий крок вперед зробила хімічна промисловість України в 1955-70 рр., коли було побудовано нові хімічні підприємства: хімічних реактивів у Шостці та Черкасах, бромовий завод в Красноперекопському в Криму, хімічний комбінат у Сумах, завод у Львові, сульфатний хімічно-гірничий комбінат у Роздолі, завод фарб у Донецькому, завод штучного волокна в Черкасах, Чернігові, шинний завод у Дніпропетровську, хімічно-металургійний комбінат у Калуші, калійний комбінат у Стебнику, сірковий комбінат в Яворові. Одночасно на існуючих хімічних комбінатах Донбасу побудовано нові цехи, які опановували нові види продукції, передусім пластмас та композитів.

Значення хімічної промисловості зросло ще більше в 1970-80 рр., коли побудовано нові заводи синтетичного волокна в Житомирі, тонкого органічного синтезу в Івано-Франківську, новий шинний комбінат у Білій Церкві, завод азотних добрив в Рівному, завод титан діоксиду в Криму, фабрику капролактаму на Северодонецькому комбінаті та ін.

Причина розміщення конкретних хімічних виробництв пов'язана з урахуванням факторів, що впливають із структури витрат на одержання і споживання хімічної продукції. Це передусім:

- сировинний фактор (частка сировини і матеріалів в 1 *t* готового продукту);
- енергетичний фактор (витрати палива в умовних тоннах на одну тунну готового продукту);
- водний фактор (розміри водоспоживання і кількості стічних вод, які потребують очищення);
- трудовий фактор (виділення виробництв з високими затратами живої праці на одиницю готової продукції);
- споживчий фактор (наявність споживача готової продукції).

За особливостями розміщення хімічна і нафтохімічна промисловість є однією з найскладніших. Численні міжгалузеві, внутрішньогалузеві та технологічні зв'язки, широкий асортимент продукції, використання великої кількості палива, енергії та води зумовлюють своєрідність територіальної організації хімічної промисловості.

Україна займає одне з провідних місць у світі і має великі експортні можливості щодо мінеральних добрив. Це визначається сировинним фактором – наявністю багатих родовищ калійних солей і фосфоритів. Наявність сировини дозволила Україні створити розвинену технологічну базу для виробництва мінеральних добрив на експорт. Більше 90% експорту мінеральних добрив становлять азотні добрива, а їх головними покупцями є Китай, Індія, Бразилія, Туреччина, Молдова, Туркменистан. Заводи з випуску азотних добрив на основі переробки природного газу споруджені у Рівному, Черкасах, Лисичанську.

Продукцією *гірничо-хімічної промисловості* є калійні солі Калуша і Стебника, сірка Роздолу та Яворова, кам'яна сіль Артемівська і Слов'янська, вапняки Донецької області та Автономної Республіки Крим.

Розміщення *коксхімічної промисловості* орієнтоване на сировину – кам'яне вугілля та споживача – виробництво чорних металів. Протягом багатьох десятиріч Україна експортувала кокс у Росію (1,5–2,0 млн. *t* щорічно), країни східної Європи (біля 4 млн. *t* щорічно). В останні роки виробництво коксу скоротилось. Обсяг його експорту становить не більше 0,6 млн. *t* на рік. Коксохімічне виробництво зосереджене на 16 підприємствах в Донбасі та Придніпров'ї.

У хімічній промисловості широко використовуються кислоти. Найбільш масово застосовується *сульфатна кислота*, сировиною для виробництва якої є самородна сірка, що видобувається в західній частині країни (близько 2 млн. т на рік), сірчані колчедани, які привозяться з Уралу, сірчані домішки в газах тощо. У зв'язку з низькою транспортабельністю сульфатної кислоти її виробляють переважно в місцях споживання. Оскільки найкрупнішими споживачами цього хімічного продукту є підприємства з виробництва фосфатних добрив, основні центри випуску цих добрив є одночасно центрами виробництва сульфатної кислоти (Суми, Вінниця, Одеса, Костянтинівка). Сульфатну кислоту виробляють також коксохімічні заводи, розташовані у Придніпров'ї і Донбасі.

Нафтопереробна промисловість зосереджена в районах видобування нафти, в портових містах України, у Донбасі, Придніпров'ї, Прикарпатті та центральній частині України. Це нафтопереробні підприємства Одеси, Херсону, Бердянська. Кременчука, Лисичанську, Запоріжжя, Вінниці, Дрогобича. Борислава, Надвірної та Львова. На базі нафтопереробки, виробництва сажі, переробки привізного синтетичного і натурального каучуку розвивається нафтохімічна промисловість.

Україна – один з основних регіонів виробництва *соди* (центрами випуску цієї продукції є також Білорусія і Урал). Підприємства содового виробництва у своєму розміщенні тяжіють до сировини – вапняків та кухонної солі. Напрочуд сприятливі умови для розташування содового виробництва є на Донбасі (Слов'янську та Лисичанську) та в Криму (Красноперекопськ). Відмітною особливістю содового виробництва є висока питома вага випуску кальцинованої соди.

В Україні організовано виробництво *лакофарбових матеріалів*, їх випуск налагоджено в багатьох містах усіх регіонів (Дніпропетровськ, Маріуполь, Донецьк, Харків, Кривий Ріг, Київ, Ніжин, Львів, Борислав, Одеса та ін.).

Гумова промисловість виробляє тисячі найменувань різноманітної продукції. Вона представлена Дніпропетровським шинним, Білоцерківським комбінатом шин та гумоазбестових виробів, Київським АТ "Київ-Гума". Київським і Сумським регенераторними заводами, підприємствами у Бердянську, Запоріжжі, Харкові, Одесі, Ніжині та інших містах. Сажу виробляють у Дашаві, Стаханові та Кременчуці.

Виробництво хімічних волокон та ниток зосереджено в Києві, Черкасах, Житомирі, Чернігові. Виробничий процес на підприємствах цієї галузі в значній мірі залежить від імпортової сировини. Так, для виробництва віскозних ниток необхідна целюлоза, яку в Україні виготовляють в обмеженій кількості, до того ж незадовільної для цього виробництва якості.

Підприємства з виробництва *смол і пластмас* розміщені в районах видобутку кам'яного вугілля, нафти, газу (Донбас, Придніпров'я).

Значне місце у хімічній промисловості належить *фармацевтиці*. Перше промислове підприємство хіміко-фармацевтичного профілю в Україні виникло в 80-х рр. XIX ст. В Одесі. В 1881 р. почало працювати спеціалізоване підприємство в Києві. Хіміко-фармацевтичні підприємства були споруджені в Миколаєві, Харкові, Кременчуці, Львові та інших містах. У повоєнні роки збудовано Київський завод медичних препаратів; центрами виробництва вітамінів є Київ, Умань, Одеса. Взагалі в Україні функціонує близько 80 хіміко-фармацевтичних заводів і фабрик. Найбільшими центрами фармацевтичної промисловості в Україні є: Київ, Львів, Одеса, Луганськ, Лубни, Горлівка та ін.

§ 1.3. Сучасний стан хімічного промисловості

Стан хімічної промисловості, якісні зміни, що супроводжують її нинішній розвиток, є важливим і впливовим фактором стабілізації роботи промисловості України в цілому. Частка хімічної продукції у ВВП в 2001 році склала 6,1%, залишається стійкою на даний час і має тенденцію до сталого зростання. В міжгалузевій структурі споживання частка хімічної продукції становить близько 23% при збереженні реального потенціалу до подальшого збільшення.

Хімічна промисловість України – це більше ніж 250 підприємств, з яких майже 100 є справжніми велетнями індустрії, де зайнято майже 220 тисяч висококваліфікованих працівників, що становить 5,4% від усього промислово-виробничого персоналу країни. Їхні обсяги виробництва складають майже 7% від загального обсягу промислового виробництва країни, при цьому 70% продукції відправляється на експорт.

Основні перспективи розвитку хімічної промисловості України:

1. Хімізація народного господарства України сприяє широкому використанню мінеральних добрив у різних галузях та сферах життя, впровадженню хімічних технологій у промисловості й сільському господарстві, інтенсифікації виробничих процесів, економії витрат суспільної праці.
2. Україна має потужну сировинну базу для розвитку хімічної промисловості: унікальні родовища самородної сірки у Прикарпатті (Роздол, Язів, Яворів), значні родовища калійних солей (Калуш-Голинська і Стебницька групи), практично необмежені поклади кам'яної солі в Донбасі (Артемівськ, Слов'янськ), Закарпатті (Солотвин) і Прикарпатті (Болехів, Дрогобич). Невичерпні запаси осадової солі в озерах і лиманах Причорномор'я та Криму. Особливо багате на хлориди, солі натрію, магнію і бромю озера Сиваш. Сировинну базу хімічної промисловості України становлять також вугілля, продукти коксового виробництва, горючі газу і нафта. Досить

потужні поклади залізних руд, особливо цінними є титанові руди, які становлять близько третини світових запасів. Завдяки розгалуженій системі трубопроводів підприємства органічної хімії наближаються до районів масового споживання її продукції.

3. Непогані перспективи для розвитку має фармацевтика. Останнім часом в галузі йде процес запровадження сучасних технологій, модернізація заводів, що виробляють найнеобхідніші ліки. Деякі закордонні підприємства почали виробництво запатентованих препаратів на українських заводах. Фармацевтична промисловість України має у своєму складі близько 90 підприємств.
4. У хімічній промисловості використовуються різні види енергії: електричну, теплову, механічну, світлову, штучний холод. Енергоносіями є електричний струм, пара, гаряча вода, паливо, охолоджена вода, повітря, інертні гази. Хімічна промисловість належить до енергомістких. Однією із перспектив розвитку хімічної промисловості є зменшення енергозатрат виробництва за рахунок впровадження досягнень науково-технічного прогресу.

§ 1.4. Закономірності хіміко-технологічних процесів

Під час хімічного виробництва завжди здійснюється багатостадійні процеси обробки і переробки сировини, що потребує проходження речовин через різні системи та апарати до отримання готової продукції. Хіміко-технологічні процеси складаються з 3-х стадій:

- Підготовка сировини, що включає концентрування, подрібнення, сушку.
- Хімічне перетворення, яке включає: підведення реагентів в зону реакції, власне хімічної реакції та відведення отриманих продуктів.

Підведення реагентів в зону реакції здійснюється шляхом фізичного транспортування – *молекулярна дифузія або конвекція*. При інтенсивному перемішуванні реагуючих речовин процес має назву *турбулентна дифузія*. В багатофазних процесах відбувається перенос речовин за участі фазових переходів речовини – *масопередача*. В залежності від різних факторів реакції класифікуються за:

Умовами проведення – ізотермічні та неізотермічні, ізохорні та ізобарні (при постійному і змінному об'ємі або тиску), адіабатичні та неадіабатичні (без підведення і з підведенням тепла ззовні).

Порядком реакції. Порядок реакції дорівнює сумі показників степеня концентрації речовин в законі діючих мас для даної реакції. Реакції бувають першого, другого, третього а також нульового порядку.

Фазовим станом: гомогенні та гетерогенні.

Механізмом: прості, послідовні, паралельні. Оборотні та необоротні.

➤ Виділення цільових продуктів

Виділення продуктів здійснюється за допомогою процесів ректифікації, адсорбції, абсорбції, кристалізації, випаровування.

Для інтенсифікації виробництва потрібно інтенсифікувати всі стадії виробництва на найповільніші стадії. Від цього залежить економічність процесу.

§ 1.5. Класифікація хіміко-технологічних процесів

Процес – це послідовні і закономірні зміни в системі, що приводять до виникнення в ній нових властивостей. До процесів відносяться такі явища, як розчинення твердих речовин або газів в рідинах, кристалізація твердих речовин з розчинів або розплавів, хімічна взаємодія.

У хімічній промисловості процеси класифікуються за чотирма принципами.

1. За принципом їх здійснення процеси діляться на:

а) *періодичні*, в яких основні стадії – завантаження, розігрівання, хімічна взаємодія, охолодження і вивантаження виконуються в певний період, тобто послідовно в одному апараті, при цьому можлива зупинка роботи апарату або системи в цілому;

б) *безперервні*, в яких основні стадії протікають одночасно і безперервно впродовж тривалого часу без зупинки роботи апарату або системи.

Безперервні процеси мають перевагу перед періодичними, оскільки тут відсутні перерви у роботі і простої апаратів, викликані необхідністю періодичного завантаження сировини, вивантаження готової продукції; створюється стійкість і рівномірність протікання процесу. У зв'язку з цим, можна легко встановлювати постійність оптимального режиму, значно зменшуються розміри апаратів і, відповідно, капітальні витрати, з'являється можливість автоматизації і більшої механізації виробничого процесу. Саме тому в хімічній промисловості спостерігається тенденція переходу від періодичних до безперервних способів виробництва.

2. За принципом взаємного переміщення реагуючих речовин або теплових потоків процеси підрозділяються на:

а) *прямоточні*, з рухом реагуючих речовин або теплових потоків в єдиному напрямі (рис. 1, а);

б) *протиточні*, з рухом реагуючих речовин або теплових потоків назустріч один одному (рис. 1, б);

в) *перехресні* характеризуються рухом потоків під тим або іншим кутом один до одного (рис. 1, в).

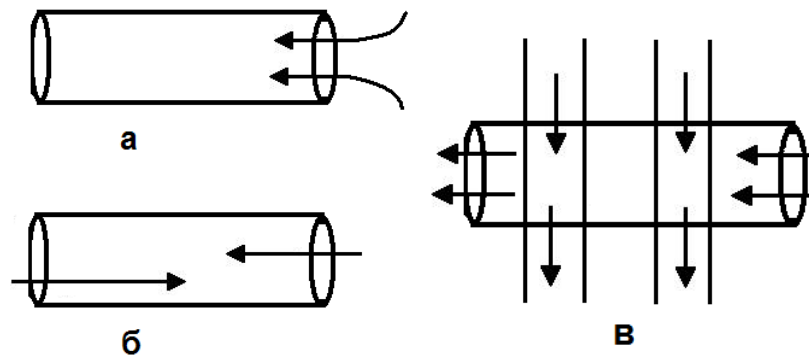


Рис. 1. Напрями потоків реагуючих речовин: а – прямиотечія, б – протитечія, в – перехресні потоки

3. За принципом досягнення повноти протікання оборотних реакцій процеси діляться на:

а) *послідовно-відкриті*, в яких повнота протікання оборотної реакції досягається багатократним пропусканням речовин, що не прореагували, через послідовно встановлені однотипні апарати (рис. 2)

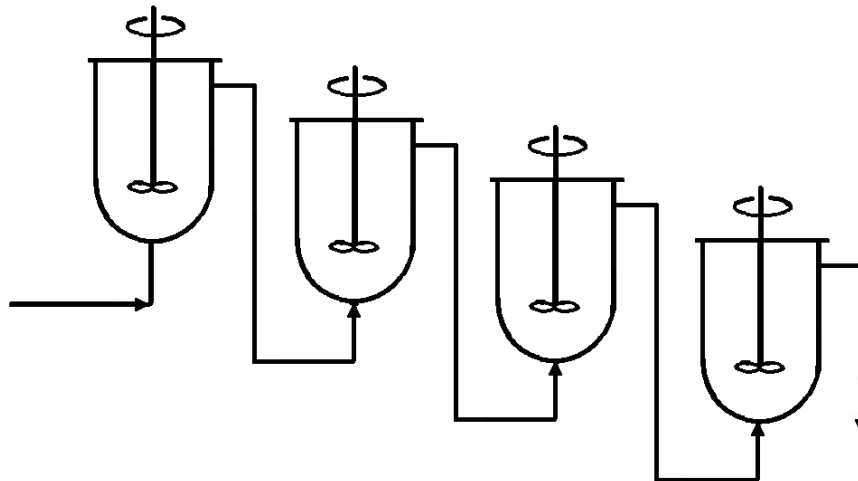


Рис. 2. Каскад послідовних однотипних реакторів

б) *замкнуті, або циркуляційні*, в яких частина сировини, що не прореагувала, повертається назад в систему (реакційний апарат), наприклад, при отриманні амоніаку.

4. За фазовим станом реагентів процеси бувають:

а) *гомогенні*, які включають хімічні реакції, що протікають в газовій, рідкій або твердих фазах в яких між реагуючими речовинами відсутня поверхня розділу;

б) *гетерогенні*, включаючи хімічні реакції, взаємодіючі речовини яких знаходяться в різних фазах (є поверхня розділу між реагуючими речовинами).

За механізмом реакції поділяють на прості, паралельні і послідовні (консекутивні)рис. 3. Всі ці реакції можуть бути оборотними і необоротними.

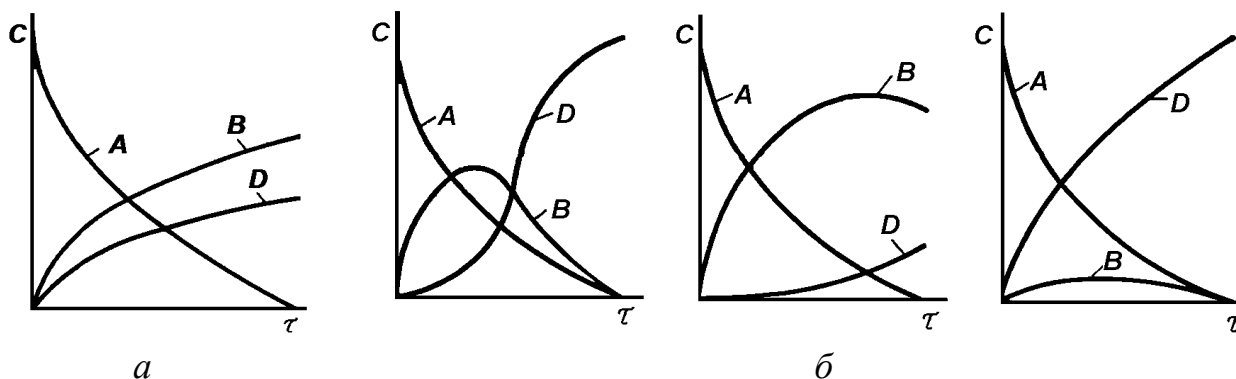
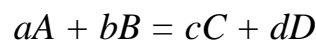


Рис. 3. Зміна концентрацій реагуючих речовин в бінарній паралельній необоротній реакції $V \leftarrow A \rightarrow D$ (а) та в послідовних необоротних реакціях $A \rightarrow B \rightarrow D$ (б)

§ 1.6. Рівновага в технологічних процесах

Більшість промислових хімічних реакцій оборотні. При зміні умов проведення реакцій (T, p, c), за принципом Ле Шательє, відбувається зміщення хімічної рівноваги.

Хімічна рівновага визначається значенням константи хімічної рівноваги через концентрацію речовин. Для реакції:



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Для газів концентрації можуть виражатись у вигляді парціальних тисків:

$$K = \frac{P_{(C)}^c \cdot P_{(D)}^d}{P_{(A)}^a \cdot P_{(B)}^b}$$

Константа рівноваги (K) залежить від температури (T), і не залежить від тиску суміші і парціальних тисків вихідних компонентів. Залежність K від T при постійному тиску виражається рівнянням ізобари Вант-Гоффа.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

При гетерогенних процесах необхідно вирішувати, яку кількість факторів (ступенів свободи) можна змінити без зміни числа фаз. Це питання вирішує **правило фаз**: «число ступенів свободи рівноважної системи на яку із зовнішніх факторів впливає лише тиск і температура дорівнює числу компонентів системи +2 і мінус число фаз:

$$n = k + 2 - f$$

Для дослідження фазової рівноваги використовують *діаграми стану*, переважно для систем *тверда речовина – рідина* і *рідина – газ*. Діаграма дозволяє визначити умови зміни фазового стану – початок і кінець кристалізації

і кипіння продуктів, утворених сполук між компонентами.

З метою зміщення рівноваги в бік потрібної реакції часто використовують підвищення концентрації певної речовини. Збільшення концентрації реагуючих речовин відбувається за рахунок більш дешевого і доступного компоненту, що вступає в реакцію:



Відведення продуктів реакції здійснюється за рахунок поглинання одного чи кількох компонентів продуктів (конденсація, випаровування).

Збільшення тиску здійснюється за рахунок компресорів. Зменшення тиску – при використанні вакууму чи розрідження.

Швидкість реакції має дуже велике значення для досягнення максимальної продуктивності і економічної ефективності виробництва. Швидкість технологічного процесу є сумарною величиною швидкостей прямої, зворотної і побічних реакцій, а також дифузії вихідних речовин у зону реакції, і продуктів реакції з реакційного середовища. Швидкість процесу в цілому визначається швидкістю найбільш повільної стадії (простої складової частини). Вивчення кінетики окремих стадій дає змогу встановити на яку саме з них потрібно перш за все звернути увагу, щоб прискорити процес. Швидкість реакції визначається кількістю добутої речовини за одиницю часу.

Для оцінки інтенсивності процесу користуються константою швидкості k , яка залежить від T і визначається за рівнянням Арренуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Після логарифмування якого отримаємо:

$$2,31 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Швидкість хіміко-технологічних процесів залежить від багатьох факторів, особливо від кінетики проходження хімічної взаємодії. Більш детальна інформація розглядається в курсах хімічної кінетики та каталізу. Основними чинниками що впливають на загальну швидкість виробництва є концентрація реагуючих речовин (тиск для газів), температура, агрегатні стани речовин, енергія активації процесу. На гомогенні процеси переважно впливає концентрація реагуючих речовин або тиск (для газів) та температура. Для гетерогенних процесів більш важливим є поверхня контакту реагуючих речовин. Відповідно всі ці процеси розглядаються з використанням основних закономірностей кінетики: рівняння Арреніуса, правила Вант-Гоффа, принципу Ле Шательє.

Потрібно враховувати також, що для зміщення рівноваги бажано змінювати одночасно декілька показників, що призводять до збільшення

виходу продукту, наприклад, температуру, тиск і концентрації речовин. Для практичного проведення процесу, знання цих умов недостатньо, оскільки необхідно не тільки одержати великий вихід продукту, але і забезпечити високу швидкість процесу. Від швидкості хімічної взаємодії в значній мірі залежить продуктивність апаратури. Тому остаточний вибір оптимальних умов можна зробити тільки після вивчення кінетики процесу.

У випадку коли найповільніше йде хімічна реакція, то, як би швидко не здійснювалися підведення реагентів і відведення продуктів реакції, загальна швидкість процесу не перевищуватиме швидкості хімічної взаємодії. Про такий процес говорять, що він протікає в *кінетичній області*. У ньому коефіцієнт масопередачі k залежить тільки від швидкості реакції і не залежить від швидкості дифузії. У цих випадках для підвищення швидкості хімічної реакції збільшують температуру, концентрацію реагуючих речовин, тиск, застосовують каталізатори і т.д.

Процес, в якому найбільш повільною стадією є підведення реагуючих компонентів, або відведення продуктів реакції, відбувається в *дифузійній області*. Для прискорення його збільшують дифузію посиленням перемішування (турбулентизації реагуючої системи), підвищенням швидкості потоків взаємодіючих фаз, зміною умов, що впливають на в'язкість, густину та інші фізичні властивості середовища.

Коли швидкості хімічної реакції і дифузії приблизно рівні, вважають, що процес протікає в *перехідній (змішаній) області*. Для його прискорення необхідно підвищувати швидкість хімічної реакції і швидкість дифузії.

Для прискорення процесів необхідно збільшувати поверхню зіткнення речовин, що знаходяться в різних фазах, підвищувати рушійну силу процесу і константу його швидкості. Для збільшення (розвитку) поверхні зіткнення речовин, що знаходяться в різних фазах, проводять подрібнення (диспергування) взаємодіючих фаз. Збільшення поверхні контакту реагуючих речовин для гетерогенних процесів здійснюється різними способами в залежності від системи. У всіх випадках намагаються збільшити поверхню *важчої фази* – твердої або рідкої, а легша фаза (рідина або газ) повинна обмивати поверхню важчої фази. Поверхню рідини збільшують за допомогою розподілу рідини у вигляді тонкої плівки на поверхні апарату, різних насадок в апараті, шляхом розбризкування рідини або створення шару рухомої піни, при чому газова фаза рухається протитоком до рідини. Для реалізації цього використовують колони з сітчастими, ковпачковими тарілками (*бароботажні бапти*, в яких газ пробулькує через тонкий шар рідини), колони з різними насадками (переважно з сталевими або керамічними насадками). Збільшення поверхні твердих часток досягається за рахунок подрібнення твердого

матеріалу, формування гранул, в яких внутрішня питома поверхня є набагато більшою за площу гранули. Найкращий результат досягається в дрібнодисперсному стані, коли створюється завислий або киплячий шар твердої фази.

§ 1.7. Теплообмін та масопередача

Більшість процесів у промисловості відбувається з передачею енергії у вигляді тепла від тіла з більшою температурою до тіла з меншою температурою, згідно другого закону термодинаміки, та називається *теплообміном*. Закони теплопередачі лежать в основі нагрівання, охолодження, випаровування, конденсації. Розрізняють три способи поширення тепла: теплопровідність, конвекцію і теплове випромінювання. *Теплопровідність* – це перенесення тепла внаслідок хаотичного руху мікрочасток, що контактують між собою. *Конвекція* – перенесення тепла внаслідок руху і перемішування мікроскопічних об'ємів газу і рідини. *Теплове випромінювання* – поширення електромагнітних коливань з різною довжиною хвиль, зумовлене тепловим рухом атомів або молекул тіла, що випромінює тепло. Перенесення тепла від стінки до газу або рідини чи навпаки називають *тепловіддачею*, а від більш нагрітого тіла до менш нагрітого через стінку або поверхню, яка їх розділяє – *теплопередачею*.

Нагрівання і охолодження речовин відбувається в теплообмінних апаратах – *теплообмінниках*. Речовини з температурою більшою за температуру навколишнього середовища, та які передають своє тепло іншими речовинам називають нагрітими агентами (*теплоносіями*), а речовини з нижчою температурою – охолоджувачами агентами (*хладагенти*).

Основними джерелами тепла є пiчнi гази або електрична енергiя, при чому отримане тепло необхідно транспортувати до певного середовища промiжними носiями. В якостi промiжних носiїв використовують гарячу воду (до 100°C), водяну пару (до 190°C), перегрiту воду (до 350°C i тиску до 200·10⁵Па), мiнеральнi масла (до 300°C), органiчнi рiдини (250-400°C), розплавленi солi, рiдкi метали та сплави (до 800°C). Вибiр теплоносiя залежить вiд необхідної температури, способiв її регулювання, iнертностi, токсичностi, термiчної стiйкостi носiя. Часто використовують нагрiвання пiчними газами через стiнку нагрiвальних апаратiв (рис. 4, а), при чому можна досягти температуру 1000-1100°C. Також передача тепла може здiйснюватись при безпосередньому контактi iнертного теплоносiя з сировиною (рис. 4, б). Досить поширеним є теплопередача мiж продуктами взаємодiї та новими порцiями сировини (рис. 4, в i г).

Для отримання високих температур використовують *промислові печі* – апарати, в яких виробляється тепло, що використовується для обробки

матеріалів теплом. Тепло в печі може утворюватись внаслідок спалювання палива, проходження екзотермічних реакцій, перетворення електричної енергії в теплову. Промислові печі класифікують за галузями виробництва, джерелами теплової енергії, способом нагрівання і т.д.

За джерелами енергії розрізняють *паливні печі*, в яких використовується тверде, рідке або газоподібне паливо, електричні печі, печі, в яких тепло отримують за рахунок екзотермічних реакцій. За способом нагрівання розрізняють *печі прямого і непрямого нагрівання*. До печей прямого нагрівання відносяться шахтні, механічні (поличні) печі, печі з киплячим шаром, в завислому стані, барабанні обертові, тунельні, камерні, ванні, відбивні (полуменеві), трубчасті, електричні, дугові печі.

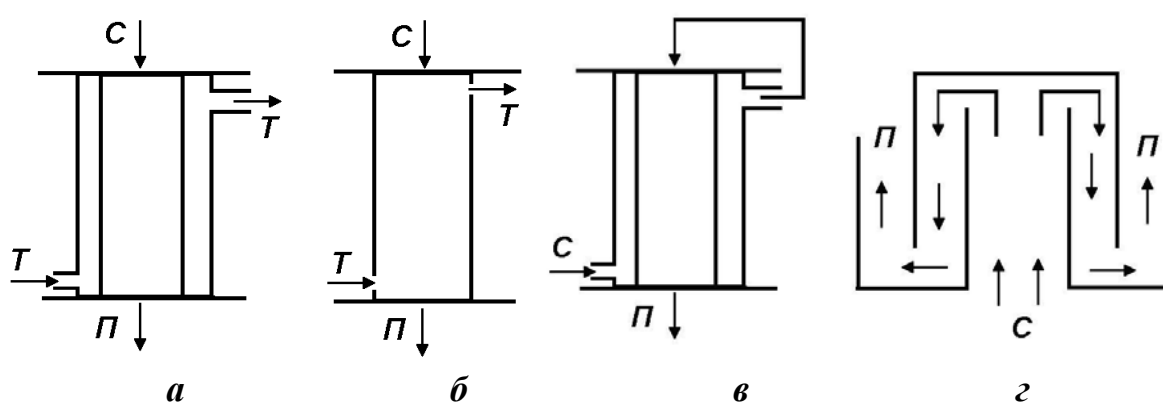


Рис. 4. Теплопередача від теплоносія (T) сировині (C) з отриманням продуктів взаємодії (Π): а – через стінку теплообмінника, б – при безпосередньому контакті, в, з – за рахунок тепла хімічної взаємодії.

Охолодження до $10-30^{\circ}\text{C}$ здійснюють використовуючи досить дешеві хладагенти – воду та повітря. Для охолодження до температур нижче за 0°C використовують інші речовини, які являють собою пароподібні низькокиплячі рідини – амоніак, зріджені газів або розсоли. Під час випаровування в холодильних установках хладагенти забирають тепло від охолоджуваних матеріалів, перетворюючись в газ, які знову зріджують і повертають у цикл охолодження нових порцій речовин. В залежності від способу передачі тепла, розрізняють *поверхневі теплообмінники* і *теплообмінники змішування*. Найбільш поширеними є трубчасті, змієвикові, зрошувальні, пластинчасті, ребристі, спіральні теплообмінники.

Для здійснення процесів в хімічній промисловості часто потрібні температури, значно нижчі ніж досягаються при використанні хладагентів. Штучне охолодження завжди потребує затрати енергії, оскільки тепло передається від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою температурою. Розрізняють помірне охолодження – до -100°C , глибоке охолодження – до

-218°C та кріогенне охолодження – до -272,7°C. При штучному охолодженні зниження температури досягається за рахунок випаровування низькокиплячих рідин і розширення попередньо стиснутих газів. Газу можна розширити пропускаючи їх через *дросельний вентиль* або в *детандері* (за принципом поршневого компресора).

В хімічній технології досить важливими є процеси *масопередачі*, в яких один або декілька компонентів переходять з однієї фази в іншу. Процеси масопередачі можна розділити на абсорбцію, екстракцію, перегонку, адсорбцію, десорбцію, сушіння, кристалізацію, розчинення, вилуговування. Масопередача відбувається звичайно через поверхню поділу фаз.

Процес абсорбції здійснюється в промисловості в абсорберах, в яких повинна бути розвинена поверхня контакту між фазами. *Абсорбція* – це поглинання газоподібних речовин всім об'ємом рідини через яку протитоком рухається газ. Найбільш поширеними є насадочні, барботажні (тарілчасті) абсорбери. *Барботажні колони* можуть бути *зливними*, в яких рідина згори стікає по зливним трубам, або *провальними*, де рідина стікає вниз через ті ж отвори, через які барботується газ.

Екстракція – процес вилучення одного або кількох компонентів з суміші за рахунок вибіркової розчинності в екстрагентах, при цьому формується *екстракт* (розчин вилучених речовин) і *рафінад* (залишок вихідного розчину).

Перегонка – найбільш поширений спосіб розділення рідких однорідних сумішей за рахунок різних температур кипіння і конденсації рідин. Відомо два види перегонки – дистиляція і ректифікація. *Дистиляція* – процес одноразового часткового випарювання і конденсації утвореної пари рідини. Вона використовується у випадках, коли леткість речовин, які розділяються досить істотна. *Ректифікація* – розділення гомогенних сумішей шляхом двобічного масо- і теплообміну між рідкою і газовою фазами, які мають різні температури і рухаються протитоком один відносно одного. В результаті теплообміну отримують пару, яка містить лише легкокиплячий компонент, що після конденсації дає *дистилят (ректифікат)*. Рідина, яка повертається для зрошування колони (*флегма*) виділяється знизу колони і містить майже чистий висококиплячий компонент.

Таким чином, знаючи, як впливають статика і кінетика процесу на вибір умов його проведення, можна знайти найоптимальніший з технологічної точки зору режим. На практиці не завжди дотримується той режим який потрібен відповідно до теорії. Істотну роль грає економічна доцільність процесу. Важливо не тільки одержати високий вихід продукту при значній швидкості процесу, але і мінімум витрат засобів на отримання одиниці продукції, тобто добитися зменшення питомих витрат сировини, допоміжних матеріалів, енергії.

Вибраний з урахуванням цих вимог технологічний режим можна рахувати економічно раціональним.

Більшість хіміко-технологічних процесів відбувається в типових машинах і апаратах: насоси, компресори, фільтри, центрифуги, сепаратори, апарати для очистки газів (циклони, фільтри), теплообмінники, конденсатори, випарні апарати, холодильники, абсорбери, адсорбери, ректифікаційні колони, дробарки, млини, грохоти та ін. Також використовуються спеціальні машини і апарати, апарати для електрохімічних та електротермічних процесів. В основі хіміко-технологічних процесів лежать гідромеханічні, теплові, масообмінні або дифузійні, механічні та хімічні або реакційні процеси.

Для перенесення речовин використовують насоси, компресори, вентилятори. *Насоси* – гідравлічні машини, які перетворюють механічну енергію двигуна в енергію рухомої рідини, підвищуючи її тиск. Розрізняють *динамічні* і *об'ємні насоси*. В динамічних рідина переміщується в незамкненому об'ємі рідини, який безперервно сполучений з входом і виходом до насосу, це *лопатеві насоси* та *насоси тертя*. Об'ємні насоси працюють періодично змінюючи об'єм рідини з періодичним сполученням з входом і виходом, до них належать *поршневі, плунжерні, діафрагмові, шестеренчасті, пластинчасті і гвинтові*.

Компресорні машини (*компресори*) призначені для переміщення і стиснення газів. За принципом дії компресори поділяються на *поршневі, ротаційні, відцентрові* та *осьові*. В якості *вакуум-насоса* може бути використаний будь-який компресор.

§ 1.8. Очистка газових викидів

В даний час, коли безвідходна технологія знаходиться в періоді становлення і повністю безвідходних підприємств ще немає, основним завданням виробництв є доведення вмісту токсичних домішок в газових, рідких та твердих відходах до *гранично допустимих концентрацій (ГДК)*, установлених санітарними нормами. Найбільша забрудненість середовища відбувається через викиди газів, оскільки їх найважче очистити.

Очищення промислових газів від завислих твердих і рідких частинок здійснюється для зменшення забруднення повітря, вилучення цінних продуктів або шкідливих домішок з газів. Тверді частки мають розмір від 3 до 70 мкм, а рідини у вигляді зависей з частками 0,001-1 мкм. Розрізняють мокрий і сухий спосіб очищення газових сумішей під дією гравітаційних (в *пилоосаджувальних камерах*), інерційних (в *циклонах*), електростатичних (в *електрофільтрах*) сил, фільтруванням.

Гравітаційне осадження базується на осадженні зважених частинок під дією сили тяжіння при русі запиленого газу з малою швидкістю без зміни напрямку потоку. Процес проводять у відстійних газоходах і пилоосаджувальних камерах. Гравітаційне осадження дієво лише для великих часток діаметром більше 50-100 мкм, причому ступінь очищення становить не вище 40-50%. Метод придатний лише для попередньої, грубої очистки газів.

Інерційне пиловловлення засноване на прагненні завислих частинок зберігати первісний напрямок руху при зміні напрямку газового потоку. Серед інерційних апаратів найбільш часто застосовують жалюзійні пиловловлювачі з великим числом щілин (*жалюзі*). Ступінь очищення в залежності від дисперсності частинок становить 20-70%. Інерційний метод можна застосовувати лише для грубої очистки газу. Крім малої ефективності недолік цього методу – швидке стирання або забивання щілин.

Відцентрові методи пиловловлення засновані на дії відцентрової сили, що виникає при обертанні газового потоку в очисному апараті, або при обертанні частин самого апарату. В якості відцентрових апаратів пилоочистки застосовують *циклони*. Циклони найбільш часто застосовують в промисловості для осадження твердих аерозолів. Газовий потік подається в циліндричну частину циклону тангенціально, описує спіраль у напрямку до дна конічної частини, і потім, спрямовується вгору, через турбулізоване ядро потоку у осі циклону, на вихід. Циклони характеризують високою продуктивністю за газом, простотою будовою, надійністю в роботі.

Для більш повної очистки використовують багатоступеневу очистку. Мокра очистка газів здійснюється шляхом промивання водою або іншими рідинами в *скруберах* або *барботажних пиловловлювачах*.

Промислові способи очищення газових викидів від газо-і пароподібні токсичних домішок можна розділити на три основні групи:

Абсорбція рідинами застосовується в промисловості для вилучення з газів сульфур (IV) оксиду, гідроген сульфід та інших сульфурвмісних сполук, нітроген оксидів, парів кислот (HCl, HF, H₂SO₄), карбон (IV) та (II) оксиду, різноманітних органічних сполук (фенолу, формальдегідів, летких розчинників та ін.).

Абсорбційні методи слугують для технологічної та санітарної очистки газів. Вони засновані на вибірковій розчинності газо- і пароподібних домішок у рідині (*фізична абсорбція*) або на вибіркового поглинанні домішок хімічними реакціями з активним компонентом поглинача (*хемосорбція*). *Абсорбційна очистка* – безперервний і, як правило, циклічний процес, так як поглинання домішок зазвичай супроводжується регенерацією поглинального розчину і його поверненням на початок циклу очищення. При фізичній абсорбції (і в деяких

хемосорбційних процесах) регенерацію *абсорбенту* проводять нагріванням і зниженням тиску, в результаті чого відбувається десорбція поглинутих газових домішок.

Більшість хемосорбційних процесів газоочистки оборотні. При підвищенні температури поглинального розчину, хімічні сполуки, що утворилися при хемосорбції, розкладаються, з регенерацією активних компонентів розчину, що поглинає, і з десорбцією поглинутої домішки. Цей прийом покладений в основу регенерації хемосорбентів в циклічних системах газоочистки. Хемосорбція застосовується для тонкого очищення газів, при порівняно невеликій початковій концентрації домішок.

Як абсорбент застосовують воду, розчини амоніаку, луги та карбонати лужних металів, солі мангану, етаноламін, масла, суспензії кальцій гідроксиду, манган і магній оксиди, магній сульфат та ін.

Останнім часом адсорбційні методи виходять на перший план, як надійний засіб захисту атмосфери від токсичних газоподібних речовин, що забезпечує можливість концентрування та утилізації цих речовин.

Адсорбція твердими поглиначами заснована на вибіркового поглинанні з парогазової суміші певних компонентів за допомогою *адсорбентів* – твердих високопористих ластичн матеріалів, що володіють розвиненою питомою поверхнею. Промислові адсорбенти, що найчастіше використовуються в газоочистці – це активоване вугілля, силікагель, алюмогель, природні та синтетичні цеоліти (молекулярні сита). Основні вимоги до промислових сорбентів – висока поглинальна здатність, вибірковість дії (селективність), термічна стійкість, тривала служба без зміни структури і властивостей поверхні, можливість легкої регенерації. Найчастіше для санітарної очистки газів застосовують активоване вугілля завдяки його високій поглинаючій здатності і легкості регенерації. Адсорбційна установка, що складається з декількох реакторів, працює безперервно, так як одночасно одні реактори знаходяться на стадії очистки, а інші – на стадіях регенерації, охолодження та ін. Регенерацію проводять нагріванням, наприклад, випалюванням органічних речовин, пропусканням гострого або перегрітого пару, повітря, інертного газу (азоту). Іноді адсорбент, що втратив активність (екранований пилом, смолою), повністю замінюють.

Каталітичні методи очищення газів засновані на реакціях в присутності твердих каталізаторів. В результаті каталітичних реакцій, домішки, що знаходяться в газі, перетворюються на інші сполуки. На відміну від попередніх методів домішки не поглинаються з газу, а трансформуються в нешкідливі сполуки, наявність яких допустимо у вихлопному газі, або в сполуки, що легко видаляються з газового потоку. Якщо утворені речовини підлягають

видаленню, то потрібні додаткові операції (наприклад, вилучення рідкими або твердими сорбентами).

Адсорбційно-каталітичні методи застосовують для очищення промислових викидів від сульфур (IV) оксиду, гідроген сульфіді і сульфур-органічних сполук. Каталітичні методи отримують все більше поширення завдяки глибокому очищенню газів від токсичних домішок (до 99,9%) при порівняно невисоких температурах і звичайному тиску, а також, при досить малих початкових концентраціях домішок. Каталітичні методи дозволяють утилізувати теплоту реакції, тобто створювати енергозберігаючі системи. Установки каталітичної очистки прості в експлуатації і малогабаритні.

В менших масштабах застосовуються *термічні методи* спалювання (або допалювання) горючих забруднень, спосіб хімічної взаємодії домішок з сухими поглиначами і окиснення домішок озonom. Термічні методи знешкодження газових викидів можуть бути застосовані при високій концентрації горючих органічних забруднювачів або карбон (II) оксиду, коли концентрація горючих забруднювачів близька до нижньої межі займання. Домішки слугують паливом, температура процесу становить 750-900°C, і теплоту горіння домішок можна використовувати для інших процесів. Коли концентрація горючих домішок менше нижньої межі займання, то необхідно підводити деяку кількість теплоти ззовні. Найчастіше теплоту підводять додаванням пального газу, і його спалюванням в газі, що очищується. Горючі гази проходять систему утилізації теплоти і викидаються в атмосферу.

Для повноцінного очищення газових викидів доцільні комбіновані методи, в яких застосовується оптимальне для кожного конкретного випадку поєднання грубої, середньої та тонкої очистки газів і парів. На перших стадіях, коли вміст токсичної домішки великий, більше підходять абсорбційні методи, а для доочищення – адсорбційні або каталітичні.

Найбільш надійним і найбільш економічним способом охорони біосфери від шкідливих газових викидів є перехід до безвідходного виробництва, або до безвідходних технологій. Мається на увазі створення оптимальних технологічних систем із замкнутими матеріальними та енергетичними потоками. Таке виробництво не повинно мати стічних вод, шкідливих викидів в атмосферу і твердих відходів, і не повинно споживати воду з природних водойм.

При неможливості досягти *ГДК* очищенням, використовують багаторазове розведення токсичних речовин або викидів через високі димові труби, для розсіювання домішок у верхніх шарах атмосфери. В *табл. 1* вибірково наведено *ГДК* деяких атмосферних забруднювачів.

Гранично допустимі концентрації атмосферних забруднювачів

Речовини	ГДК, мг/м ³ макс. (разова середньодобова)	
	Амоніак	0,2
Ацетальдегід	0,1	0,1
Ацетон	0,35	0,35
Бензин	1,5	1,5
Гексахлоран	0,03	0,03
Ксилоли	0,2	0,2
Манган та його сполуки	-	0,01
Арсен та його сполуки	-	0,003
Метанол	1,0	0,5
Нітробензен	0,008	0,008
Карбон (II) оксид (CO)	3,0	1,0
Нітроген оксиди (в перерахунку на N ₂ O ₅)	0,085	0,085
Фосфор оксиди (в перерахунку на P ₂ O ₅)	0,15	0,05
Ртуть	0,0003	0,0003
Свинець	-	0,0007
Гідроген сульфід	0,008	0,008
Карбон сульфід	0,03	0,005
Сульфур діоксид SO ₂	0,5	0,05
Фенол	0,01	0,01
Формальдегід	0,035	0,012
Гідроген флуорид	0,05	0,005
Хлор	0,1	0,03
Гідроген хлорид	0,2	0,2
Карбон тетрахлорид	4,0	2,0

Контрольні питання та завдання

1. З якою метою проводять розрахунки техно-економічних показників виробництв? Як вони розраховуються?
2. Які фактори можуть обмежувати швидкість хімічної взаємодії? Яка різниця між дифузійним і кінетичним механізмом реакції?
3. Чим відрізняються хладагенти від теплоносіїв? Які речовини виконують функцію теплопередачі?
4. Визначте послідовність очистки газів від забруднень твердими частками.

Розв'яжіть задачі:

1. Масовий склад негашеного вапна 0,95 CaO, 0,012 CaCO₃, 0,038 домішок. Його добувають обпалюванням вапняку, що містить 0,85 масових частин CaCO₃. Розрахуйте коефіцієнт використання вапняку на 1 т негашеного вапна.
2. Розрахуйте коефіцієнт використання колчедану, що містить 28% сульфуру на 1 т 92%-вої контактної сульфатної кислоти. Виробничі витрати становлять 8%.
3. Розрахуйте потужність печі пилового обпалювання колчедану, якщо її діаметр 4,2 м, висота 8 м, а інтенсивність 1000 кг/м³ на добу.
4. Розрахуйте інтенсивність та потужність колони синтезу амоніаку діаметром 140 см, висотою 14 м, якщо за 10 діб вироблено 3000 т аміаку.
5. Яка маса води теоретично необхідна для розчинення 100 кг технічного кальцій оксиду, який містить 5% магній оксиду і 3% домішок, що не взаємодіють з водою. Складіть матеріальний баланс.

Розділ 2. Організація процесів при підготовці сировини

Сировина – це природний матеріал, який переробляється в будь-якому технологічному процесі. Сировина є продуктом праці, оскільки на її добування і підготовку до переробки вже витрачена певна праця. *Напівфабрикат* – це сировина ряду виробництв, яка підлягала промисловій обробці. *Відходи* – побічні продукти, які не використовуються на даному виробництві, але які можуть слугувати сировиною для деяких інших підприємств.

Сировину класифікують за різними параметрами. За походженням сировина буває: мінеральна, рослинна, тваринна. За агрегатним станом – газоподібна (коксіві гази, повітря, азот, кисень), рідка (нафта, соляні росоли), тверда (руди). За хімічним складом – неорганічна, органічна.

Для економії та досягнення більшої кількості продуктів здійснюють *комплексне використання сировини* – це виготовлення з одного виду сировини декількох видів продукції. Прикладом може бути виробництво кольорових металів, з поліметалічних руд, з яких одночасно добувають декілька металів.

Мінеральна сировина – це корисні компоненти, які добувають із земних надр, які можуть бути економічно ефективно використовуватись в народному виробництві.

Види мінеральної сировини:

- *рудна сировина* – це гірські породи і мінерали, які містять метали у чистому вигляді або у вигляді їх сполук, з яких можна економічно вигідно отримувати метали;

- *нерудна сировина* – це різні гірські породи або мінерали, які є сировиною того чи іншого виробництва, але не можуть бути джерелом для добування металів (сульфурвмісні, фосфорити, апатити, солі, пісок, гравій);

- *горюча сировина* – вугілля, нафта, торф та інші корисні копалини органічного походження, які використовують в якості палива або хімічної сировини.

Для ефективності використання сировини визначається кларк корисного компоненту в ній. *Кларк* – це величина, яка показує вміст певної речовини в сировині. За ступенем визначеності родовища, запаси мінеральної сировини поділяють на промислові запаси – придатні для використання, та перспективні, які можуть розроблятися в майбутньому. Залежно від характеру робіт і виду сировини, що добувається, родовище має специфічну назву: *рудники, шахти, копальні, промисли, кар'єри*.

Рослинна і тваринна сировина поділяється на *харчову та технічну сировину*.

§ 2.1. Добування і підготовка сировини до переробки

Для підвищення виробничості (потужності) підприємства сировину *збагачують (концентрують)*. Будь-яка мінеральна сировина складається з мінералів, які становлять її основу для певного технологічного процесу, і пустої породи. Щоб відділити корисні мінерали від домішок і перетворити звичайн сировину на *концентрат*, руду збагачують. Використання концентрованої сировини зменшує витрату палива, дає змогу ефективно використовувати тепло реакції, застосовувати менші об'єми апаратури для переробки сировини і виробляти продукцію вищої якості.

Метою збагачення є збільшення концентрації корисного мінералу в сировині шляхом видалення з пустої породи. Завдяки збагаченню добути концентрати мають стандартний, більш постійний й однорідний склад і властивості, ніж вихідна сировина, що дає можливість створити стабільний технологічний режим при переробці. Якщо до складу мінеральної сировини входить ряд корисних компонентів, то при її збагаченні, утворюються кілька різних концентратів. Під час збагачення виділяють основні параметри процесу:

Вихід концентрату – відношення кількості добутого концентрату до кількості вихідної сировини (виражається у %).

Ступінь вилучення – відношення кількості компонента в концентраті до кількості цього самого компонента в сировині.

Ступінь збагачення – відношення вмісту корисного компонента в концентраті до відсоткового вмісту корисного компонента в сировині.

Основними операціями попередньої обробки сировини можуть бути:

- ✓ класифікація (сортування) сировини за розмірами шматків;
- ✓ подрібнення породи;
- ✓ брикетування і спікання (*агломерація*);
- ✓ збагачення: гравітаційне, флотаційне, хімічне, термічне тощо;
- ✓ зневоднення (фільтрація, сушіння) або зволоження;
- ✓ відділення пилу.

Класифікація сировини за розмірами шматків має велике практичне значення і проводиться за вимогами технології. Наприклад, після розділення на грохотах мідного колчедану на шматки 25-250 мм і, окремо, на шматки 25 мм в перетині, перша група йде на виплавку міді у ватержакетних печах, а друга – у ванних печах.

Класифікацію сировини за густиною і розмірами шматків проводять після подрібнення матеріалу. Для грубого подрібнення використовують *щоківі* або *конусні дробарки* (рис. 5), при чому отримують часточки діаметром 300-100 мм. В щоківій дробарці подрібнення відбувається роздавленням і розколюванням між нерухомою і рухомою щоками. Конусні дробарки більш продуктивні, і

роздавлення відбувається при обертанні нецентрованого конусу та контакті з нерухомими кожухом дробарки. Для середнього і дрібного подрібнення до 100-10 мм використовують *валкові, ударно-відцентрові та ударні* дробарки. Для тонкого подрібнення використовують *барабанні і кільцеві млини*, в яких подрібнення досягає 2-0,075 мм. Матеріал подрібнюється у внутрішній частині барабану, який обертається навколо осі, подрібнюючими тілами, які мають більшу густину і масу (стальні кулі, стержні, галька), або самоподрібненням. Подрібнюючі тіла заповнюють барабан приблизно наполовину. В кільцевих млинах подрібнюють матеріали малої або середньої твердості. Робочою частиною таких млинів є ролик або кулі, які стирають або роздавлюють матеріал на поверхні нерухомого або обертового кільця. Надтонке подрібнення здійснюють на *вібраційних, струмінних та колоїдних млинах* до $1,75-0,1 \cdot 10^{-3}$ мм.

Для класифікації сировини за розмірами часточок (*фракцій*) використовують грохоти (рис. 6). *Грохот* – сита з отворами різних розмірів. Вони бувають *барабанного (а), плоского (б) та хитаючого (в)* типів. Проходячи через отвори різного діаметру, відбувається розділення сировини на різні фракції, розміри яких залежать від величини отворів. Барабанні та хитаючі грохоти спочатку відділяють найдрібнішу фракцію, а потім більші, при чому найбільші шматки сировини випдають в кінці грохоту та направляються на повторне подрібнення. Грохоти плоского типу розділяють сировину від більшої фракції до найдрібнішої.

Брикетування використовують для укрупнення сировини шляхом зволоження та стиснення. Спікання є схожим процесом до брикетування, яке відбувається при нагріванні.

§ 2.2. Способи збагачення твердих матеріалів

Усі способи збагачення сировини ґрунтуються в основному на відмінності фізичних (іноді хімічних) властивостей корисних компонентів мінералів і пустої породи. В основу механічних способів збагачення покладено фізичні властивості мінералів, такі як розміри і форма зерна, густина, характер поверхні, колір і блиск, магнітні властивості, електропровідність, властивість мінералу змочуватись або незмочуватись водою. Хімічні способи збагачення ґрунтуються на розчинності складових частин сировини в тому самому розчиннику та на різному відношенні окремих компонентів сировини до окиснювачів, розкладання при нагріванні та ін.

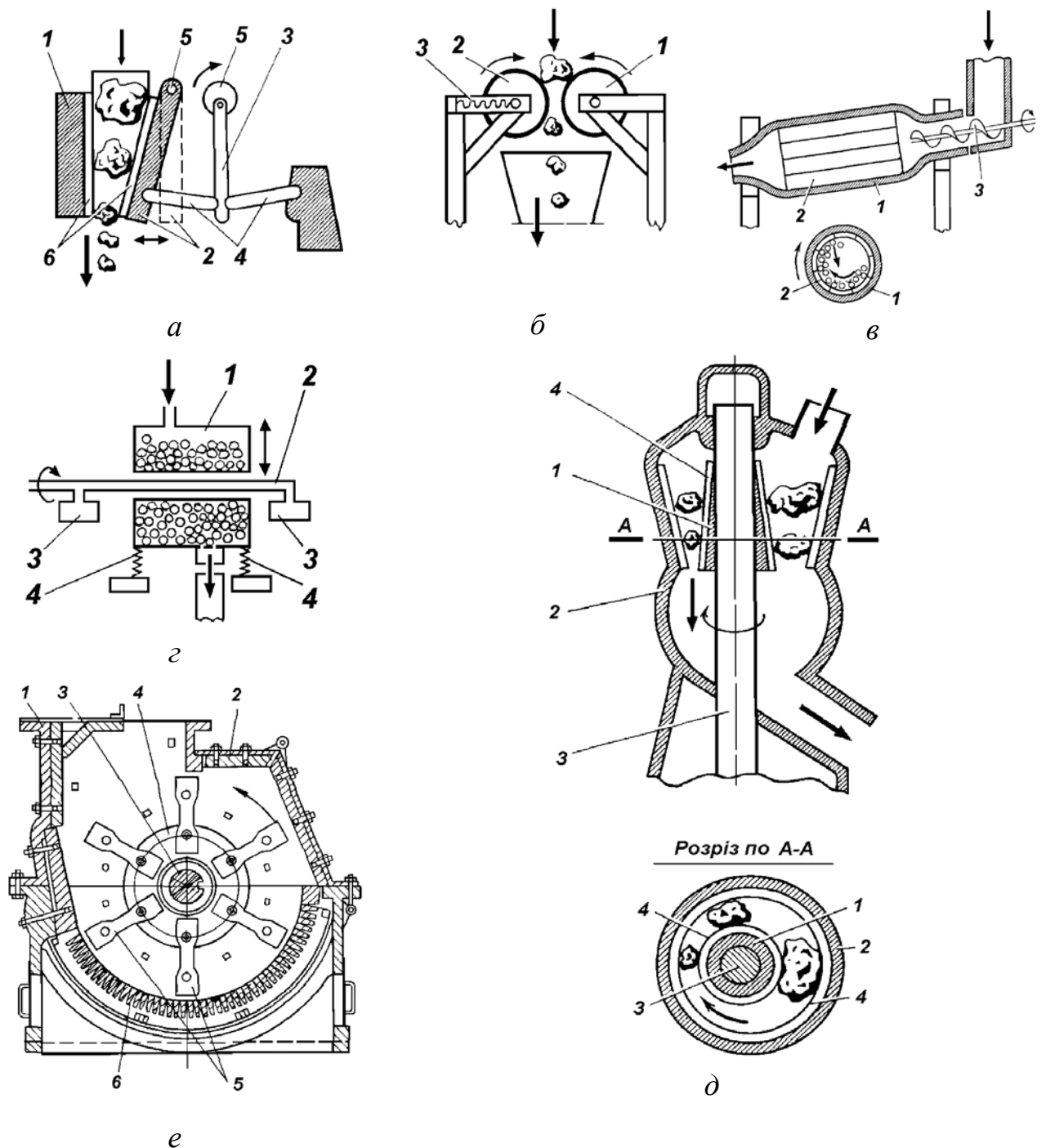


Рис. 5. *Машины для подрібнення: а – щокова дробарка: 1 – нерухома щока; 2 – два положення рухомої щоки; 3 – шатун; 4 – розпірні плити; 5 – вали; 6 – плити із марганцевої сталі; б – валкова дробарка: 1 – нерухомий вал; 2 – рухомий вал; 3 – пружина; в – кульовий млин: 1 – корпус; 2 – плити з марганцевої сталі; 3 – подача подрібненого матеріалу шнеком; г – вібраційний млин: 1 – корпус; 2 – вал; 3 – вантаж, що викликає коливання; 4 – пружини; д – конусна дробарка: 1 – конус, що обертається; 2 – нерухомий конус; 3 – вал; 4 – плити з марганцевої сталі; е – молоткова дробарка: 1 – корпус, 2 – сталеві плити, 3 – горизонтальний вал, 4 – диски, 5 – молотки, 6 – колошникові решітка.*

Найпростішим способом механічного збагачення є ручне рудозбирання, яке полягає у відбиранні породи вручну за її зовнішніми ознаками – кольором, блиском, розміром шматків або зерен. Для прискорення цього процесу

застосовують стрічкові транспортери або столи, що обертаються з невеликою швидкістю.

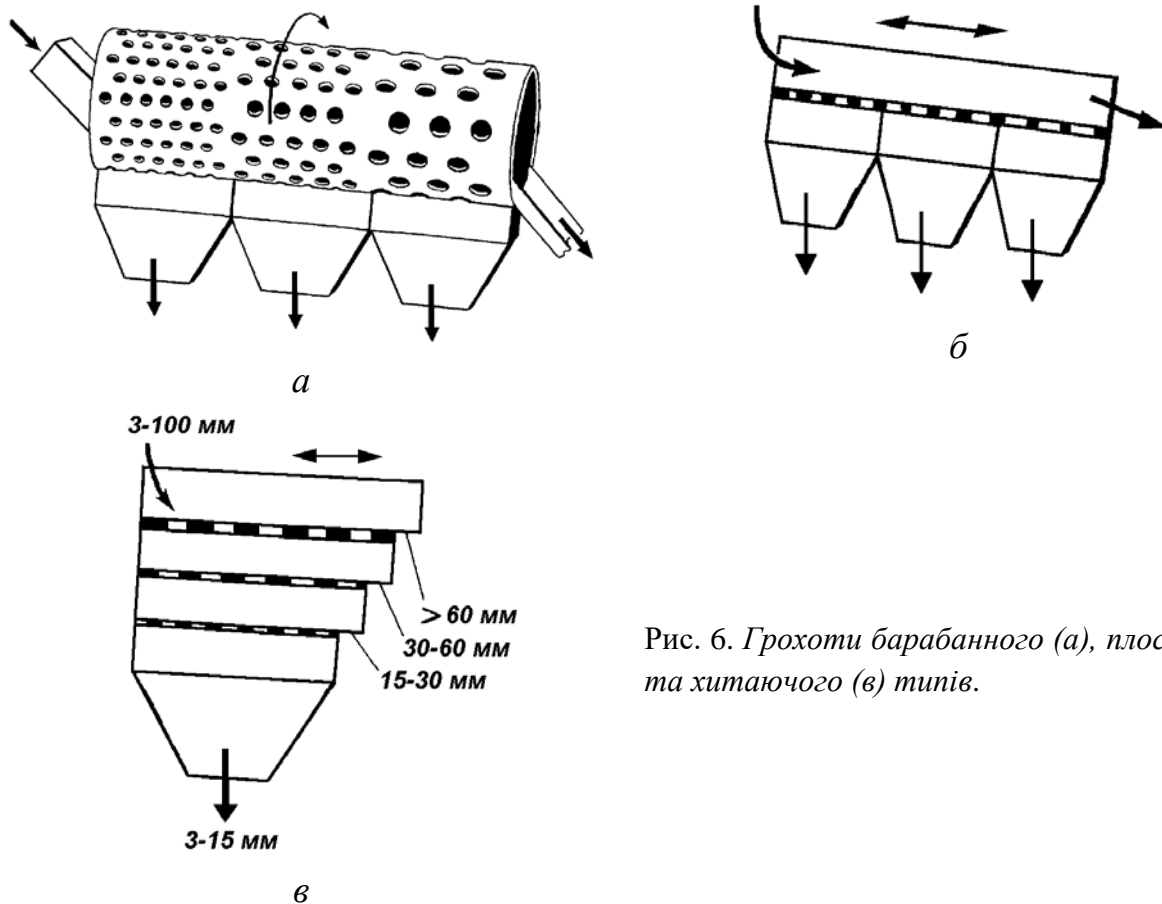


Рис. 6. Грохоти барабанного (а), плоского (б) та хитаючого (в) типів.

Розсіювання (грохочення) матеріалів за крупністю їхніх зерен застосовують тоді, коли порода складається з міцних і крихких мінералів. Повітряне збагачення здійснюється в сепараторах (спіральні або гвинтові сепаратори).

В основу електромагнітного збагачення покладено різні магнітні властивості мінералів, які входять до складу сировини. Частинки мінералу, що намагнічуються при проходженні через магнітне поле відхиляються від свого попереднього шляху (рис. 7, а) і падають окремо від частинок, які не зазнають впливу магнітного поля.

Електростатичні сепаратори служать для розділення матеріалів, які мають різну електропровідність.

Гравітаційне або гідравлічне збагачення (мокре чи сухе) ґрунтується на різній швидкості осадження в рідині або газовому потоці зерен різних розмірів або різної густини. Дуже ефективними є відцентровані гідравлічні класифікатори (рис. 7, б), робота яких базується на дії відцентрових сил. Практично гідравлічні класифікатори мають вигляд спіралі з певним діаметром, який дозволяє розділяти корисну породу від пустої породи. Подрібнений і змішаний з водою матеріал (пульпа) подається у відстійник, розділений

перетинками на три осаджувальні камери. Великі і важкі часточки осідають у камері *I*, середні – в камері *II*, найлегші – в камері *III*. Залежно від кількості осаджувальних камер можна добути будь-яку кількість фракцій. Осадження легших фракцій полегшується внаслідок зменшення швидкості потоку та розширення відстійника.

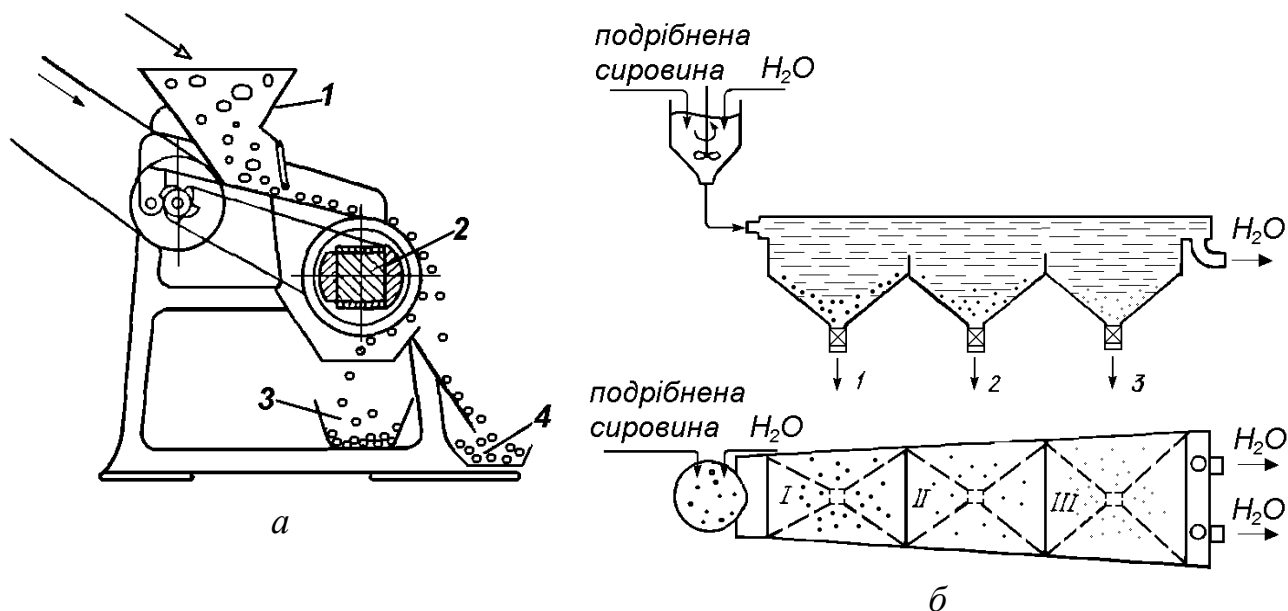


Рис. 7. *Машини для збагачення сировини: а – Схема дії електромагнітного сепаратору: 1 – вихідна руда; 2 – електромагніт; 3 – концентрат; 4 – відвал; б – Схема мокрого гравітаційного збагачення: I, II, III – осаджувальні камери, 1 – важка (крупнозерниста) фракція, 2 – середня фракція, 3 – легка (дрібнозерниста) фракція.*

Найбільш поширеним сучасним способом збагачення є *флотація* (рис. 8). Флотаційним способом розділяють на кілька фракцій поліметалічні сульфідні руди, збагачують кам'яне вугілля та ін. Флотаційне збагачення засноване на різному відношенні поверхні мінералів до води. Гідрофобні мінерали не змочуються водою, спливають на поверхню води, а мінерали, які змочуються водою (гідрофільні), опускаються на дно.

Мінерали, що не змочуються, прилипають до бульбашки повітря, за рахунок дії сил відштовхування, які ніби втягують всередину мінерал, і разом з бульбашкою піднімаються на поверхню, утворюючи піну. Отже, для процесу флотації потрібно створити такі умови, щоб зерна мінералів і пустої породи, яку потрібно відокремити, неоднаково змочувались водою. Чим дрібніші часточки, тим більше співвідношення їх поверхні до об'єму (і маси), і тим сильніше відбувається змочування. Тому перед флотацією проводять тонке подрібнення мінералів до розміру часточок діаметром 0,1-0,3 мм. Дуже дрібні гідрофобні часточки спливають незалежно від їх густини. Таким чином, при

флотації легше спливають більш важкі гідрофобні часточки корисного мінералу, ніж легкі часточки пустої породи.

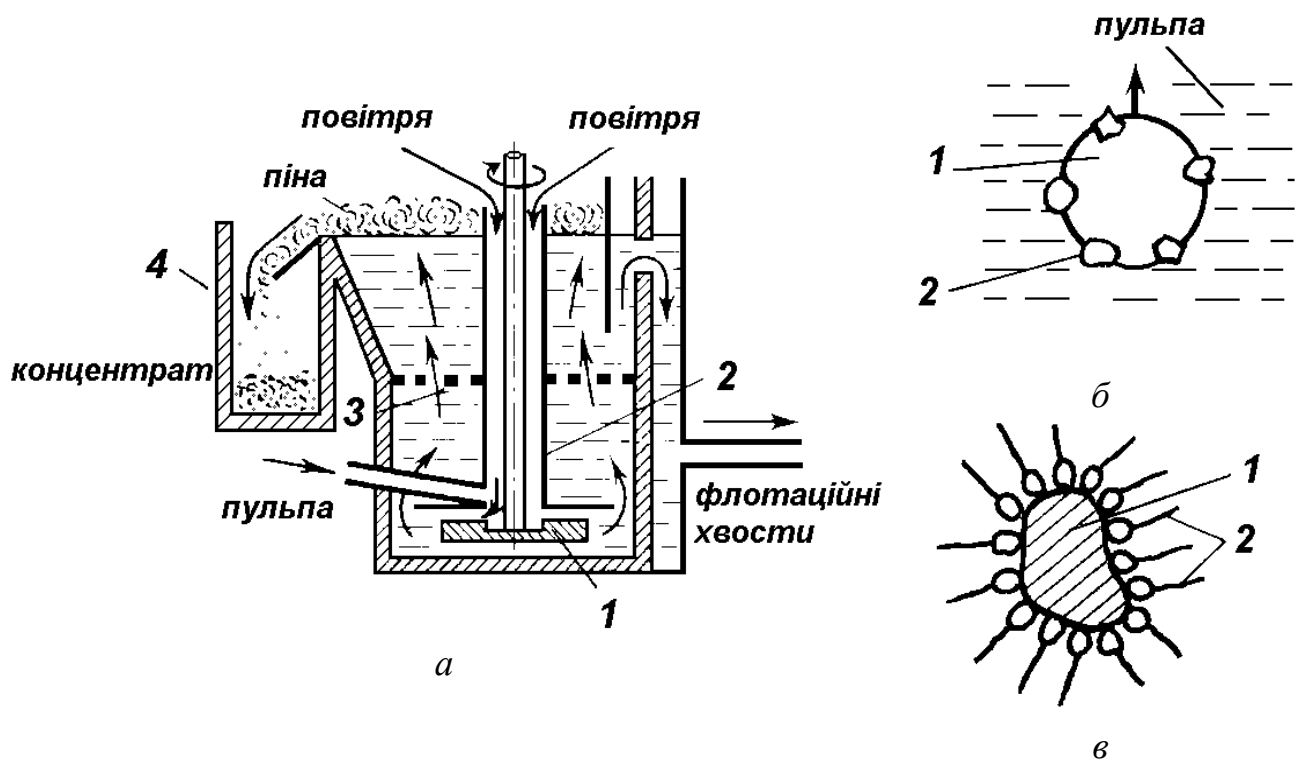


Рис. 8. Пінна флотація: *а* – механічна флотаційна машина: 1 – змішувач; 2 – труба для подачі повітря; 3 – решітка; 4 – жолоб для концентрату; *б* – флотація незмочуючих водою, гідрофобних частинок в бульбашки повітря: 1 – бульбашки повітря; 2 – частинки; *в* – адсорбція збирача на поверхні частинок флотаційного матеріалу: 1 – частинка; 2 – молекули чи йони збирача.

Для створення сприятливих умов флотації в пульпу вводять спеціальні *флотореагенти*. Для збільшення стійкості повітряних бульбашок і утворення стабільної піни на поверхні пульпи, в неї вносять *піноутворювачі*, тобто поверхнево-активні речовини, які утворюють адсорбційні плівки на поверхні бульбашок. *Депресори* – ускладнюють спливання часточок, збільшуючи гідрофільність поверхні сировини. До *регуляторів*, які створюють реакцію середовища, належать сульфатна кислота та її солі, вапно, сода та ін. речовини.

Процес флотації здійснюється у флотаційних машинах, де пульпа перемішується і насичується повітрям, яке диспергується на дрібні пухирці. За способом перемішування й аерації пульпи, флотаційні машини поділяються на *механічні*, *пневмомеханічні* і *пневматичні*. Широке застосування мають пневмомеханічні машини, в яких перемішування пульпи здійснюється одночасно *імпелером* і стисненим повітрям.

Через порожній вал, що обертає імпелер, подається стиснене повітря, що диспергується за допомогою імпелера і підтримує в зваженому стані частки руди флотаційної пульпи, що знаходиться в камері машини. Пінний продукт

через зливний поріг подається на подальше розділення флотаційного концентрату. Продуктивність таких машин може досягати 6 т сировини на годину.

Метод флотації тепер широко застосовують для добування КСІ з силвініту або карналіту, для збагачення апатитів і фосфоритів, бариту, магнезиту, вугілля, графіту, вапняків, піску, а також для очистки стічних вод.

Крім наведених методів збагачення застосовується ще *термічне збагачення*, яке базується на різній плавкості мінералів, що входять до складу суміші. Збагачення методом *екстракції* деяких компонентів суміші рідин широко застосовується в технології органічних речовин. Газові суміші збагачуються або розділяються на окремі компоненти послідовною конденсацією газів, послідовною *ректифікацією* з попередньо зрідженої суміші газів, абсорбційно-десорбційним і адсорбційно-десорбційним методами.

§ 2.3. Вода в хімічній промисловості

Вода відіграє надзвичайно важливу роль у природі і в житті людини. Загальна кількість води становить близько 0,05% маси планети Земля. Немає сфери людської діяльності, яка не була б пов'язана з використанням води. Вода виконує важливу роль в хімічній промисловості. Це пов'язано з комплексом цінних властивостей води. Будучи універсальним розчинником і одним з найбільш поширених каталізаторів, вода дає можливість здійснювати багато хімічних реакцій з великою швидкістю в розчинах. В ряді виробництв вода є сировиною і реагентом, який безпосередньо бере участь в основних хімічних реакціях, наприклад у виробництві водню, сульфатної, нітратної і фосфатної кислот. В багатьох виробництвах хімічної, металургійної, харчової і легкої промисловості вода використовується як розчинник твердих, рідких і газоподібних речовин. Часто її використовують для перекристалізації, для очистки гузоподібних, рідких і твердих продуктів від домішок. Використовують воду і при різних вологих способах підготовки сировини: флотації, гравітаційному збагаченні, пульпуванні сипучих матеріалів. У всіх перерахованих прикладах вода безпосередньо виконує технологічні функції. В значно більших об'ємах вода використовується як теплоносій. Це пояснюється великою теплоємністю води, її доступністю і безпечністю у використанні. Водною охолоджують реагуючі маси, нагріті в результаті екзотермічних реакцій, газоподібні і рідкі кінцеві продукти. Водяною парою або гарячою водою нагрівають взаємодіючі речовини, для прискорення реакцій або для компенсації затрат теплоти при ендотермічних процесах, для переведення матеріалів з одного агрегатного стану в інший. Оскільки вода майже не піддається стисненню, її використовують в різних установках для передачі тиску, для

руйнування ґрунту, добування вугілля, транспортування різних матеріалів тощо. У районах з дешевою електроенергією вода може бути джерелом для добування водню, кисню і важкої води.

Промислові підприємства споживають величезну кількість води. Наприклад для виробництва 1 т алюмінію витрачається 1500 т води, 1 т віскозного шовку – близько 1200 т свіжої і 1500 т оборотної води. Велика кількість промислової води після охолодження і очистки може бути знову використана на підприємстві, тому вона називається *оборотною*.

§ 2.4. Характеристика природних вод

Завдяки тому, що вода є добрим розчинником багатьох твердих, рідких і газоподібних речовин, у природі ніколи не буває такої чистої води, яка б задовольняла вимоги техніки. Навіть дощова і снігова вода містить у собі певну кількість розчинених речовин, хоч і вважається найчистішою. Розрізняють механічні домішки, які містяться у воді у замуленому стані, і хімічні – розчинені у воді солі та гази. Залежно від походження і складу природні води можна поділити на три групи: атмосферні, наземні і підземні або ґрунтові.

Атмосферні води (вода з дощу і снігу) характеризуються найменшим вмістом домішок, переважно у вигляді розчинених газів: кисню, вуглекислого газу, нітроген оксидів, гідроген сульфід, органічних речовин, пилу. Атмосферна вода майже не містить розчинених солей. Проте в районах хімічних заводів знайдено до 70 мг H_2SO_4 в 1 л дощової води. *Сухий залишок* після випарювання 1 л дощової води становить в середньому 40 мг.

Наземні води – це води річок, озер, морів і океанів. Склад води річок і озер значною мірою залежить від кліматичних умов, поверхні ґрунту, забруднення стічними водами. Води річок і озер порівняно з ґрунтовими містять набагато менше розчинених солей і газів, однак у них більше змулених часточок, органічних речовин і різних мікроорганізмів. Майже завжди можна зустріти кальцій, магній, натрій, калій гідрогенкарбонати, а також сульфати і хлориди. В морській воді присутні майже всі елементи періодичної системи Д.І. Менделєєва, включаючи дорогоцінні і радіоактивні. Сухий залишок після випарювання 1 л морської води становить 30-40 г. Дуже важливим є те, що води річок і озер мають здатність самоочищатись: під впливом сонячної енергії і дії корисних мікроорганізмів, а шкідливі мікроорганізми у воді гинуть.

Ґрунтові води відзначаються великим вмістом мінеральних речовин, а часто і газів. Як правило, ці води прозорі і позбавленні мікроорганізмів та замулених часточок. В ґрунтових водах містяться майже всі ті солі, що і в морській воді, проте в значно менших кількостях. Води з рудників та шахт часто містять солі кольорових і рідкісних металів, йоду, бром, гідроген

сульфіду тощо, бувають забарвлені. Важливим джерелом сировини для хімічної промисловості є підземні мінеральні води, насичені різними солями. Води насичені натрій хлоридом, служать сировиною для виробництва Na_2CO_3 , NaOH , Cl_2 і H_2 . Грунтові води з певним складом розчинених у них мінеральних речовин і газів часто бувають лікувальними. Наприклад, широко відомі лікувальні води Трускавця, Миргорода, Моршина, Хмельника та інші.

За фізичним станом домішки бувають нерозчинні, колоїдні та розчинні. Крім того, забруднення бувають неорганічні (пісок, глини, іони важких металів, мінеральні солі, руди тощо), органічні (рослинні: залишки рослин, плодів, злаків ті ін.; тваринні: фізіологічні виділення людей та тварин, залишки тканин тварин; синтетичні: нафтопродукти, продукти органічного синтезу, поверхнево-активні речовини тощо), бактеріальні та біологічні (притаманні стічним водам харчових підприємств, біофабрик, підприємств мікробіологічної промисловості).

Серйозну загрозу для водойм представляють пестициди та мінеральні добрива, які можуть потрапляти з дощовими чи талими водами. Джерелами забруднень також служать ливневі води міських територій. Вони складають приблизно 8-15% від показників господарчо-побутових вод. На екологічний стан водойм впливають оброблені води фабрик та заводів, теплових та ядерних електростанцій, які викликають зменшення кисню у воді. Це сприяє розвитку синьо-зелених водоростів, збільшенню токсичності шкідливих домішок, що призводить до гибелі живих організмів та припинення самоочищення.

Для очищення природних та стічних вод, зазвичай використовують фізико-хімічні (*коагуляція та флокуляція, відстоювання, флотація, фільтрування, мембранна сепарація, сорбція та каталіз*), хімічні (нейтралізація, осадження, окиснення та відновлення) або біологічні (аеробні та анаеробні) методи.

Вимоги до якості питної води регламентуються ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості (наказ № 1257 від 23.10.2014). Для визначення якості води, що використовується користуються показниками якості води:

- ✧ *загальний вміст солей,*
- ✧ *твердість,*
- ✧ *прозорість,*
- ✧ *окиснюваність,*
- ✧ *pH води ,*
- ✧ *колір,*
- ✧ *запах,*
- ✧ *смак,*
- ✧ *температура,*

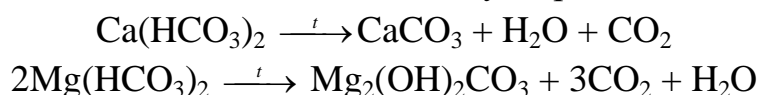
- ✧ електропровідність,
- ✧ зміни при зберіганні,
- ✧ бактеріальна і радіоактивна забрудненість.

Загальна кількість солей (*солемісткість*) або *мінералізація води*, визначається *сухим залишком* (мг/л), який утворюється при випаровуванні 1 л води і висушуванні його при 105-110°C. Вода, яка містить менш як 1 г солей на 1 кг води, називається *прісною*, більш як 1 г – *солonoю* або *морською*. Вміст органічних домішок визначають за різницею мас між сухим і прожареним до червоного жару (450-500°C) залишком.

Для хімічних виробництв основним показником якості води служить її *твердість*, яка зумовлена наявністю солей кальцію і магнію. Твердість води визначають у міліграм-еквівалентах (або мілімоль-еквівалентах) іонів Ca^{2+} або Mg^{2+} , які містяться у вигляді солей в 1 л води. За твердістю технічну воду класифікують як:

- дуже м'яка вода (0-1,5 ммоль-екв/л);
- м'яка (1,5-3,0 ммоль-екв/л);
- середньої твердості (3,0-6,0 ммоль-екв/л);
- тверда (6,0-10,0 ммоль-екв/л);
- дуже тверда (більш як 10,0 ммоль-екв/л).

Розрізняють три види твердості води: тимчасову, постійну і загальну. *Тимчасова* (карбонатна або усувна) твердість зумовлена наявністю у воді $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, які при кип'ятінні води перетворюються в нерозчинні CaCO_3 або $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ і випадають в осад, який утворює накип:



Постійна твердість зумовлена наявністю у воді всіх інших (в основному хлоридів, нітратів і сульфатів) солей кальцію і магнію. Тимчасова і постійна твердість разом утворюють *загальну твердість*.

Прозорість води визначається товщиною шару води в циліндрі, через який ще видно зображення позначки на дні циліндра. Прозорість води визначається візуально або за допомогою фотоелемента.

Окиснювальність (*окиснювальне число*) води зумовлюється наявністю у воді органічних речовин і визначається кількістю міліграм калій перманганату, що витрачаються на окиснення при кип'ятінні протягом 10 хв з надлишком KMnO_4 1 л води. В перерахунку на кисень вона не повинна перевищувати 3 мг/л.

Кислотність, або реакція води, характеризується концентрацією катіонів гідрогену, або *pH*. Вода вважається нейтральною, коли $pH = 6,5-7,5$, кислою, коли $pH < 6,5$ та лужною, коли $pH > 7,5$. Реакція *pH* природних вод близька до

нейтральної, а оборотних вод залежить від характеру виробництва. Залежно від призначення води до кислотності ставлять суворі вимоги, допустимі домішки регламентуються відповідними ДСТУ. Особливо жорсткі норми встановлено на вміст у питній воді іонів, що містять As, Pb, F, Cu і Zn.

Бактеріальна чистота. Згідно з санітарними вимогами, питна вода повинна бути безпечною з бактеріологічного боку. Загальна кількість бактерій в 1 л води після 24-годинного відстоювання при 37°C не повинна перевищувати 100, в тому числі, кількість кишкових паличок не повинна бути більше 3.

Кількість завислих у воді твердих часточок визначається фільтруванням проби через стандартний фільтр і виражається в мг на 1 л. Питна вода не повинна містити більш як 1,0-1,5 мг/л дрібних завислих часточок, а для великих – вміст не більш як 0,2 мг/л.

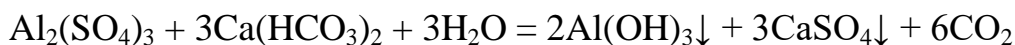
До промислових вод іноді ставлять навіть більші вимоги щодо вмісту солей і газів, ніж до питної. Надзвичайно високі вимоги ставлять до вмісту у воді кисню і карбон діоксиду, особливо, коли воду використовують для нагрівальних котлів, які працюють під тиском. Твердість води при цьому не повинна перевищувати 0,01 ммоль-екв/л, вміст O₂ – 0,03 мг/л, силікатної кислоти – 0,03 мг/л і загальний вміст солей 1-2 мг/л. Не більше як 0,2 мг/л солей може бути у воді, яка використовується у виробництві напівпровідників, люмінофорів тощо.

§ 2.5. Підготовка технологічної води

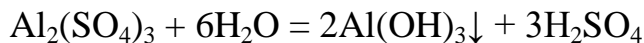
Промислова водопідготовка – це комплекс операцій і методів, які забезпечують очистку води, тобто видалення з неї шкідливих домішок, що перебувають у розчиненому, колоїдному і завислому стані у воді. Методи очистки води вибирають залежно від кількості і складу домішок у воді, а також вимог, які ставляться до неї виробництвом. Основні операції водопідготовки полягають в очищенні від завислих домішок відстоюванням, коагуляцією і фільтруванням, потім пом'якшенням, а в окремих випадках – знесоленням, нейтралізацією, дегазацією та знезараженням. Здебільшого на водоочисних станціях запроваджують комбіновані методи очистки.

Насамперед, позбуваються грубих завислих і змулених часточок *відстоюванням* води у спеціальних бетонових відстійниках, через які вода проходить з невеликою швидкістю. Щоб прискорити відстоювання змулених та колоїдних часточок, вдаються до *коагуляції*. Більшість колоїдних часточок у воді (глина, силікатна кислота, гуміни) мають негативні заряди. Тому для коагуляції вибирають такі *коагулянти*, які у воді утворюють позитивно заряджені частинки: Al₂(SO₄)₃, Al(OH)₃ або Fe(OH)₃. Внаслідок нейтралізації заряду колоїдні часточки укрупнюються і осідають. Одночасно коагулянт

реагує з солями, які зумовлюють тимчасову твердість і зменшує їх кількість у воді:



Якщо у воді карбонатна твердість мала, то $\text{Al}(\text{OH})_3$ утворюється завдяки реакції гідролізу:



Одночасно відбувається процес адсорбції на поверхні осаду органічних, забарвлених речовин, внаслідок чого вода знебарвлюється. На рис. 9 наведено схему очистки води.

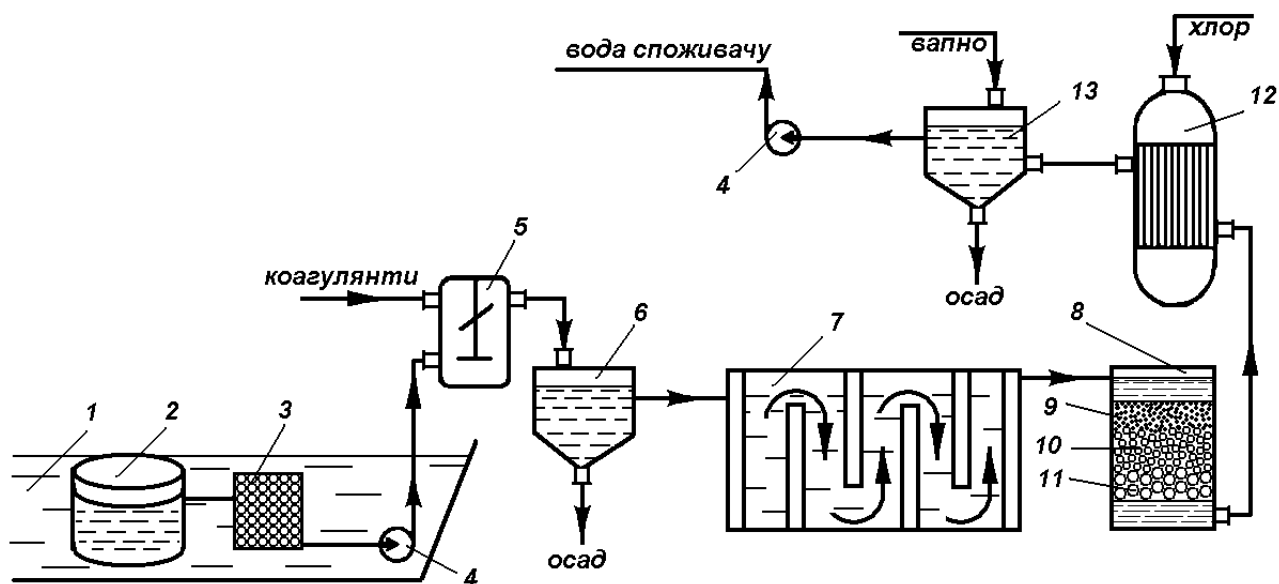


Рис.9. Схема очистки природної води: 1 – водоймище, 2 – колодязь, 3 – фільтр грубої очистки, 4 – насос, 5 – змішувач, 6 – реакційна камера, 7 – відстійник, 8 – піщаний фільтр, 9 – пісок, 10 – щебінь, 11 – гравій, 12 – знезаражувач, 13 – нейтралізатор.

Вода з водоймища надходить у колодязь і насосом подається у змішувач, де обробляється коагулянт, який подається з дозатора. Через розподільник вода з коагулянт надходить у реакційну камеру. Внаслідок гідролізу, в камері утворюються обемисті часточки, або які разом з домішками осідають у відстійнику. Вода через напірний бак надходить на фільтр для освітлення. Для прискорення осадження великих пластівців і руйнування колоїдних структур застосовують *флокулянти*. Після коагуляції і відстоювання вода надходить на фільтрування через піщані фільтри. Так кількість кишкових паличок у воді після такого фільтрування зменшується на 70-80%.

Флотація здійснюється в тому випадку, якщо домішки здатні утворювати комплекс «частка-повітря» з густиною, меншою густини води. Густина домішок зазвичай більша густини води, тому для здійснення флотації потрібно, щоб *адгезія* (тобто злипання) мікропухирців повітря й часточок була вища змочувальної дії води на часточці.

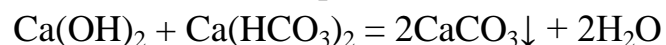
Фільтрування – метод проціджування суспензії через пористий матеріал, який затримує тверді домішки й пропускає воду. Якщо розміри часток більші розмірів пор фільтруючого матеріалу, то частки залишаються на поверхні матеріалу. Цей тип фільтрування називається *поверхневим, осадовим* чи *опорним*. Якщо частки проходять всередину матеріалу завантаження, то метод називається фільтруванням в об'ємі, або *об'ємним фільтруванням*. Для фільтрування питної води використовують *піщані фільтри*, які мають висоту 1 м, ширину 3-4 м і довжину до 40 м. Верхній шар такого фільтру складається з піску, середній – з щебеня, а нижній – з гравію. При такому розташування фракцій фільтру відбувається поступове збільшення розміру часток зерна фільтру, створюється від'ємний тиск, і вода втягється фільтром, що прискорює процес фільтрації. На поверхні такого фільтру утворюється щільна плівка з колоїдних частинок, мікроорганізмів, в результаті чого відбувається додаткова дезинфекція і фільтрація, оскільки мікроорганізми затримуються утвореною плівкою.

Пом'якшення води полягає у вилученні солей кальцію і магнію. В промисловості застосовують різні методи пом'якшення, суть яких полягає у зв'язуванні іонів кальцію і магнію в нерозчинні сполуки. Для пом'якшення твердості промислових вод застосовують термічні, хімічні і фізико-хімічні методи. *Термічний метод* полягає в тому, що воду нагрівають до кипіння, внаслідок чого гідрогенкарбонати розкладаються, утворюючи нерозчинні солі. Цей метод дуже повільний і потребує великої витрати палива.

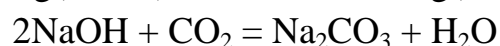
За реагентами, що застосовуються для пом'якшення води *хімічним методом* відрізняють *вапняковий, содовий, натронний і фосфатний*.

Найбільш економічні, комбіновані методи пом'якшення води, які забезпечують одночасне видалення тимчасової і постійної твердості, зв'язування карбонат-аніонів, видалення іонів феруму, коагулювання органічних та інших домішок. Таким методом є вапняково-содовий з додаванням фосфатів для повнішого пом'якшення.

За *вапняковим* методом, вода обробляється гашеним впрном, при чому відбувається видалення тимчасової твердості:

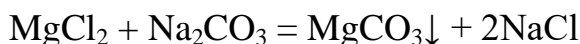
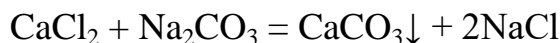
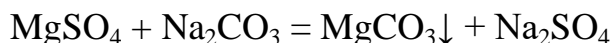
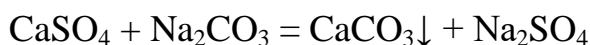


Натронний метод полягає в обробці води натрій гідроксидом:

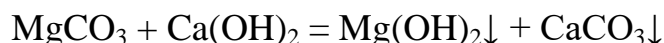


Содовий. Сода використовується переважно разом з вапном і натрій гідроксидом, тому що вони добре видаляють тимчасову твердість, а сода – постійну.

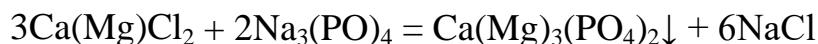
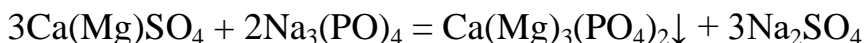
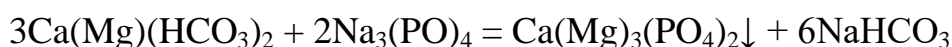
Кальцій і магній сульфати і хлориди реагують з содою:



Магній карбонат, як більш розчинний, реагує далі з вапном:



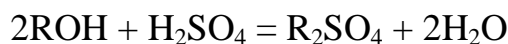
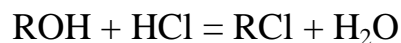
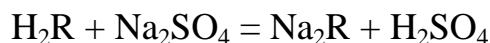
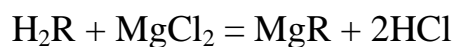
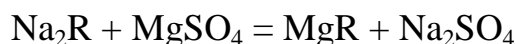
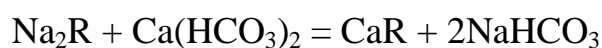
Фосфатний. Натрій фосфат – реагент дорогий, і тому тільки невеликі кількості його додають до соди і вапна:



Для видалення слідів силікатної кислоти, воду підкислюють сульфатною або хлоридною кислотою до $pH = 2-6$, і додають натрій метаалюмінат (NaAlO_2), внаслідок чого утворюється колоїдний осад силікатної кислоти, який легко відфільтровується.

Значний економічний ефект дає поєднання хімічного методу пом'якшення води з фізико-хімічним, тобто *іоннообмінним* методом. Суть його полягає у видаленні з води іонів кальцію і магнію за допомогою *іонітів* – речовин, здатних обмінювати іони, що входять до їх складу, на іони солей, які є у воді. До іонообмінників належать штучні речовини (*пермутити*), природні мінерали (цеоліти, глауконіт тощо), а також синтетичні смоли, сульфоноване вугілля та ін. Дуже поширений природний іонообмінник – глауконіт $(\text{K,Na})_2\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$. Природні іонообмінники потрібно добре прожарювати, щоб збільшити іонообмінну силу – *ємність поглинання*. Застосовуючи іонообмінники, можна повністю знесолити воду. Для цього воду спочатку пропускають через *H-катіоніт*, який обмінює гідроген-катіони на Ca^{2+} і Mg^{2+} , а потім кислий розчин фільтрують через *ОН-аніоніт*, який обмінює OH^- на аніони (або *Cl-аніоніт*, який обмінює Cl^-). Кількість іонів, яку може поглинути іонообмінник, коливається від 0,3 до 3% маси іонообмінника. Обмінна здатність іонообмінника зменшується при збільшенні розміру його зерна, зниженні температури і збільшенні твердості води. Тому іонообмінну очистку завжди комбінують з хімічною. Спочатку хімічним способом зменшують твердість води, а потім проводять так звану “тонку очистку” за допомогою іонообмінників. Цим методом можна знизити вміст іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} до 0,035-0,07 ммоль-екв/л.

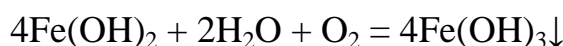
Реакція іонообміну в твердій воді схематично можна виразити такими рівняннями:



де R – залишок іоніту.

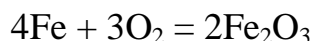
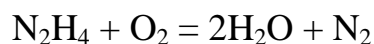
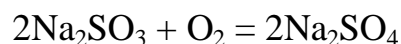
Реакція іонообміну оборотна, між розчином і іонітом встановлюється рухома сорбційно-іонна рівновага. Регенерацію *Na-катіонітів* здійснюють за допомогою насичених розчинів кухонної солі, а *H-катіонітів* – за допомогою розчинів мінеральних кислот. Аніоніти регенерують розчинами лугів або карбонатів. *Знесолення* води, а також видалення O_2 і CO_2 здійснюють обов'язково, якщо вода призначена для котлів високого тиску.

Для усунення смаку і запаху через воду продувають повітря. При цьому з води видаляються іони Fe^{2+} і Mn^{2+} .



Реакція домішок з повітрям внаслідок контактування води з киснем повітря називається *аерацією*. Для цього вода розбризкується на якомога більшу площу. Для повного знесолення води застосовують *дистиляцію, виморожування, електрохімічні і іонообмінні методи*. Електрохімічні методи ґрунтуються на використанні *електродіалізу та електроосмосу*.

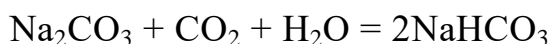
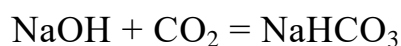
Видалення кисню з води – *деаерацію*, часто здійснюють за допомогою Na_2SO_3 , гідрозину або заліза:



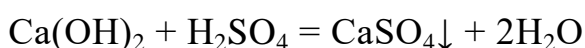
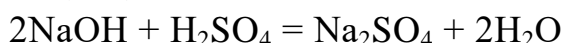
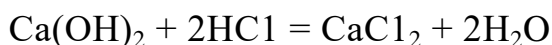
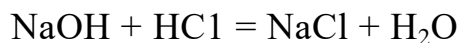
Кисень можна видалити ще при кип'ятінні, особливо під вакуумом.

Нейтралізацією називаються обробка води з метою регулювання значення *pH*. Нейтралізацію застосовують для очистки оборотної води, яка забруднюється кислотами у виробничих процесах. Використовують для цього соду. Якщо артезіанські води проходять по гранітних породах, то в такій воді може виявитися підвищений вміст CO_2 . Вода може стати кислою після обробки її коагулянтами. Карбон діоксид нейтралізується різними лужними агентами. Реакції нейтралізації описуються наступними рівняннями:





Якщо мова йде про кислі виробничі стічні води, або ж про лужні регенераційні розчини іонообмінної технології, то, як правило, нейтралізацію проводять хлоридною або сульфатною кислотою:



При обробці стічних вод, обов'язково розглядається можливість взаємної нейтралізації кислих і лужних стоків, якщо ті й інші утворюються в технологічному циклі виробництва.

Нейтралізація може відбуватись з утворенням відносно малорозчинного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, випадання якого в осад, призводить до значних ускладнень, оскільки він відкладається на стінках трубопроводів і апаратури. Розчини гіпсу мають здатність до перенасичення, що згодом призводить до посиленої кристалізації. Для зменшення цього явища, застосовують рециркуляцію (повернення осаду, що утвориться, в зону реакції). Повернення концентрованого розчину перешкоджає перенасиченню й сприяє тим самим підтримувати умови рівноваги.

Знезараження води проводиться на водоочисних станціях після очищення її всіма іншими методами. Знезаражування води досягається кип'ятінням, хлоруванням, озонуванням, ультрафіолетовим випромінюванням, додаванням слабких розчинів солей важких металів (аргентуму, купруму та ін.). Проте найпоширенішим способом знезаражування води в Україні поки що є її хлорування: воно економічне, надійне і просте, хоча й екологічно небезпечне.

Хлор, який беруть з невеликим надлишком, окиснює органічні речовини, бактерії, катіони феруму, H_2S та ін. Відповідно до стандартів, у водопровідній воді може бути 0,1-0,2 мг/л залишкового хлору. Практично Cl_2 беруть в розрахунку 1-5 мг на 1 л води. Надлишок видаляють за допомогою $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , SO_2 , FeSO_4 або активованим вугіллям.

Останнім часом знезараження води в Європейських країнах та деяких містах України здійснюють озонуванням або дією ультрафіолету в спеціальних ваннах.

§ 2.6. Поняття про ГДК води

Вода, яка застосовується на виробництві, містить різні механічні домішки, а також розчинені кислоти, луги, солі, отруйні речовини в різних комбінаціях. Води виробництв органічного синтезу містять фенол, нітробензен,

тринітротолуен та інші отруйні речовини, дуже шкідливі для живих істот. Особливо небезпечні для живої природи стічні води коксохімічних підприємств. В яких містяться фенол, піридинові основи та смоли, підприємств нафтопереробної промисловості, в яких містяться нафтові кислоти, меркаптани, нафта, целюлозно-паперових заводів та ін.

Для кожного підприємства встановлено санітарні норми граничного вмісту шкідливих і отруйних речовин у стічних водах, залежно від комбінації забруднень і розмірів водоймища, в яке збігають стічні води (табл. 3).

Таблиця 3

Гранична концентрація деяких отруйних сполук у стічних водах (в мг/л):

Сульфатної, хлоридної, нітратної кислот	20-35
Фенолів	0,001-0,002
Арсену, Купруму, ціанідних сполук	0,1-0,2
Меркурію	0,005
Плюмбуму	0,1-0,2
Нафти	25-30
Хлору	0,1-0,5

Контрольні питання та завдання

1. З якою метою здійснюють грохочення та подрібнення?
2. В чому особливість проведення флотаційного збагачення? За яких умов можна проводити флотацію?
3. Перерахуйте властивості води, які сприяють використанню її в усіх галузях хімічного виробництва.
4. Які хімічні реагенти використовують під час очистки природних вод?

Розв'яжіть задачі:

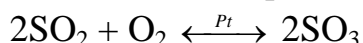
1. Скільки грамів гашеного вапна необхідно додати до 1 м³ води, щоб позбавитись тимчасової твердості, що дорівнює 2,9 ммоль/л
2. Твердість води обумовлена наявністю сульфатів кальцію. При дії на 10 л води розчином з 5,3 г соди утворилось 4,52 г кальцій карбонатів. Визначте твердість води.
3. Розрахуйте твердість води, якщо для усунення твердості 1 м³ її витратили 135 г натрій фосфату.
4. Розрахуйте твердість води, якщо для усунення твердості 1 м³ її витратили 159 г натрій карбонату.
5. Твердість води 0,35 ммоль екв./л. Скільки грамів Na₃PO₄ необхідно для пом'якшення 100 л води.

Розділ 3. Виробництво сульфатної кислоти

§ 3.1. Методи виробництва сульфатної кислоти

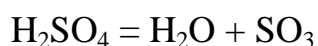
Перші відомості про властивості та добування сульфатної кислоти походять з X століття нашої ери. Нею користувались алхіміки та аптекарі. Добували сульфатну кислоту із природних ферум сульфатів. У XV ст. Був відкритий *нітрозний* (*камерний* або *бакенний*) спосіб. Пізніше, на основі відкриття, зробленого в 1793 р. Н. Клеманом та Ж. Б. Дезормом, про те, що селітра виконує роль каталізатора окиснення сірки, Гей-Люссак у 1827 р. запропонував вловлювати нітрозні гази у спеціальній башті. На основі винаходу Гей-Люссака був вперше побудований завод у 1842 р. Пізніше, як сировину, замість сірки почали використовувати сірчаний колчедан. Проте, нітрозним способом можна одержати лише 76%-ий розчин H_2SO_4 . Потрібно було використовувати ще й більш концентровану «димлячу» кислоту – *олеум*, яку добували з купоросів. Так розвиток виробництва, зокрема анілінових барвників, потребував саме концентровану кислоту. Причому об'єми тогочасних виробництв олеуму та його ціна не задовольняли потреб промисловості.

Протягом десятків років XIX століття німецькі хіміки шукали нові способи виробництва «димлячої» сульфатної кислоти. Й у 1831 р. Перегрін Філіпс відкрив реакцію взаємодії сульфур діоксиду з киснем над платиновим каталізатором. А у 1875 р. К. Вінклер вивчив дану реакцію. І вже у 1877 р. у виробництві було застосовано «метод Вінклера»:



Проте, таке виробництво виявилось низькорентабельним через малий вихід продукту. В 90-ті роки XIX століття Рудольф Кніч розробив рентабельний спосіб виробництва сульфатної кислоти. Він визначив оптимальні умови реакції окиснення сульфур (IV) оксиду над платиновим каталізатором. І вже у 1912 році 60% всієї кислоти добувалось контактним способом.

Моногідрат – сульфатна кислота (100% H_2SO_4) являє собою безбарвну оліїсту рідину з густиною $1,8303 \text{ г/см}^3$, що кипить при $279,6^\circ\text{C}$ при атмосферному тиску і замерзає при $+10,37^\circ\text{C}$. При температурі більше 200°C частково розкладається:



утворюючи *азеотропну суміш*, яка містить 98,3% H_2SO_4 і 1,7% H_2O з температурою кипіння $338,8^\circ\text{C}$. Кислота змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, утворюючи гідрати складу: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Розчин сульфур (VI) оксиду у сульфатній кислоті

називають *олеумом*. При підвищенні концентрації SO₃ від 18% до 65% та кристалізації утворюються тверді розчини олеуму. Всі сорти сульфатної кислоти що виробляються мають концентрації близькі до евтектичних сумішей, тобто концентрації, що мають низькі температури кристалізації. Наприклад 75%-ва, 93,3%-ва сульфатна кислота, олеум ($\omega(\text{SO}_3)_{\text{впл}} = 18,07\%$), мають температури кристалізації, що дорівнюють відповідно -41 ; $-37,85$; $-17,05^\circ\text{C}$.

Сульфатна кислота надзвичайно активна, вона дуже добре сполучається з водою, відбираючи її навіть від хімічних сполук. Рослинні і тваринні організми, що містять в своєму складі вуглеводи, обуглюються концентрованою сульфатною кислотою. У розбавленій H₂SO₄ вуглеводи гідролізують і утворюють цукри. На шкірі людини концентрована сульфатна кислота залишає важкі хімічні опіки.

За державними стандартами виробляють три сорти сульфатної кислоти:

- Технічна, що містить велику кількість домішок та має темний колір.
- Акумуляторна, що нормується по відношенню до вмісту металів, нітрогену та інших речовин, концентрація якої становить 92-94%
- Реактивна кислота, що виготовляється в платиновій та кварцовій апаратурі з концентрацією 92-94%, та може бути маркована як «х.ч.», «ч.д.а.», «ч».

Приблизно половина сульфатної кислоти, що виробляється використовується на виробництво добрив, кислот та солей. Також її використовують для виробництва кольорових та рідкісних металів, в металообробній промисловості, при очищенні нафтопродуктів, при виробництві лаків, фарб, ліків, спиртів, ефірів, синтетичних миючих засобів, отрутохімікатів, вибухових речовин, пластмаси, в текстильній промисловості, для протравлення тканин, в промисловості органічного синтезу, при виробництві штучного волокна, в харчовій промисловості при виробництві крохмалю, патоки.

§ 3.2. Отримання пічного газу

Сировиною для виробництва сульфатної кислоти слугує самородна сірка, гідроген сульфід та сульфід металів (Fe, Cu, Zn, Pb) або гіпс, при прожарюванні його з вугіллям.

Процес отримання кислоти складається з трьох стадій:

1. Отримання сульфур (IV) оксиду. Сульфур (IV) оксид отримують шляхом спалювання сульфурвмісної сировини в різних печах, в залежності від складу сировини.

Спалювання сірки. Реакція горіння сірки:



Реакцію проводять у *горизонтальній печі* (рис. 10), як правило при температурі близько 1200°C. Хоча температура залежить від футерування печі. Температуру в печі регулюють подачею повітря.

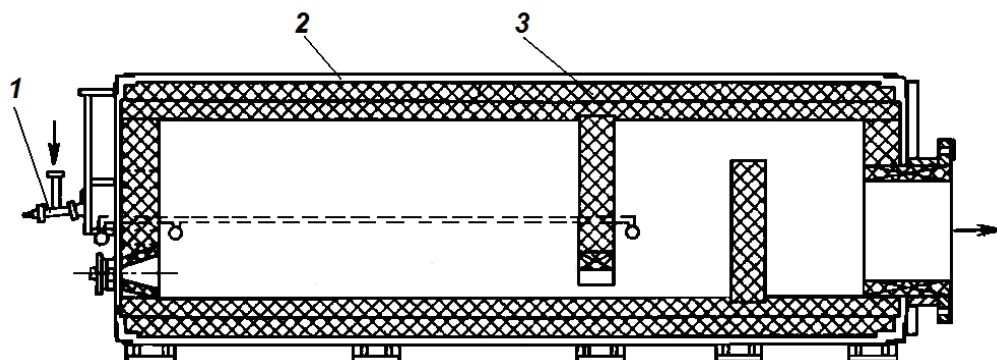


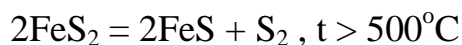
Рис.10. Печ для спалювання сірки: 1– форсунка; 2 – стальний кожух; 3 – цегляне футерування

Використовують самородну сірку, яка утворює поклади в земній корі. Для видобутку сірки в ґрунті роблять свердловину, в яку запускають перегріту водяну пару з температурою не менше 120°C. Поклади сірки при цій температурі розплавляються, і її в рідкому стані викачують насосами. Сірка надходить на завод в твердому стані. Її подрібнюють, плавлять, фільтрують, для очистки від домішок, і у рідкому стані подають форсунками в печ, де вона випаровується та згорає в потоці повітря, що подається з тиском $2\cdot 5\cdot 10^5 \text{ Па}$. Одержаний газ містить до 16% SO_2 .

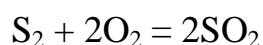
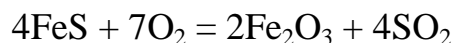
Випалювання сульфідів. Серед сульфідів найчастіше використовують *пірит* FeS_2 . Також як сировину використовують руди кольорових металів, наприклад: *сфалерит* (ZnS), *халькопірит* (CuFeS_2). Сульфідні руди використовують в якості сировини для одержання кольорових металів. Першою стадією хімічної переробки сульфідів є випалювання у результаті якого одержують *пічні газ*, які містять SO_2 . Застосування комплексної переробки руд дає змогу використовувати ці газу в виробництві сульфатної кислоти.

Пірит використовують безпосередньо на сульфатнокислотних заводах. Збагачений пірит, як і руди кольорових металів, спалюють в *механічних поличних печах*, в *печах в завислому стані*, або *печах з киплячим шаром*.

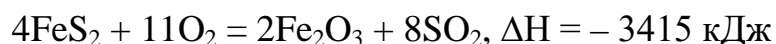
В поличних печах процес випалювання здійснюється з поступовим підвищенням температури, тому відбувається постадійне окиснення піриту. Перша стадія випалювання колчедану – є дисоціація піриту:



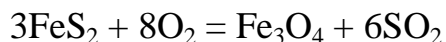
Друга стадія – окиснення продуктів дисоціації:



Сумарне рівняння:



Якщо утворюється залізна окалина, то:



У газову фазу крім компонентів повітря та сульфур діоксиду переходить SeO_2 , As_2O_3 і H_2O . В газі міститься також невелика кількість сульфур (VI) оксиду, який утворюється в результаті взаємодії SO_2 з киснем під дією каталізатора Fe_2O_3 . Твердий залишок (70-80% колчедану) складається з FeS_2 , FeS , SiO_2 , CaSO_4 , MgSO_4 , CuO і т.д., його використовують для виробництва шліфувального порошку та в якості добавки в цемент. Кисню подається в піч в 1,2-1,8 рази більше за потребу від стехіометричного співвідношення по реакції окиснення колчедану, що забезпечує більш повне окиснення сульфур, та більший вихід сульфур діоксиду. Перед використанням піриту його подрібнюють, піддають флотації. *Флотаційний колчедан* подають у піч.

Полічні печі (рис. 11) придатні для випалювання будь-якої сипучої сировини. У піч подають колчедан фракцією діаметром 3-5 см. Недопалок в таких печах містить близько 2% S, продуктивність становить до 35 т/добу, а максимальна температура в печі досягає 900°C . Отриманий пічний газ містить (в об.%) з 9% SO_2 , 9% O_2 , 82% N_2 , пірит перебуває в печі 8-10 год. Повітря подається з температурою 200°C , а пічний газ виходять з температурою $500\text{-}700^\circ\text{C}$. Вміст пилу в газі досягає до $10\text{-}15 \text{ г/м}^3$.

Печі в завислому стані (рис. 12) має максимальну робочу температуру 1100°C . Пічний газ містить до 13 об.% SO_2 , в недопалку залишається до 1,0-1,5% S, вміст пилу в пічному газі, що має температуру близько 1000°C , досить високий (до 100 г/м^3). Пірит в дрібнодисперсному стані розжарюється до червоного кольору і знаходиться у «завислому стані» через повітря, що знизу продувається під тиском $3\text{-}5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Потужність таких печей досягає 100 т/добу.

Печі в киплячому шарі (рис. 13) є найбільш продуктивними. Флотаційний колчедан подають як і в піч в завислому стані з діаметром часток 6-8 мм. Пічний газ містить до 15 об.% SO_2 , в недопалку міститься до 0,5% S. Недоліком роботи такої печі є високий вміст пилу в пічному газі (до 300 г/м^3), але потужність цієї печі досягає 200 т/добу. Швидкість реакції стає помітною при температурі приблизно 400°C й збільшується при підвищенні температури. Максимальна температура не повинна перевищувати 800°C , тому що при більш високій температурі розпочинається спікання твердих часток, що ускладнює проникнення кисню в кожен часточку колчедану і знижу його ступінь перетворення в сульфур (IV) оксид. В місці контакту повітря та колчедану температура може досягати 1600°C , тому в цьому місці розташовані водяні холодильники.

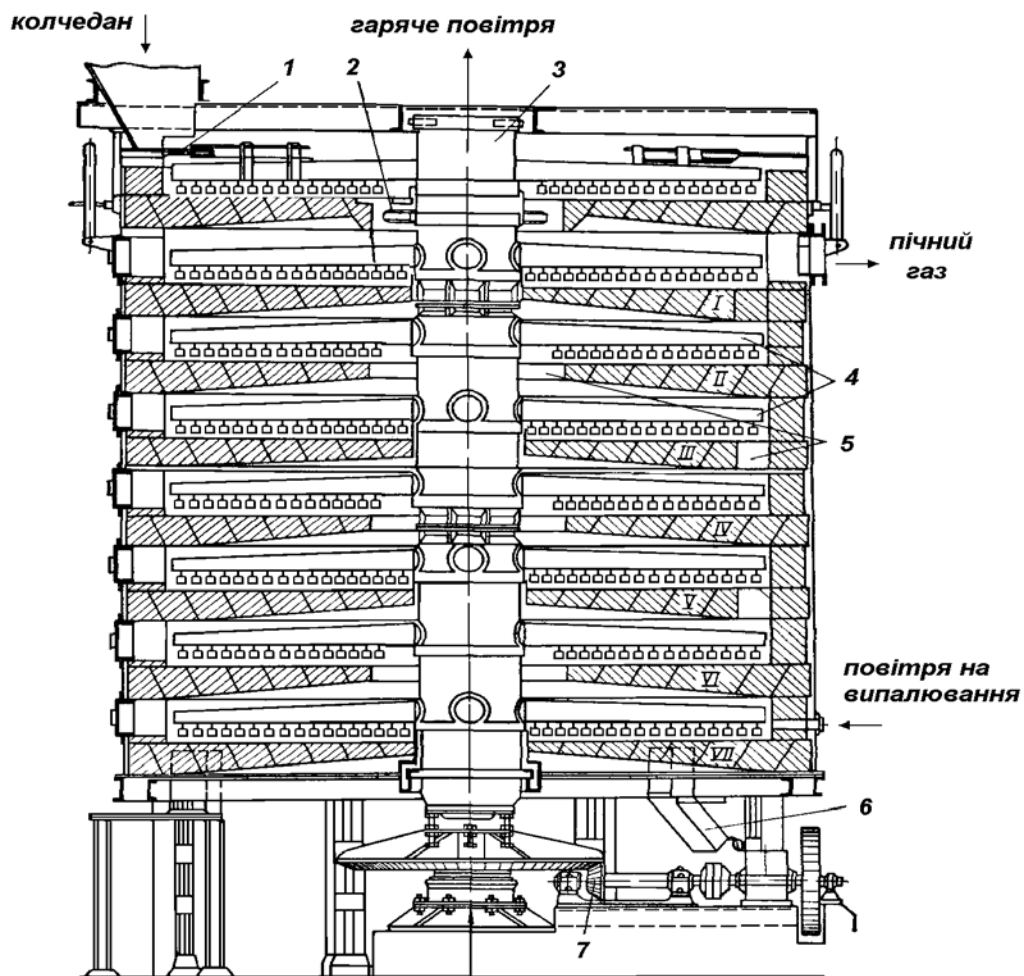


Рис. 11. Механічна полицна піч: 1 – завантаження, 2 – завантажувальна тарілка, 3 – обертовий вал, 4 – гребки, 5 – отвори у склепіннях, 6 – вихідна труба для недопалка, 7 – електропривід.

Зменшення частинок колчедану, тобто збільшення площі поверхні реагуючої речовини збільшує швидкість реакції. Проте чим дрібніші частинки тим щільніший шар колчедану й тим більший опір він чинить газів. Пропускаючи газ з певною швидкістю через шар дуже дрібних частинок можна досягти того що цей шар стане нещільним, частинки почнуть рухатись в потоці газу в різних напрямках, перемішуючись між собою. Проте вони не виходять за певні межі об'єму, які залежать від швидкості подачі повітря. За більшої швидкості тверді частинки можуть бути винесені потоком газу. Такий стан шару за зовнішнім виглядом нагадує киплячу рідину, тому шар одержав назву киплячого.

Подрібнений, очищений та вологий (після флотації) пірит зверху засипають за допомогою шнеку або форсунки в піч для обпалювання в «киплячому шарі». Знизу, за принципом протитоку, пропускають повітря, збагачене киснем, який додають для більш повного обпалювання піриту. За рахунок тепла що виділяється в результаті реакції підтримується висока температура в печі. Надлишок тепла відводять: по периметру печі проходять

труби з водою, яка постійно подається і тим самим охолоджує піч до потрібної температури. Гарячу воду використовують в подальшому для центрального опалення приміщень, що знаходяться поряд.

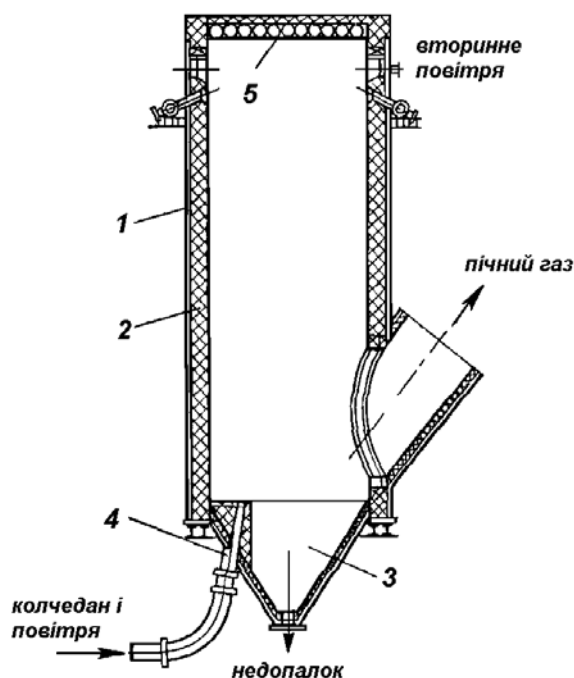
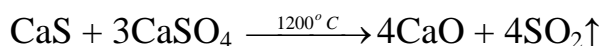
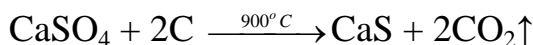


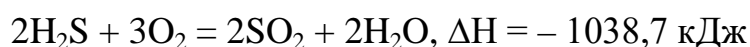
Рис. 12. Піч для випалювання в завислому стані: 1 – циліндричний кожух; 2 – футеровка; 3 – бункер для недопалку; 4 – форсунка для подачі суміші колчедану та повітря; 5 – охолоджуючий екран.

Печі обладнують автоматичним керуванням. Для підтримання оптимальних умов процесу в киплячому шарі вимірюють температуру та в залежності від її значення регулятор діє на привід шнека, змінюючи кількість колчедану, який подається в піч. Також відбувається регулювання кількості води, яка проходить через охолоджувальні елементи. Вивантаження та транспортування золи механізовані.

Прожарювання гіпсу з вугіллям. Вихідними продуктами для одержання сульфатної кислоти можуть бути ангідрид CaSO_4 та гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За методом Мюлера та Кюне до ангідриду додають дрібно мелений кокс. При температурі 900°C , кокс відновлює кальцій сульфат до сульфіду, який далі при температурі 1200°C взаємодіє із надлишковим сульфатом; при цьому утворюється сульфур (IV) оксид та негашене вапно:



Спалювання гідрогенсульфіду. Як сировину для одержання SO_2 можна використовувати гідрогенсульфід, який добувають з природного та коксового газів при їх очистці.



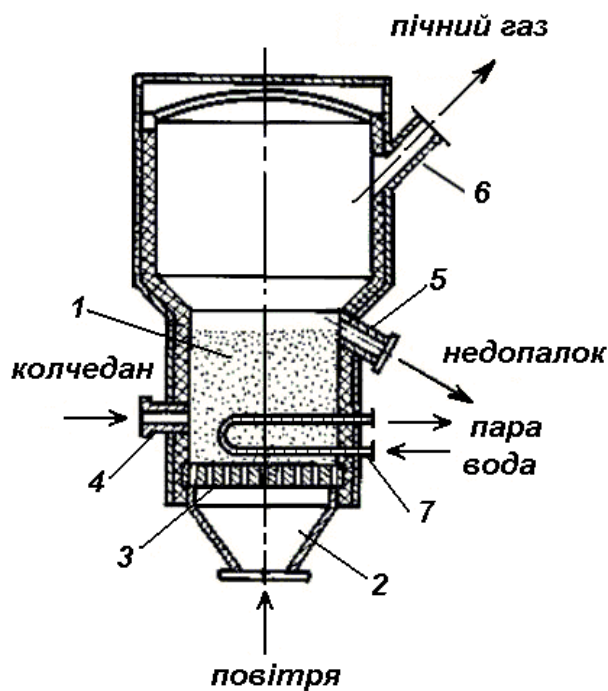


Рис. 13. Схема печі для випалювання колчедану в киплячому шарі: 1 – камера випалювання, 2 – бункер, 3 – решітка, 4 – патрубок для подачі колчедану, 5 – патрубок для виходу недопалку, 6 – газопровід для виходу пічного газу, 7 – водяний холодильник.

В якості реакторів використовують парові котли, обладнані пальниками через які надходить гідрогенсульфід та кисень. Можуть використовуватись й інші пристрої призначені для спалювання газоподібного палива. Особливістю процесу виробництва пічного газу з гідрогенсульфід є утворення суміші сульфур (IV) оксиду з водяною парою, що впливає на вибір умов для наступних стадій виробництва сульфатної кислоти.

Сульфатну кислоту з сульфур (IV) оксиду добувають двома способами: *нітрозним та контактним*.

Контактне виробництво сульфатної кислоти винайдено в 1831 р., а впроваджено у виробництво у 1875 р. Добутий SO_2 окиснюють киснем повітря за наявності твердих каталізаторів (платини, ванадій (V) оксиду тощо).

Пічні гази одержані при добуванні SO_2 необхідно очистити від пилу, арсен (III) оксиду, селен (IV) оксиду та деяких інших речовин, які спричиняють явище отруєння каталізатора на наступних стадіях виробництва. Отрутою є As_2O_3 , що окиснюється до As_2O_5 і утворює з V_2O_5 летку сполуку $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ ($t_{\text{кип}} = 600^\circ\text{C}$). Пічний газ спочатку очищують від пилу, потім – від отруйних речовин, далі – осушують. Очистка від пилу включає два етапи: попередня очистка та тонка очистка. Попередню очистку проводять у *циклонах* (рис. 14, а), тонку в *електрофільтрах* (рис. 14, б). В циклонах газовий потік рухається зверху вниз, по спіралі. При цьому частинки пилу відкидаються до стінок апарату, вдаряються об них, падають донизу та збираються у бункері, звідки видаляються. Висхідна труба, через яку пічний газ йде на подальшу очистку закрита цупкою тканиною або картоном, яка також фільтрує пічний газ від пилу. Попередня очистка дозволяє позбавитись від більших частинок пилу.

Електрофільтри є сухі, в яких відбувається очищення від пилу (до $0,25 \text{ г/м}^3$) при температурі $475\text{-}275^\circ\text{C}$, та мокрі – очищення від туманоподібних речовин. Електрофільтр живлять високою напругою близько $60\text{-}80 \text{ тис. В}$. В камері, викладеній зсередини цеглою, розміщено декілька вертикальних електродів у вигляді сіток із сталювого дроту, натягнутих на рами. Між сітками підвішені провідники із двоміліметрового дроту, до яких підводиться струм. Забруднений газ іонізується. Пилінки, сорбуючи іони, заряджаються та рухаються до електродів. Пил, який збирається на сітках та дротах, автоматично видаляється в бункер струшуванням, що створюється при ударах молотків об рами.

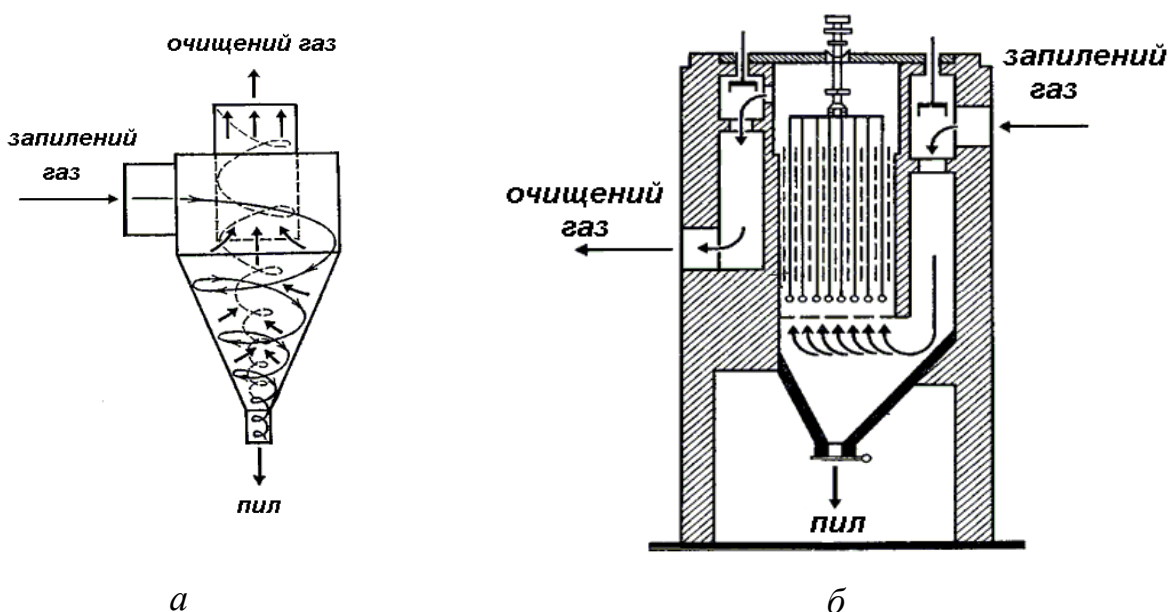


Рис. 14. Циклон (а) та електрофільтр (б).

Для очистки пічного газу (рис. 15) від отруйних домішок його пропускають через *промивні башти* з насадками, одна з яких зрошується $60\text{-}70\%$ -вою сульфатною кислотою і охолоджує пічний газ до 80°C . Інша промивна башта зрошується $30\text{-}40\%$ -вою кислотою та охолоджує його до $30\text{-}35^\circ\text{C}$, при чому відбувається очищення від домішок As_2O_3 та SeO_2 , які за даної температури переходять в твердий агрегатний стан. Туман сульфатної кислоти, що утворюється, конденсується в мокрих електрофільтрах, між якими знаходиться зволожувальна башта, яка зрошується 3% -вою сульфатною кислотою. Як наслідок краплі кислоти збільшуються в розмірах і залишаються в другому мокрому електрофільтрі. Для завершальної очистки газ сушать у башті, що зрошується концентрованою сульфатною кислотою ($93\text{-}95\%$ -вою).

Операції очистки пічного газу від отруйних домішок не проводять при використанні в якості сировини гідрогенсульфіду чи сірки.

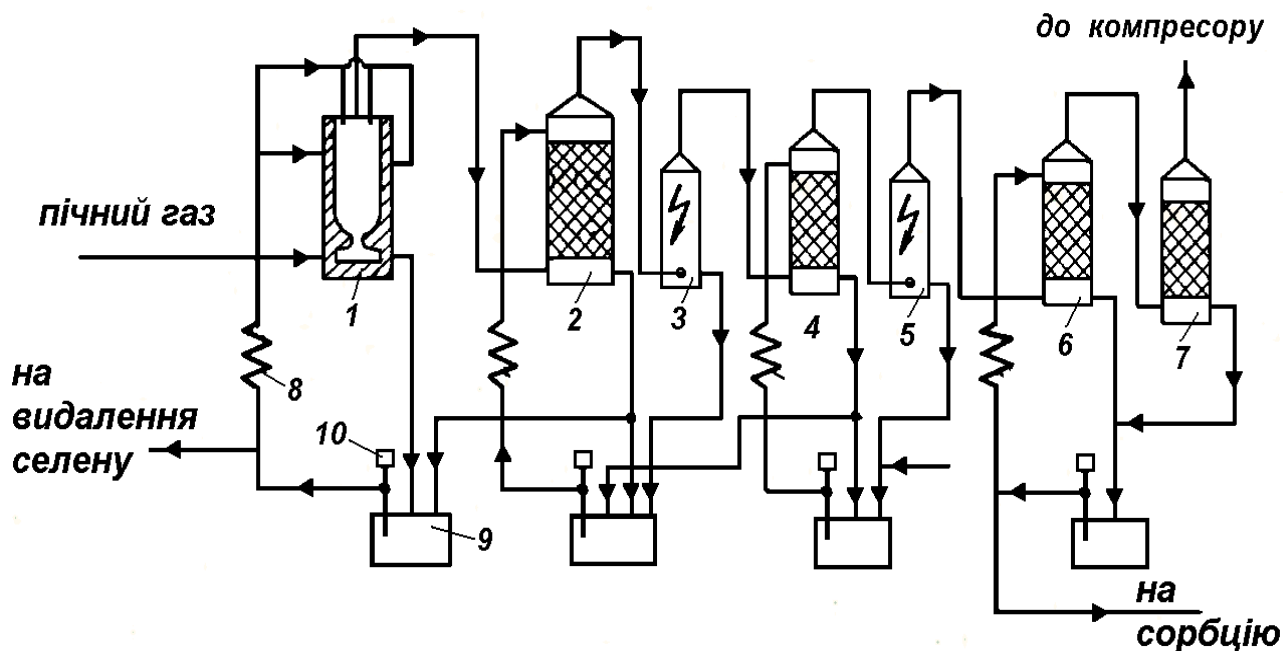


Рис. 15. Схеми спеціальної очистки пічного газу: 1 – перша промивна башта, 2 – друга промивна башта, 3 – перший мокрий електрофільтр, 4 – зволожувальна башта, 5 – другий мокрий електрофільтр, 6 – сушильна башта, 7 – бризкоуловлювач, 8 – холодильник, 9 – збірник кислоти, 10 – насос.

§ 3.3. Виробництво сульфур (VI) оксиду

Сульфур (VI) оксид утворюється в результаті каталітичного окиснення SO_2 киснем повітря:



Це екзотермічна, оборотна реакція, тепловий ефект її значний та складає при 500°C $94,3 \text{ кДж/моль}$. Змістити рівновагу даної реакції вправо, згідно з принципом Ле Шательє, можна змінивши температуру, тиск чи концентрації речовин.

Каталізаторами є платина, ферум, хром, купрум і ванадій оксиди. Швидкість каталітичної реакції залежить від складу каталізатора. Зокрема із помітною швидкістю на платиновому каталізаторі реакція відбувається вже за температури 250°C , на ванадієвому – за 400°C , на ферум (III) оксиді – за 550°C .

В якості каталізатора часто використовується сульфованадат на діатоміті (СВД): $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2,7\text{K}_2\text{O} \cdot 0,6\text{SO}_2 \cdot 0,75\text{CaO} \cdot 2,5\text{SiO}_2$, де активатором процесу є калій оксид, а каталізатор містить 7% ванадій (V) оксиду.

На основі експериментально вимірянних швидкостей окиснення сульфур (IV) оксиду на ванадієвому каталізаторі, встановлено, що реакція починається при 600°C , а оптимальна температура 440°C . Оптимальні розміри зерен каталізатору становлять 5 мм, тривалість реакції 3-4 с. В таблиці 2

наведена залежність рівноважного виходу SO_3 від температури при атмосферному тиску.

Таблиця 2

Залежність рівноважного ступеня окиснення SO_2 (рівноважного виходу SO_3) від температури при використанні ванадієвого каталізатору

Температура, °C	Рівноважний ступінь окиснення SO_2 , %	Температура, °C	Рівноважний ступінь окиснення SO_2 , %
400	99,2	600	73,4
450	97,5	650	58,5
500	93,4	1000	5,0
550	85,5		

Нижче (табл. 3) показано вплив тиску на рівновагу реакції окиснення, що відбувається при 600°C.

Таблиця 3

Залежність рівноважного ступеня окиснення SO_2 (рівноважного виходу SO_3) від тиску

Тиск, 10^5Па	0,981	9,81	98,1
Рівноважний ступінь окиснення SO_2 , %	73,4	89,5	96,4

Рівноважний ступінь окиснення SO_2 зростає також при збільшенні надлишку кисню у вихідній суміші. Так, при атмосферному тиску, температурі 450°C та складі вихідної суміші 12% SO_2 та 5,5% O_2 ступінь окиснення становить 87,5%, а при 7% SO_2 та 11% O_2 – вже 97,5%. Оптимальний склад газової суміші (в об.%): 7-7,5% SO_2 , 11% O_2 та 82% N_2 (що в перерахунку на об'ємне співвідношення пічного газу та повітря становить приблизно 1 : 1). На практиці використовують підвищення концентрації більш дешевого компонента, що знижує вартість кінцевого продукту, тому підвищується вміст кисню в газі який надходить в контактний апарат.

Нагрівання суміші починається в теплообміннику, який встановлений перед контактним апаратом. Суміш проходить між трубками теплообмінника і нагрівається. В контактному апараті суміш продовжує нагріватись до потрібної температури, проходячи між трубками в контактному апараті. Температура підтримується за рахунок виділення теплоти в реакції окиснення SO_2 в SO_3 .

Процес каталізу включає наступні стадії:

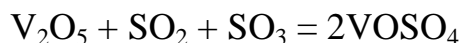
1. Дифузію реагуючих речовин на поверхню каталізатору,
2. Сорбція кисню каталізатором,

3. Сорбція SO_2 та руйнування молекули кисню з утворенням комплексу $SO_2 - O - kat$,

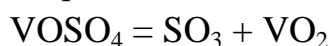
4. Утворення комплексу $SO_3 - kat$,

5. Десорбція SO_3 і дифузія його з пор каталізатору.

Каталіз супроводжується утворенням ванадил сульфату при температурі 440-450°C в результаті реакції:



Ванадил сульфат руйнується за реакцією:



А отриманий ванадій (IV) оксид окиснюється киснем газової суміші:



В наш час використовують також *контактні апарати* з киплячим шаром. При найнижчій температурі, за якої каталізатор зберігає свою активність (400°C), а рівновага зміщена в бік утворення SO_3 , швидкість реакції дуже мала. Із підвищенням температури швидкість реакції зростає, але рівновага порушується, і в газовій суміші залишається SO_2 . Тому дану реакцію проводять за певного температурного режиму: хімічну взаємодію починають за найбільш високої температури, при якій каталізатор ще достатньо стійкий, та поступово знижують її під час проходження реакції. В таких умовах процес йде з максимально можливою швидкістю та з високим виходом продукту.

Реакцію проводять при атмосферному тиску (тиск подачі повітря дорівнює 1,5-2,0 · 10⁵ Па). Хоча у наш час будуються й реактори для окиснення SO_2 в SO_3 при підвищеному тиску. Щоб підтримувався температурний режим необхідно постійно відводити теплоту реакції. Її утилізують перетворюючи воду на пару. Для цього в контактному апараті розміщують теплообмінники, у яких за рахунок тепла гарячих газів нагрівається вода з таким розрахунком, щоб по мірі проходження реакції, температура каталізатору поступово знижувалась.

Для повнішого окиснення використовують «*подвійне контактування*». В першій стадії ступінь перетворення становить 90%. Після виділення у проміжному адсорбері SO_3 , збільшується співвідношення кисню та сульфур діоксиду і перетворення в сульфур триоксид становить 95-97%. Загальне перетворення – 99,5-99,7%. Газ з контактного апарату через теплообмінник потрапляє в трубчастий холодильник, в якому температура становить 60°C.

Будова чотиришарового контактного апарату наведена на рис. 16. Потужність таких апаратів досягає 200 т отриманої сульфатної кислоти, а для п'ятишарових апаратів – 540 т/добу з розмірами 19,5 м у висоту та 8,5 м в ширину.

§ 3.4. Поглинання сульфур триоксиду

Поглинання сульфур (IV) оксиду (SO_2) відбувається за реакцією:



При використанні води для поглинання сульфур (VI) оксиду, утворюється сульфатна кислота у вигляді туману, що складається з дрібних краплин сульфатної кислоти (оксид розчиняється у воді з виділенням великої кількості тепла, сульфатна кислота настільки нагрівається, що закипає і перетворюється в туман). Туманоподібну сульфатну кислоту неможливо повністю вловити пропускаючи газ через воду або сульфатну кислоту. Її осаджують лише в електрофільтрах.

Із збільшенням концентрації сульфатної кислоти тиск водяної пари над нею зменшується й над розчином, який містить 98,3% H_2SO_4 , він практично рівний нулю. Пропускаючи газовий потік, який містить сульфур (VI) оксид через концентровану сульфатну кислоту, можна майже повністю зв'язати SO_3 з водою з утворенням сульфатної кислоти (рис. 17). Невелику кількість сульфатнокислого туману, що утворюється, уловлюють пропустивши газову суміш через електрофільтр.

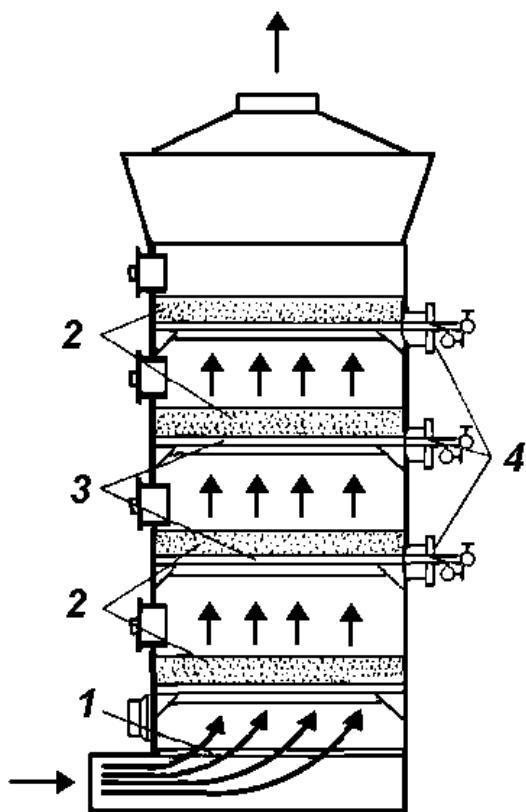


Рис. 16. Схема контактної установки:
1 – вирівнювальні решітки;
2 – каталізатор; 3 – газорозподільні
решітки; 4 – теплообмінні елементи.

Уловлюють сульфур (VI) оксид в абсорбційних баштах. Перша абсорбційна башта зрошується олеумом, що містить 18,5-20% SO_3 , яка виходить з другої абсорбційної башти, при цьому вміст ангідриду збільшується на 0,5-1,5%. Олеум, що утворився в першій абсорбційній башті, зливають в сталеві резервуари і відправляють на склад. Температура кислоти, що

використовується 45-55°C і газ охолоджується для поглинання в холодильниках до 70°C. Друга башта зрошується азеотропом $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (98,3%-вою кислотою), а температура газу знижується до 30°C. Висота башт – 12-14 м, а діаметр – 4-5 м. При цьому ступінь вловлювання SO_3 сягає 99,9%. Сульфатну кислоту подають зверху в циліндричну башту, заповнену насадкою, наприклад керамічними кільцями (рис. 18). Під дією сили тяжіння, рідина стікає вниз, утворюючи на поверхні кілець тонку плівку. При порівняно невеликих розмірах кілець сумарна поверхня такої плівки, що постійно оновлюється, велика. Назустріч рідині в башту вводять газову суміш, з якої видаляється компонент, що реагує з рідиною. Газ та рідина рухаються в башті в протилежних напрямках – *протитоком*.

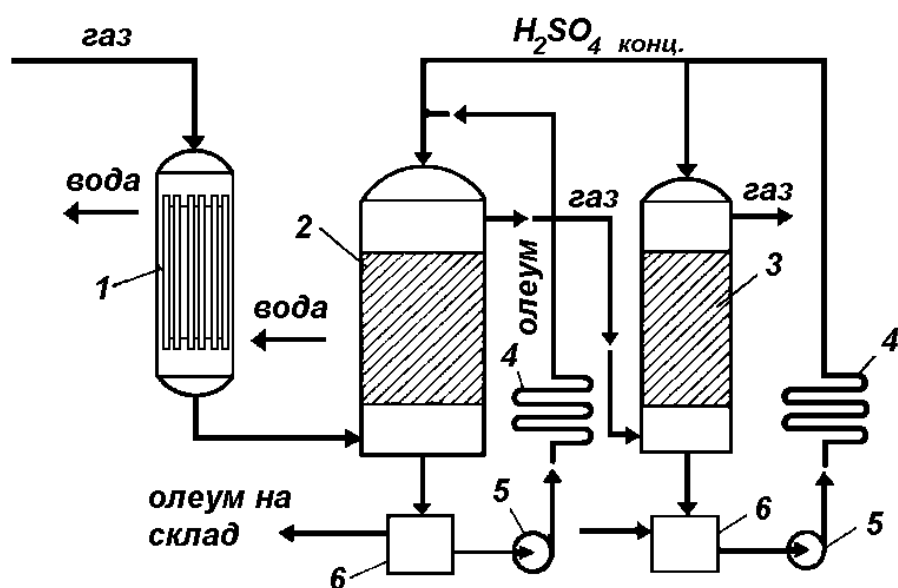


Рис. 17. Схема абсорбції сульфур (IV) оксиду:

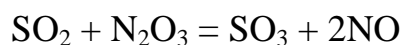
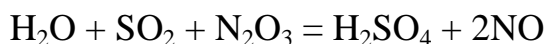
- 1 – холодильник;
- 2 – олеумний абсорбер;
- 3 – абсорбер;
- 4 – повітряні холодильники;
- 5 – насоси;
- 6 – збірники.

Керування процесом автоматизоване. Автоматично підтримуються задані концентрації кислоти та олеуму. Це здійснюється таким чином: вимірювачі концентрацій зв'язані з регуляторами, що керують приводами вентилів, через які надходять зрошувальні розчини. Автоматично регулюється також рівень рідин у збірниках. Непрореаговані гази пропускають через санітарні башти, що зрошуються амоніаком або розчином кальцинованої соди (Na_2CO_3).

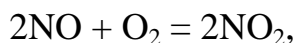
§ 3.5. Нітрозний спосіб виробництва сульфатної кислоти

Попередником сучасного контактного виробництва сульфатної кислоти є *нітрозний спосіб* (рис. 19). При цьому способі виробництва сульфатної кислоти, пічний газ після очистки від пилу на електрофільтрі не піддається спеціальній очистці, оскільки домішки не впливають на хід процесу.

В продукційні башти подається HNO_3 або нітрозні гази, при цьому відбувається взаємодія:



Утворений NO окиснюється



а також частково утворює нітроген (III) оксид

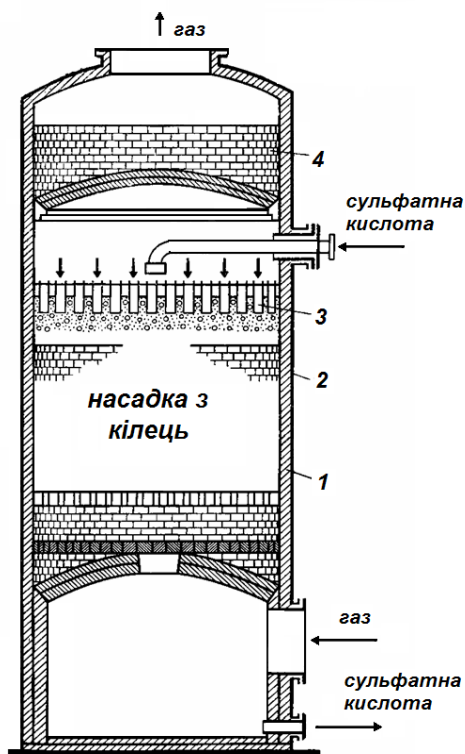
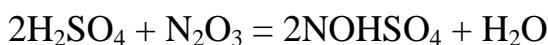
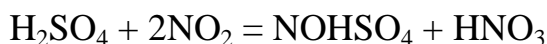


Рис. 18. Поглинальна башта при виробництві сульфатної кислоти:
1 – кислотостійке футеровання,
2 – сталевий кожух башти,
3 – перливі труби, 4 – фільтр.

При проходженні якогось через концентровану сульфатну кислоту утворюється нітрозилсульфатна кислота (*нітроза*):



При підвищенні температури і розведенні водою відбувається зворотна реакція – *гідроліз нітрози*. При утворенні надлишку NO_2 відбувається взаємодія:



Практично використовують 5-ти та 7-ми баштові установки. Сульфур (IV) оксид надходить з електрофільтрів при температурі $360\text{--}450^\circ\text{C}$. Башти – це сталеві циліндри висотою 14-16 м і діаметром 4,5-8 м, всередині футеровані кислотостійкою цеглою з насадками з керамічними кільцями. Кожна башта виготовлена з вуглецевої сталі, кислотостійкого чавуну. В першій башті відбувається виділення нітроген оксидів, через що вона називається *денітраційна башта*. В 2-й та 3-й утворюється сульфатна кислота, що йде в

5-ту, 6-ту і 7-му поглинальні башти. Гази, що виходять з 3-ої башти потрапляють в 4-ту башту (окислювальну, яка являє собою порожню башту), а потім в 5-7-му поглинальні башти. 7-ма башта зрошується холодною сульфатною кислотою найбільшої концентрації, що виходить з 1-ої башти. Частина отриманої кислоти повертається на зрошування 7-ої башти, а частина на зрошення 6-ої башти. Нітроза з 6-ої башти змішується з сульфатною кислотою (77%), яка надходить з 3-ої башти і отримана суміш зрошує башту №5.

З 7-ої башти гази потрапляють в санітарну башту або санітарний електрофільтр, а розчин потрапляє назад в 1-шу. Оскільки частина газів виноситься з циклу, то в продукційні башти вводять суміш нітратної і сульфатної кислоти, яка називається – меланж. Готова сульфатна кислота виходить з 1-ої башти (75%).

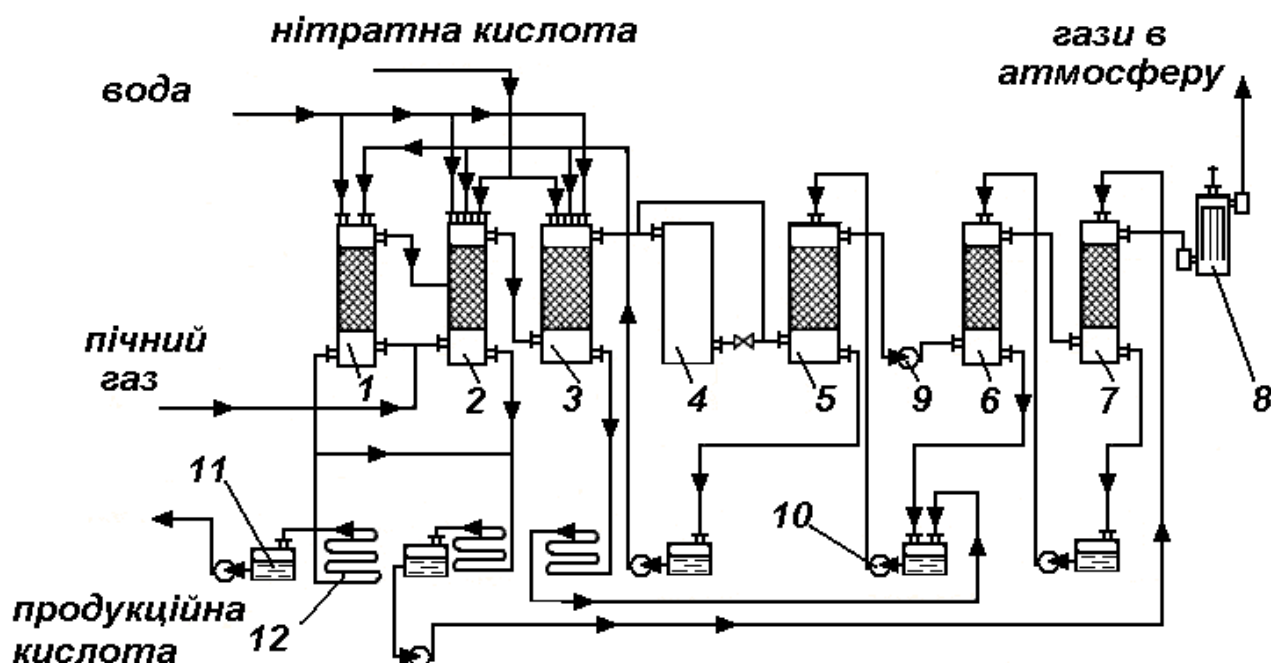


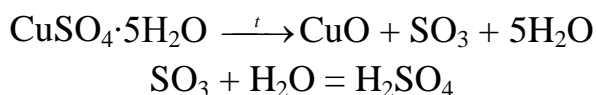
Рис. 19. Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти нітрозним способом: 1 – денітратор; 2 – перша продукційна башта; 3 – друга продукційна башта; 4 – окиснювальна башта; 5 – 7 – абсорбційні башти; 8 – електрофільтр; 9 – хвостовий вентилятор; 10 – насос; 11 – збірник, 12 – холодильник.

Концентрування сульфатної кислоти. 75%-ву кислоту використовують для виробництва мінеральних добрив. Під час концентрування утворюється 92-94%-ва H_2SO_4 . Під час нагрівання спочатку випаровується вода. При досягненні 80%-го розчину виділяється вода і сульфатна кислота, при чому температура кипіння зростає аж до досягнення концентрації кислоти 98,3%. Для концентрування використовують барабанні концентратори, в яких газоподібна суміш *барботується* (булькає маленькими бульбашками через розчин

кислоти). *Концентратор* – сталевий барабан довжиною 15 м, футерований діабазом з двома камерами. В першій камері за температури 750-800°C випарюється кислота, звідки гази потрапляють в другу камеру (з температурою 230°C), де відбувається попереднє концентрування кислоти. Гази, що виходять з концентратора, проходять через електрофільтри для видалення парів кислоти. Концентрована кислота виходить з температурою 220-250°C, після чого її охолоджують. Потужність концентратора становить 200 т/добу 93%-ої кислоти.

Інші методи виробництва сульфатної кислоти. Ще в давнину було помічено, що при нагріванні галунів чи купоросу виділяються «кислі пари». Проте одержання сульфатної кислоти було вперше освоєно лише вкінці XVIII ст. В книгах Гебера описується експеримент одержання сульфатної та хлоридної кислот.

Термічний розклад купрум (II) сульфату призводить до отримання парів сульфатної кислоти:



Пізніше було організовано заводи з виробництва сульфатної кислоти методом перегонки. На даний час цей метод в промисловості не використовують.

Контрольні питання та завдання

1. Яку сировину можна використати для добування сульфатної кислоти?
2. Чому контактний спосіб отримання сульфатної кислоти витіснив нітрозний?
3. З якою метою проводять спеціальну очистку пічного газу? Чи завжди вона проводиться?
4. Чому в промислових масштабах поглинання сульфур триоксиду здійснюють концентрованою кислотою, а не водою?

Розв'яжіть задачі:

1. Розрахуйте загальний вміст SO_3 в олеумі, що містить 0,3 масової долі вільного SO_3 . Скільки кілограмів моногідрату можна отримати з 1 т такого олеуму.
2. Розрахуйте об'єм сухого повітря, необхідного для спалювання 1000 кг залізного колчедану, та об'єм газу після обпалювання, якщо колчедан містить 0,41 масової частки S. Концентрація SO_2 у газі після обпалювання 0,1 об'ємної частки.

3. Скільки 96%-ної сульфатної кислоти можна добути з 60 кг залізного колчедану, якщо вихід 85% від теоретичного.
4. Який вихід сульфатної кислоти у відсотках, якщо для добування 300 тис. т 93% контактної кислоти в рік використано 48 тис. т 95% сірки.
5. Розрахуйте коефіцієнт використання сировини (в м³/т), що містить 0,85 об'ємної частки H₂S, яка використовується на виробництво 1 т 92% сульфатної кислоти. Врахуйте, що вихід кислоти 98%.

Розділ 4. Виробництво амоніаку

§ 4.1. Зв'язаний азот і амоніак

Нітроген відіграє важливу роль у природі і житті людини. Він входить до складу всіх живих організмів і бере участь в основних біохімічних процесах. У складі білків нітроген утворює найважливіші речовини для нормального функціонування рослин, тварин і людини. Дуже велике значення має нітроген, що широко використовуються у виробництві проміжних продуктів і барвників, для виготовлення пластичних мас, хімічних волокон, медикаментів, фотокіноматеріалів та ін. Сполуки нітрогену мають велике значення у виробництві вибухових речовин і запалювальних сумішей. У земній корі містяться порівняно велика кількість N_2 (0,04%), який входить до складу кам'яного і бурого вугілля, торфу та інших речовин.

Над одним гектаром землі в повітрі знаходиться близько 80 тис. *t* N_2 , що в мільйон разів більше тієї кількості, яка виноситься з ґрунту врожаєм з 1 га за рік. Проте азот дуже стійка речовина, в синтезі білків у рослинних і тваринних організмах бере участь не елементарний, а зв'язаний азот, тобто його хімічні сполуки. Доступні для промислового використання поклади нітрогенвмісних сполук (натрієвої селітри) знайдено тільки на узбережжі Чілі та в Південній Африці. Порівняно невеликі кількості зв'язаного азоту добувають при коксуванні вугілля. Природні поклади нітрогену не можуть задовольнити безперервно зростаючі потреби в азотних добривах та інших нітрогенвмісних сполуках.

Атмосферний азот може зв'язуватися в природі різними способами, збагачуючи ґрунт нітрогенвмісних сполуками, але цього не достатньо для покриття втрат N_2 , що виноситься рослинами з ґрунту. Тому великого значення набули мінеральні азотні добрива, які виробляють переважно синтезом амоніаку з наступним перетворенням його в амонійні солі, солі HNO_3 та аміді. Крім того, NH_3 також застосовують як добриво.

Амоніак – найпростіша сполука нітрогену з гідрогеном; це безбарвний газ з дуже різким характерним запахом. При $-33,4^\circ C$ NH_3 зріджується і кипить, перетворюючись у прозору рідину з густиною $0,68 \text{ г/см}^3$, яка твердне при $-77,7^\circ C$. Амоніак добре розчиняється у воді, утворюючи розчин, що має лужну реакцію і називається нашатирним спиртом з максимальною масовою часткою 25%.

Вже в давнину амоній хлорид був відомий під назвою нашатир (від персидської “нушадир” – безсмертний вогонь). У середньовічних алхімічних записях неодноразово згадувалося про появу різкого запаху при дії вапна на

NH_4Cl . У 1774 р. Прістлі вперше добув амоніак за цієї реакцією, а в 1785 р. було встановлено склад – NH_3 .

§ 4.2. Методи зв'язування атмосферного азоту

У першому десятилітті ХХ ст. Було здійснено синтез нітрогенвмісних сполук з азоту трьома методами: дуговим, ціанамідним і амоніачним.

Дуговий метод зв'язування атмосферного азоту – це відтворення в промислових умовах процесу, який відбувається в природі під час грозових розрядів. У полум'ї електричної дуги N_2 і кисень повітря взаємодіють утворюючи NO :



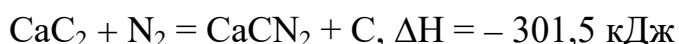
Таблиця 4

Рівноважні виходи NO з повітря за експериментальними даними

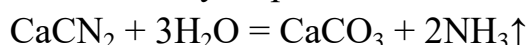
Температура, °С	1500	1800	2400
Вихід NO , %	0,325	0,72	3,24

З цих даних видно, що NO утворюється лише при дуже високих температурах і до того ж вихід його невисокий. Швидкість утворення NO при температурі понад 2000°C досить велика, рівновага встановлюється майже миттєво. Оборотною реакцією, дисоціація NO , відбувається з великою швидкістю при температурі понад 1500°C . Таким чином, як з термодинамічного, так і з кінетичного боку умови для технічного здійснення процесу зв'язування атмосферного азоту окисненням киснем повітря за допомогою електричної дуги важкі і неекономічні. Внаслідок значних втрат тепла, витрата дорогоцінної в ті часи електричної енергії на промислових установках досягала 60 тис. *кВт·год* на 1 т зв'язаного азоту. Побудовані в свій час заводи з виробництва нітратної кислоти дуговим способом були закриті.

Ціанамідний метод. Зв'язування атмосферного азоту в промислових масштабах з утворенням кальцій *ціанаміду* почалося наприкінці ХІХ ст. В Італії. У 1905 р. було налагоджено виробництво CaCN_2 при температурі 1000°C за таким рівнянням:



Далі CaCN_2 взаємодіє з водою, утворюючи NH_3



Досі витрати енергії на зв'язування 1 т азоту ціанамідним способом досить великі і досягають 10-12 тис. *кВт·год*. Проте, незважаючи на це, CaCN_2 добувають, так як він є цінним азотним добривом і вихідним продуктом для добування багатьох неорганічних і органічних нітрогенвмісних сполук.

Амоніачний метод зв'язування атмосферного азоту має величезні переваги порівняно з дуговим і ціанамідним способами. Витрата енергії на 1 т зв'язаного азоту у вигляді NH_3 становить 4-5 тис. *кВт·год.*, враховуючи і паливо для виробництва водню. Економічні переваги такого методу зв'язування N_2 настільки великі, що він за короткий час витіснив усі інші, і набув великого поширення.

Використання NH_3 . Зараз основна кількість амоніаку йде на виробництво нітратної кислоти, твердих і рідких азотних добрив, соди, на синтез багатьох сполук, полімерів, вибухових речовин і т.д. Амоніак застосовують як холодильний агент і для азотування сталей, для створення інертного середовища, а також в різних синтезах. Перший завод синтезу амоніаку було збудовано у Німеччині в 1913 р.

Поки не виробляли синтетичного амоніаку, в нашій країні, нітратну кислоту та її солі добували з чилійської селітри і амоніаку, який утворювався під час коксування вугілля. Розвиток азотної промисловості почався лише з розвитком синтезу NH_3 . Нові ідеї в технології, пов'язані із створенням виробництва амоніаку, відіграли велику роль у своєму розвитку хімічної промисловості. Синтез метанолу, гідрування вугілля для добування рідкого палива, синтез карбаміду та багато інших процесів значною мірою ґрунтуються на принципах, встановлених при розробці методів синтезу амоніаку.

§ 4.3. Отримання азоту і кисню розділенням повітря

Основною сировиною для добування амоніаку є атмосферне повітря. Повітря – механічна суміш газів зі складом (в об.%) 78% N_2 , 21% O_2 , до 1% Ar , а також H_2O , CO_2 , H_2 , He , Kr . Розділення повітря на складові частини засновано на різних температурах кипіння кисню, аргону та азоту.

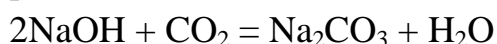
$$t_{\text{кун}}(\text{O}_2) = -183,0^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кун}}(\text{N}_2) = -195,8^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кун}}(\text{Ar}) = -185,7^\circ\text{C}$$

Для розділення повітря спочатку зріджують його до температури нижче температури кипіння азоту, а потім випаровують в *ректифікаційних колонах*. Розділення повітря на азот та кисень складається з 3-х основних стадій:

- *Очищення і висушування повітря* – повітря звільняють від пилу, парів води і вуглекислого газу, щоб при охолодженні тверді частинки (лід, пил і сухий лід) не забивали теплообмінники. Від пилу повітря очищають пропускаючи його через масляні фільтри. Від вуглекислого газу повітря очищають натрій гідроксидом:



Від парів води – в адсорберах заповнених твердими адсорбентами (силікагель, алюмогель, молекулярними ситами) і твердим натрій гідроксидом.

- *Зрідження повітря* глибоким охолодженням, шляхом дроселювання і розширенням стиснутого повітря з виконанням газу, що проходить через дросельний вентиль, зовнішньої роботи розширення.

Дроселювання – самочинне розширення стиснутого повітря при проходженні через вузький отвір в об'єм з меншим тиском. Цей процес відбувається за допомогою дросельного вентиля. Охолодження пов'язане з тим, що при розширенні газів частина внутрішньої енергії витрачається на подолання сил притягання між молекулами і при цьому газ охолоджується. Так, якщо стиснутий газ охолодити, а потім різко знизити тиск, то відбувається подальше зниження температури. Повітря стискається компресором, охолоджується в холодильнику, стиснуте повітря проходить через протиточний теплообмінник, дроселюється вентиляем. Частина повітря зріджується, а частина направляється в протиточний теплообмінник, в якому охолоджуються наступні порції стиснутого повітря. Рідке повітря збирається в сепараторі.

Ректифікація рідкого повітря. Рідкий азот і кисень змішуються між собою у будь-яких співвідношеннях. Температура кипіння суміші рідин і склад газової фази залежать від складу суміші. Так якщо газова фаза збагачена азотом, то рідина збагачена киснем, якщо провести конденсацію випареної рідини збагаченої киснем, то в розчин перейде переважно кисень.

Для розділення повітря використовують апарати однократної та двократної ректифікації (рис. 20). В колонах однократної ректифікації отримують азот з вмістом 7% кисню. При двократній ректифікації отримується азот більшої чистоти.

Повітря під тиском $120-200 \cdot 10^5 \text{ Па}$ охоложене до $145-150^\circ\text{C}$, потрапляє в змійовик, де охолоджується до 110°C . Воно дроселюється і подається на середні полиці нижньої колони, в якій створюється підвищений тиск ($5,5-6,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Пара азоту піднімається, конденсуються у випарнику та надходить до кишень. В кишенях збирається рідина з вмістом азоту 98-99,5%. Частина азоту стікає, а частина іде на зрошення верхньої колони. Рідина збагачена киснем стікає донизу. Повітряна суміш нижньої колони що містить до 40% кисню подається до середини верхньої колони. Стікаючи вниз рідина збагачується киснем, а пара азоту очищається від кисню рідким азотом, що стікає зверху, піднімається доверху. Потужність установок для розділення повітря складає 1-17 тис. $\text{м}^3/\text{год}$ азоту.

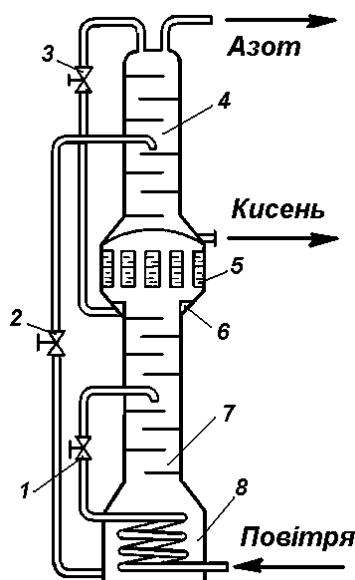


Рис. 20. Схема розділення повітря двократною ректифікацією: 1, 2, 3 – дросельні вентиля; 4 – верхня колона; 5 – конденсатор; 6 – карманні конденсатори; 7 – нижня колона; 8 – куб колони.

§ 4.4. Фізико-хімічні основи процесу синтезу амоніаку

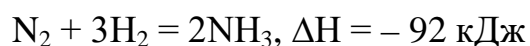
У XIX ст. Вчені проводили багато досліджень для фіксації атмосферного азоту та синтезу амоніаку з простих речовин N_2 і H_2 . Було встановлено, що при $400^\circ C$ і за атмосферного тиску NH_3 на 99,56% розкладається на азот і водень.

У 1884 р. французький вчений Ле Шательє встановив, що під час синтезу амоніаку великого виходу можна досягти, збільшуючи тиск, оскільки ця реакція відбувається із зменшенням об'єму. У 1901 р. він вперше зробив спробу синтезувати на напівзаводській установці амоніак під тиском до $100 \cdot 10^5 Pa$, проте внаслідок аварії роботи з вивчення й освоєння техніки високих тисків та підбору каталізаторів затяглися майже на десять років.

Протягом 1904-1908 рр. Нернст і Габер кількісно визначили рівновагу реакції і показали, що вона залежить не тільки від температури (ідеальні газы), а й від тиску. На основі експериментальних даних встановлено, що при $450^\circ C$ підвищення тиску від 10 до $1000 \cdot 10^5 Pa$ веде до збільшення константи рівноваги більш як в три рази, внаслідок чого вміст NH_3 в рівноважній суміші зростає (табл. 5).

Вихід NH_3 найбільший при порівняно низьких температурах і високих тисках, однак при низьких температурах швидкість реакції синтезу дуже мала. Звідси можна зробити висновок, що оскільки реакція синтезу у виробництві відбувається при температурі близько $400-500^\circ C$, то для значного зміщення рівноваги в бік утворення амоніаку потрібно збільшувати тиск до кількох десятків мегапаскаль.

В умовах виробництва синтез амоніаку проходить без утворення побічних продуктів. Зв'язування атмосферного азоту у вигляді NH_3 відбувається за реакцією:



де тепловий ефект реакції в кДж/моль залежить від температури і тиску (при температурі 500°C і тиску $300 \cdot 10^5 \text{ Па}$ тепловий ефект дорівнює 55,77 кДж).

Таблиця 5

Вміст амоніаку в рівноважній газовій суміші (при стехіометричному співвідношенні N_2 і H_2)

Температура, °C	Вміст NH_3 (%) при різних тисках, $\text{Па} \cdot 10^5$					
	100	300	1000	1500	2000	2500
400	25,12	47,00	79,82	88,54	93,07	97,73
450	16,43	35,82	69,69	84,07	89,83	97,18
500	10,61	26,44	54,47	–	–	–
550	6,82	19,13	41,16	–	–	–
600	4,52	13,77	31,43	–	–	–

Швидкість реакції синтезу амоніаку. Утворення NH_3 з азоту і водню відбувається з промисловою швидкістю тільки на поверхні твердого каталізатора, тому синтез амоніаку є гетерогенно-газовою каталітичною реакцією. З підвищенням тиску швидкість реакції завжди збільшується, але при синтезі NH_3 підвищення тиску навіть до $1000 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (при будь-якій температурі) не дає бажаних результатів, оскільки швидкість взаємодії N_2 з H_2 весь час незначна.

Для досягнення промислової швидкості реакції синтезу амоніаку застосовують каталізатори: Fe, Pt, Os, Mn, W, U, Rh та інші метали, атоми яких мають незаповнений передзовнішній електронний шар. Особливо велику активність виявляють Os і U, усі інші названі метали з тих чи інших причин не відповідають повністю поставленим до них вимогам. У пошуках каталізатору, який би найбільш відповідав промисловим вимогам, було досліджено тисячі різних матеріалів. Виявилось, що найефективнішим каталізатором для синтезу амоніаку є Fe з незначною домішкою активуючих K_2O і Al_2O_3 . В промисловості раніше застосовували такий каталізатор, тепер застосовують залізний каталізатор з чотирма промоторами: K_2O і Al_2O_3 , CaO і SiO_2 . Цей каталізатор має велику активність, стійкий проти перегрівання і шкідливих домішок в азото-водневій суміші і низьку собівартість.

Для кожного каталізатора характерний оптимальний температурний режим. Звичайні залізні каталізатори працюють в інтервалі температур 450-600°C. Активовані залізні каталізатори, добуті розкладанням комплексних сполук Fe, наприклад калій-алюміній фероціаніду, хімічно активні вже при 400°C і нижче. При 800-900°C синтез амоніаку з досить високим виходом відбувається і без участі каталізатора, однак при підвищених тисках (до

5000·10⁵Па). Підвищення активності каталізатора є найважливішим способом збільшення продуктивності контактних апаратів, а звідси й всього процесу синтезу NH₃.

§ 4.5. Каталітичні отрути

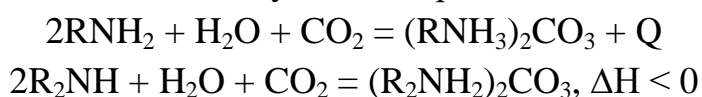
Швидкість синтезу NH₃ залежить від каталітичних отрут, наявних в азото-водневій суміші, які пригнічують активність каталізатору. Гідроген сульфід та інші сполуки сульфуру отруюють залізні каталізатори необоротно, а кисень, СО і водяна пара – тимчасово. Вміст оксигеновмісних сполук в азото-водневій суміші не повинен перевищувати 40 мл/м³, H₂S – 0,2 мл/м³, CH₄ та Ar – 1%. «Тонко» очищають азото-водневу суміш від домішок СО і О₂ в промисловості продукційним і непродукційним передкаталізом. У колонах продукційного передкаталізу газова суміш не тільки очищається від шкідливих домішок, але при цьому ще й утворюється значна кількість амоніаку.

Розрізняють очищення газів рідкими поглиначами (*абсорбція*), твердими поглиначами (*адсорбція*), виморожуванням.

Очистка від СО₂ здійснюється трьома способами:

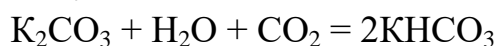
1. Водяною парою при тиску 25-30·10⁵Па (оскільки вуглекислий газ краще розчинний у воді), а при зниженні тиску відбувається виділення поглинутого СО₂.

2. *Етаноламінна очистка* відбувається при 40-45°C:



Зворотна реакція з регенерацією реагенту відбувається при 120°C

3. Гарячим розчином поташу (*метод «Карсол»*), що містить 25-28% K₂CO₃ при температурі 110-120°C та тиску 10-20·10⁵Па. (До складу розчину «Карсол» входить мас. %: K₂CO₃ – 25-28; диетаноламіну – 1,9; V₂O₅ (інгібітор корозії) – 0,4; V-сон (антиспінювач) – 0,001-0,00015; інше вода). Вміст карбон діоксиду в очищеному газі становить 0,05-0,15 об. %:



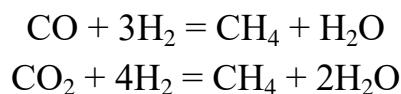
Відновлення розчину поташу відбувається при атмосферному тиску.

Очищення від СО може включати очистку мідноамоніачним розчином та метануванням або гідруванням. При першому способі використовується амоніачний розчин купрум (I) ацетату за тиску 100-300·10⁵Па при температурі 0-25°C.



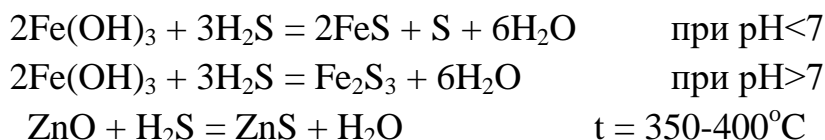
Регенерація реагенту відбувається при атмосферному тиску за температури 80°C.

Метанування або гідрування здійснюють при вмісті CO і CO₂ близько 1% воднем на нікелевому катализаторі, що нанесений на алюміній оксид при 200-400°C:

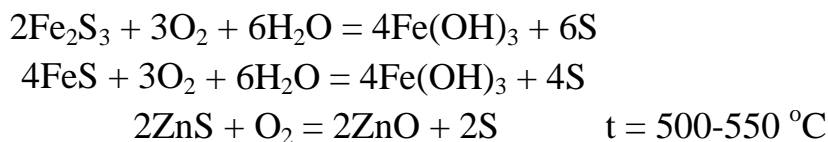


Очищення від сульфурвмісних сполук проводять сухими або мокрими методами.

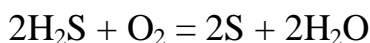
За сухими методами очистка здійснюється твердими поглиначами: Fe(OH)₃, ZnO, MnO та активованим вугіллям:



Регенерація відбувається під час окиснення продуктів взаємодії:

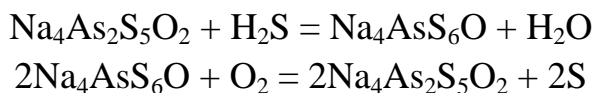


На активованому вугіллі відбувається окиснення до сірки

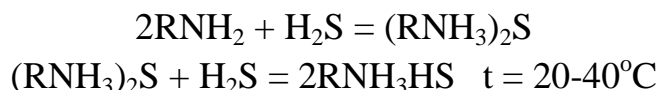


Мокрі методи потребують використання водних розчинів:

1. *Арсено-содовий метод*

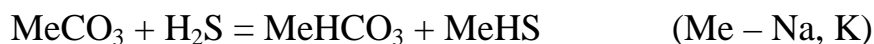


2. Етаноламінами:

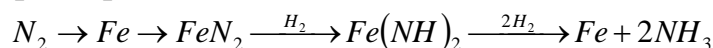


Зворотній процес відбувається при 100°C.

3. *Карбонатний метод*:



Синтез амоніаку – це типовий гетерогенно-газовий каталітичний процес, який передбачає дифузію азоту і водню з газового об'єму до поверхні зерен катализатора і всередину їх пор. На катализаторі відбувається активована (хімічна) адсорбція газів. Відповідно до електронної теорії, азот, отримуючи електрони від катализатора, набуває підвищеної активності в результаті утворення комплексу FeN₂, який швидше утворюється в присутності водню, а водень віддає електрони катализатору, заповнюючи цю втрату, внаслідок чого на поверхні катализатора утворюються хімічні часточки: імід – NH, амід – NH₂, амоніак – NH₃. Доведено, що основною адсорбційною часткою є –NH, яка приєднує водень і перетворюється в амоніак, а часточки NH₂⁺, майже відсутні:



Продукт реакції десорбує з поверхні каталізатора та дифундує в об'єм газової фази.

Об'ємна швидкість і продуктивність каталізатору. Крім температури, тиску і властивостей каталізатора на вихід амоніаку впливає час перебування газової суміші в зоні каталізатора (об'ємна швидкість реакції). Об'ємна швидкість визначається кількістю (m^3) газу в перерахунку на нормальні умови, який пройшов через $1 m^3$ каталізатору за 1 годину (наприклад, $10000 m^3/m^3 \cdot год$ або $год^{-1}$)

На сучасних установках синтезу об'ємна швидкість коливається від 25000 до $70000 год^{-1}$. З підвищенням об'ємної швидкості збільшується продуктивність каталізатору, проте, одночасно зростають і витрати енергії на транспортування цих газів, їх нагрівання та охолодження. Амоніак виділяють з газової суміші конденсацією. При збільшенні об'ємної швидкості зменшується парціальний тиск NH_3 , а для того, щоб його сконденсувати, потрібно охолодити весь газ. При збільшенні об'ємної швидкості кількість тепла, що припадає на $1 m^3$ газу, зменшується.

§ 4.6. Способи виробництва синтетичного амоніаку

Для досягнення високої продуктивності каталізатору синтез амоніаку проводять, не досягаючи рівноважного стану. Газ пропускають з такою об'ємною швидкістю, при якій газова суміш, що виходить з апарату, далека від стану рівноваги і містить невелику кількість амоніаку. Виділивши амоніак з азото-водневої суміші, її знову направляють в контактний апарат.

Способи виробництва NH_3 залежно від робочого тиску поділяються на три групи:

- системи високого тиску – $(450-1000) \cdot 10^5 Pa$,
- системи середнього тиску – $(250-360) \cdot 10^5 Pa$,
- системи низького тиску – $(100-200) \cdot 10^5 Pa$.

Останнім часом більшу частину амоніаку в усьому світі виробляють у системах середнього тиску.

Синтез амоніаку при середньому тиску. Схему установки для синтезу амоніаку при $(250-360) \cdot 10^5 Pa$ наведено на рис. 21. Концентрація амоніаку після колони синтезу залежить в основному від чистоти вихідної суміші, об'ємної швидкості, активності і часу роботи каталізатору, та конструкції каталізаторної коробки в колоні синтезу (табл. 6).

Установки, які працюють при високих тисках, виробляють переважно рідкий амоніак, а установки менших тисків – газоподібний.

Склад газової суміші при синтезі амоніаку

	H ₂ , об.%	N ₂ , об.%	CH ₄ , об.%	Ar, об.%	NH ₃ , об.%
Азото-воднева суміш після колони попереднього каталізу	64 – 66	21 – 22	близько 6	близько 5	2 – 3
Після колони синтезу	52 – 57	17,5 – 19	6,6	5,5	12 – 18

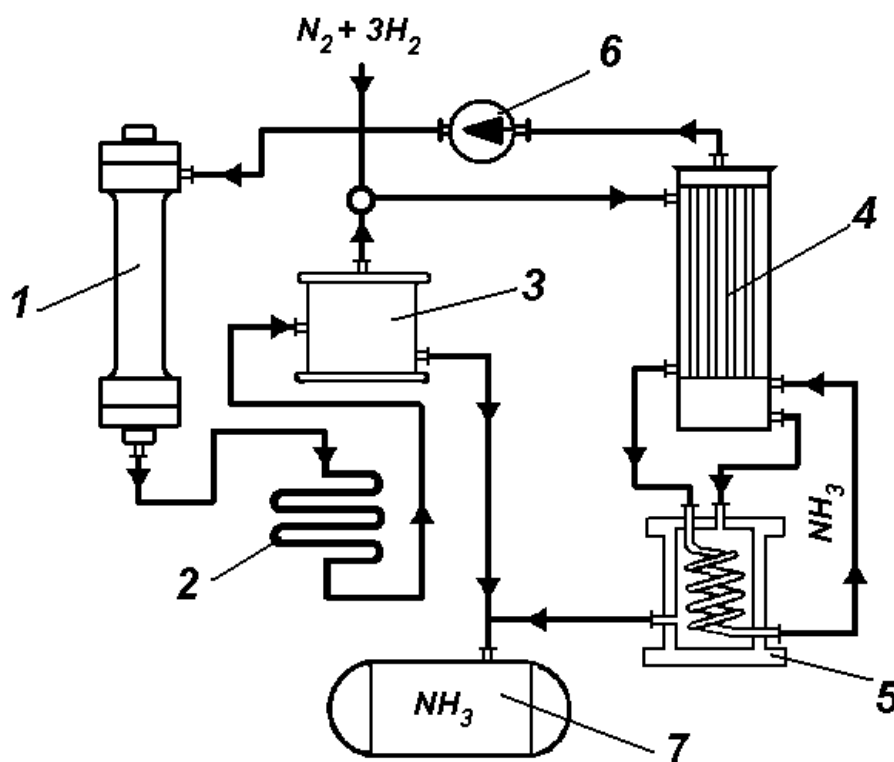


Рис. 21. Схема синтезу амоніаку при середньому тиску: 1 – колона синтезу, 2 – водяний холодильник, 3 – сепаратор продувки, 4 – сепаратор, 5 – випарник амоніаку, 6 – циркулярний насос, 7 – продукційний рідкий амоніак

В азото-водневій суміші, яка циркулює через систему, концентрація інертних газів (CH₄, Ar та ін.) може збільшитися настільки, що порушиться режим роботи колони. Тому частину газової суміші потрібно періодично виводити, щоб зменшити вміст цих газів.

Для компенсації втрати тиску газову суміш стискають циркуляційним насосом до $(300-320) \cdot 10^5 \text{ Па}$ і подають у фільтр, куди надходить і свіжа азото-воднева суміш. Кількість свіжої азото-водневої суміші, яку потрібно ввести в систему, дорівнює сумі кількості газу, перетвореного на амоніак, і кількості виведеної суміші з інертними газами, та газу, який розчинився в NH₃. На фільтрі, крім масла від насоса, затримується і амоній карбонат, що міг утворитися з амоніаку, водяної пари і карбон діоксиду, які залишились у

газовій суміші. З фільтру газова суміш надходить у конденсаційну колону, яка складається з *теплообміннику* і *сепаратору*. В теплообміннику суміш охолоджується циркуляційним газом до 5-20°C і подається для конденсації залишків NH₃, що утворилися раніше в колоні синтезу. В амоніачному *випарнику* температура 0-15°C підтримується киплячим NH₃. Газова суміш з фільтру через теплообмінник конденсатору і амоніачний випарник надходить знову в колону синтезу і цикл синтезу замикається.

Одним з найбільш активних каталізаторів синтезу амоніаку є губчате залізо, яке отримують під час його відновлення з оксидів (Fe₃O₄) воднем при дії високої температури (450-500°C). Термін роботи каталізатора становить 2 роки. В колону синтезу завантажують каталізатор з діаметром зерна 3-5 мм.

Колона синтезу (рис. 22) – найважливіша частина кожного заводу синтезу амоніаку. Конструкція колони повинна забезпечувати тривалий, безперебійний та безпечний перебіг процесу під великим тиском. Вона являє собою сталевий циліндр з товщиною стінок 175-200 мм, висотою 12-20 м і внутрішнім діаметром 1-1,4 м, яка зверху і знизу закривається сталевими кришками.

Азото-воднева суміш і NH₃ агресивно діють на сталь, з якої виготовлено колону. Особливо шкідлива дія водню, який «вимиває» зі сталі карбон, утворюючи з ним під дією високої температури і тиску вуглеводні.

Для забезпечення високої продуктивності колона повинна містити велику кількість каталізатору, сприяти автотермічності процесу та використанню зайвого тепла, наприклад для виробництва водяної пари. Тому основне при конструюванні колони – запобігти впливу високої температури на товстостінні частини – тіло колони. Цього досягають, направляючи потік холодної газової суміші вздовж внутрішньої стінки колони. Автотермічність досягається тим, що поряд з *каталізаторною коробкою* в колону вбудовуються теплообмінники.

У нижній частині колони розміщено теплообмінник, у верхній – каталізаторна коробка з трубками, що відводять тепло реакції. Для того щоб підтримувати сталий тепловий режим і запобігати перегріванню корпусу колони, теплообмінник і каталізаторну коробку ретельно ізолюють. Азото-воднева суміш надходить в колону згори, опускається вниз по кільцевій щілині між корпусом і коробкою колони і надходить в теплообмінник.

Газ, що рухається в міжтрубному просторі теплообмінника, нагрівається до 350-370°C і надходить у центральну трубку теплообмінника. В центральній трубці каталізаторної коробки встановлено електродігрівник, який вмикається тільки під час запуску колони в роботу або при відновленні каталізатору.

Далі газ проходить через трубки, де нагрівається до 440-470°C, відводить тепло із зони реакції і надходить згори, де підтримується температура до 500°C. Пройшовши через каталізатор, газова суміш охолоджується в теплообміннику

до 120-200°C і виходить з колони синтезу знизу при температурі 90-100°C і містить 14-20% амоніаку. Далі потрапляє у водяний холодильник, де за тиску $300 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та температури 35°C конденсується частина амоніаку (до 60%), а потім у сепаратор з температурою 18-20°C де відбувається виділення рідкого амоніаку. Непрореагована суміш повертається в контактний апарат після проходження через конденсаційну колону і випарник. Рідкий амоніак проходить через три розширювальні ємності, і з останньої насосами відкачується рідкий продукційний амоніак при температурі -33°C. Продуктивність колон синтезу становить 150-1500 т/добу при виході амоніаку до 91% в розрахунку на азото-водневу суміш.

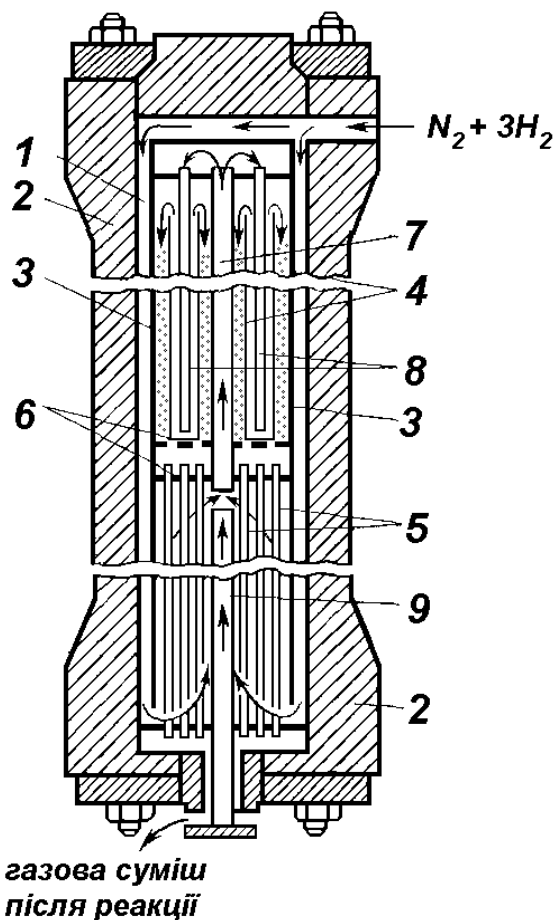


Рис. 22. Колон синтезу амоніаку під середнім тиском: 1 – з'єднувальні кільця, 3 – трубки для термопари, 4 – каталізаторна коробка, 8 – подвійні трубки, 7 – центральна труба каталізаторної коробки, 6 – центральна розподільна коробка, 2 – корпус колони, 5 – теплообмінник, 9 – центральна труба теплообміннику

Для регулювання температури каталізатору можна пускати частину холодної газової суміші безпосередньо в центральну трубку повз теплообмінник (*холодний байпас*).

Останнім часом виготовляють поличні колони синтезу діаметром 1 м, в яких міститься каталізаторна коробка з 5-6 полок із збільшенням кількості каталізатора від нижньої до верхньої полки.

Синтез амоніаку під високим тиском. Системи високого тиску синтезу амоніаку працюють при $441-588 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (колись використовувався тиск $735-981 \cdot 10^5 \text{ Па}$). У системах високого тиску відпадає потреба в амоніачному

охолодженні через високу концентрацію амоніаку в суміші. Потужність такого виробництва 1200-1500 т/добу.

Свіжа азото-воднева суміш стискається в 6-ти ступінчатому компресорі до $600 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і нагрівається до 300°C та потрапляє в колону передкаталізу. В колоні газ нагрівається до 380°C , де оксигеновмісні сполуки перетворюються у воду, а карбонвмісні в метан. Після колони передкаталізу з температурою 100°C азото-воднева суміш потрапляє у водяний конденсатор, де конденсується вода, яка відділяється в сепараторі. Після масловіддільника газ змішується з газом, що вийшов з колони каталізу та містить 22-24% амоніаку. Потрапивши у водяний холодильник, охолоджується до 20°C , при чому з суміші газів конденсується амоніак. Після відділення амоніаку від газів у сепараторі циркуляційний газ, що містить 3% амоніаку, направляється в циркуляційний насос та стискується до $560-600 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та повертається в колону синтезу.

Контрольні питання та завдання

1. Яка сировина використовується для виробництва амоніаку? Які їх природні джерела ви знаєте?
2. На чому базується отримання азоту? За який умов можна його одержати?
3. В чому особливість будови колони синтезу амоніаку?
4. Якими речовинами і за допомогою яких реакцій відбувається очистка азотоводневої суміші від каталітичних отрут?

Розв'яжіть задачі:

1. Визначте об'єм амоніаку (н.у.), який можна одержати з 0,68 л азоту і достатньої кількості водню, якщо практичний вихід складає 43%.
2. Розрахуйте коефіцієнт використання водню та азоту в тонах і в кубічних метрах на 1 т аміаку при виході 95% теоретичного.
3. Через колонну синтезу аміаку пропускають $120 \text{ м}^3/\text{год}$ азотоводневої суміші. Розрахуйте процент виходу аміаку, якщо добове виробництво колони синтезу 504 м^3 .
4. При 400°C та тиску $3 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ в рівновазі з азотоводневою сумішшю знаходиться 0,47 об'ємної долі аміаку. Виходячи з загального рівняння реакції синтезу аміаку, розрахуйте об'єми аміаку, азоту та водню, що містяться при даних умовах в 1 м^3 газової суміші.
5. Визначте масову частку виходу амоніаку (в %) від теоретично можливого, якщо відомо, що при проходженні через колону синтезу азоту масою $2,32 \cdot 10^3 \text{ кг}$ одержали амоніак масою $2,58 \cdot 10^3 \text{ кг}$.

Розділ 5. Виробництво нітратної кислоти

Нітратна кислота є однією з найважливіших мінеральних кислот. Ще у VIII ст. Гебер описав добування розведеної нітратної кислоти перегонкою галуну і купоросу з селітрою. У 1650 р. Глаубер запропонував добувати нітратну кислоту дією концентрованої сульфатної кислоти на калієву селітру. На початку XIX ст. Нітратну кислоту почали добувати з чилійської селітри. Цей спосіб був єдиним промисловим способом аж до 20-х рр. XX ст. який замінили на дуговий та ціанамідний спосіб. У 1839 р. було виявлено, що при наявності платини амоніак окиснюється до NO. Так в 1909 р. в Німеччині збудовано дослідницький завод, що добував 1,8 т кислоти на рік. У 1914 р. Андреев запропонував виробництво нітратної кислоти з амоніачних вод коксових печей, і в 1916 р. в Юзовці (тепер Донецьк) споруджено перший азотнокислий завод за методом Андреева.

Чиста нітратна кислота HNO_3 при нормальній температурі – безбарвна рідина з густиною $1,52 \text{ г/см}^3$, що замерзає при -47°C , та кипить при 86°C , змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Максимальну температуру кипіння $121,9^\circ\text{C}$ має розчин, що містить 68,4% HNO_3 , що представляє собою *азеотропну суміш*. При температурі менше $85,4^\circ\text{C}$ (уявна температура кипіння кислоти) вона розкладається. Нітратна кислота дуже сильний окисник. Багато органічних речовин (у тому числі тваринні і рослинні тканини) при дії нітратної кислоти руйнуються, а деякі здатні самозайматись. Особливо сильна як окисник розведена нітратна кислота. Концентрована ж кислота пасивує такі метали, як залізо, хром та алюміній. На цій властивості і базується використання сталі як конструкційного матеріалу у виробництві нітратної кислоти. В лабораторній практиці використовується концентрована HNO_3 з густиною $1,43 \text{ г/см}^3$, яка містить близько 65%-вий розчин кислоти.

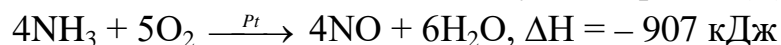
Вітчизняна промисловість випускає нітратну кислоту двох видів: розведену з вмістом 50-60% HNO_3 і концентровану з вмістом 96-98% HNO_3 . Розведена кислота використовується в основному для виробництва азотовмісних мінеральних добрив. Концентрована нітратна кислота споживається для виробництва вибухових речовин, барвників, пластичних мас, нітролаків й інших найважливіших продуктів.

Розбавлену нітратну кислоту зберігають в резервуарах з нержавіючої сталі, а невеликі кількості (20-50 л) перевозять в скляних бутлях. Концентровану нітратну кислоту зберігають і перевозять в алюмінієвих або сталевих цистернах. Також нітратну кислоту змішують з концентрованою сульфатною

кислотою (вміст якої становить 7,5%) для отримання *меланжу*, який можна перевозити в цистернах з вуглецевої сталі.

Найбільшого поширення набув спосіб виробництва нітратної кислоти з амоніаку. Виробництво нітратної кислоти з амоніаку складається з наступних стадій:

1) каталітичне контактне окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду:

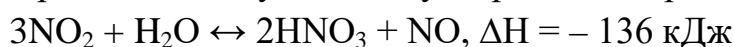


В заводських умовах на NO перетворюється 96-98% амоніаку, а решта окиснюється до азоту.

2) окиснення NO до NO₂:



3) абсорбція нітроген діоксиду водою з утворенням нітратної кислоти:

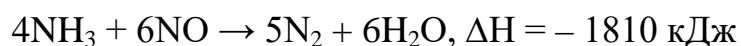
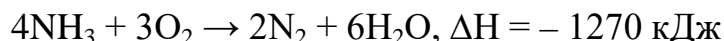
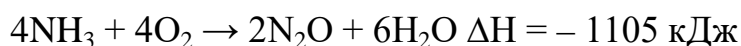


Нітроген (II) оксид, що виділяється при цьому, окислюється киснем до нітроген діоксиду і знову абсорбується.

Концентрована нітратна кислота добувається двома способами: концентруванням розбавленої за наявності купоросного масла (H₂SO_{4(конц)}) та синтетичним способом – одночасною взаємодією рідкого динітроген тетраоксиду з киснем і водою.

5.1. Контактне окиснення амоніаку

При окисненні амоніаку крім основної реакції можуть протікати й інші процеси:



які приводять до непродуктивної витрати амоніаку.

Окиснення амоніаку можна проводити повітрям, яке збагачене киснем, або сумішшю кисню з водяною парою. Вихід NO при окисненні амоніаку на платиновому каталізаторі під атмосферним тиском досягає 98%, а при тиску 8-10·10⁵ Па і підвищеній температурі – 96%. Решта амоніаку перетворюється в азот.

Рівновага реакцій окиснення амоніаку в умовах виробництва повністю зміщена вправо. Обчислені для реакцій константи рівноваги при 750°C мають досить низькі значення:

$$K_{(a)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^5}{p_{\text{NO}}^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-60},$$

$$K_{(b)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{N}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-76},$$

Перетворення амоніаку в кінцеві продукти при 750°C може досягати майже 100%. При відсутності каталізатора найбільш швидкою є реакція окиснення до азоту. Природно, що у виробництві процес окиснення проводять на каталізаторах, які мають властивість вибіркової дії, тобто на таких каталізаторах, які різко прискорюють реакцію одержання NO в порівнянні з іншими реакціями окиснення амоніаку.

Швидкість каталітичного окиснення амоніаку залежить від технологічного режиму процесу і конструкції контактного апарату. На високоактивних платиноїдних каталізаторах процес протікає в дифузійній області. На менш активних (оксидних) каталізаторах при знижених температурах окиснення амоніаку протікає в кінетичній області. Підвищення температури сприяє збільшенню не тільки швидкості хімічної реакції, але і коефіцієнту дифузії амоніаку в суміші. Тому підвищення температури – ефективний спосіб збільшення швидкості процесу окиснення, що протікає як у кінетичній, так і в дифузійній області. Однак підвищення температури каталізу вище 850°C знижує вихід NO і підвищує вихід азоту (рис. 23), а також сприяє термічній дисоціації амоніаку та інших побічних реакцій. На платиновому каталізаторі підтримують температуру від 800°C , при атмосферному тиску, і до 900°C , при підвищеному тиску, при якому час контакту сильно зменшується і побічні реакції практично не встигають відбуватись. На низькоактивних неплатинових оксидних каталізаторах час зіткнення необхідно збільшувати в десятки разів у порівнянні з платиновим каталізатором. Оптимальна температура при цьому може бути знижена до $700\text{-}750^{\circ}\text{C}$.

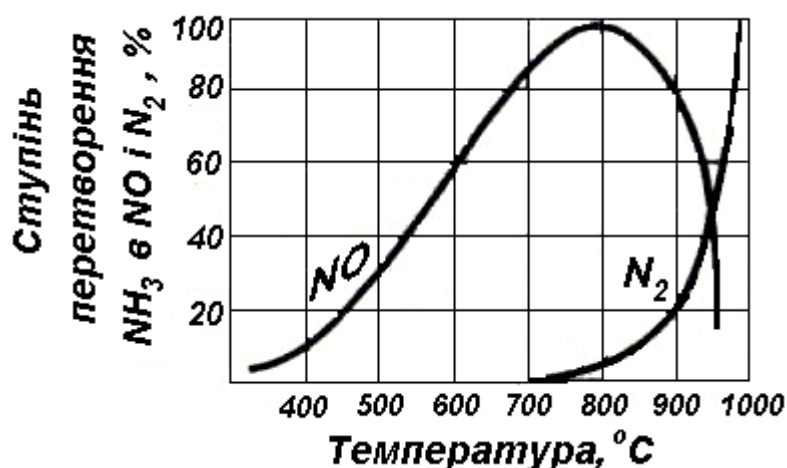


Рис. 23. Залежність ступеня перетворення амоніаку від температури (каталізатор Pt – Pd – Rh)

Підвищення тиску прискорює процес окиснення NH_3 , тому що збільшуються концентрації реагуючих компонентів у реакційному просторі, зменшується об'єм газової суміші. Однак при підвищеному тиску істотно зростає винесення дрібних часточок платини з газами, що підвищує вартість товарної кислоти, оскільки платина має високу вартість, а процес уловлювання мікроскопічних часточок платини з нітрозних газів після контактного апарату

досить складний і не забезпечує повного відновлення втрат платини. При підвищенні тиску необхідно збільшувати загальну товщину стінок апаратури з каталізатором, у результаті чого зростає її вартість. Тому застосовують надлишковий тиск $2-10 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Склад газової суміші впливає на температурний режим і загальну швидкість, особливо якщо лімітує процес не дифузія, а хімічна реакція між амоніаком і киснем. За рівнянням реакції на 1 моль NH_3 витрачається 1,25 моль O_2 , однак, при такому співвідношенні компонентів, вихід нітроген (II) оксиду не перевищує 65%, тобто дуже малий (рис. 24). Для збільшення ступеня окиснення амоніаку на практиці застосовують співвідношення $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1,8-2,0$, що відповідає вмісту амоніаку в амоніачно-повітряній суміші 10-11 об.%. Варто враховувати, що при звичайній температурі суміш амоніаку з повітрям при вмісті NH_3 16-27% вибухонебезпечна. Під час підвищення температури межа вибуховості розширюються.

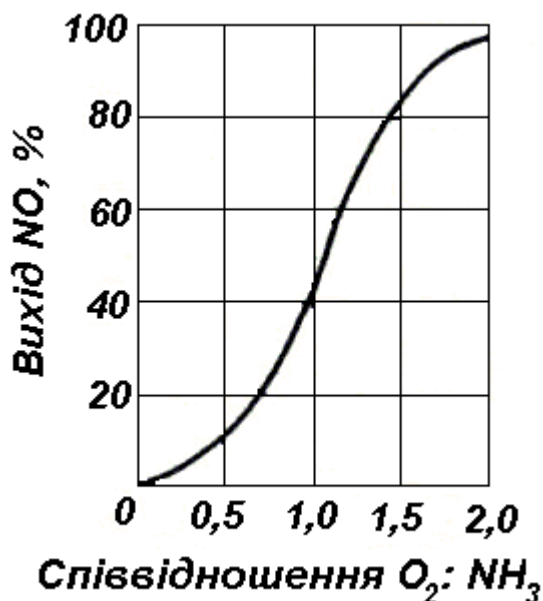


Рис. 24. Залежність виходу нітроген (II) оксиду від відношення концентрацій кисню й амоніаку

Промислові каталізатори процесу окиснення амоніаку. В азотнокислотній промисловості в основному застосовують платинові каталізатори. Процес окиснення амоніаку на платиновому каталізаторі відноситься до числа найбільш швидких каталітичних реакцій, відомих у даний час. У виробничих умовах практично повне окиснення амоніаку досягається за $1-2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Неплатинові каталізатори (ферум, манган, кобальт оксиди та ін.) – є дешевші, але малоактивні, недовговічні і легко отруюються. Найбільш поширені є потрійний – платино-родієво-паладієвий (93% Pt, 3% Rh, 4% Pd), або подвійний – платино-родієвий (90-95% Pt, 5-10% Rh) каталізатор. Вони виготовлені з тонкого дроту діаметром 0,06-0,09 мм, та переплетені у вигляді сіток, що мають 1024 отвори на 1 см^2 . Сітки ці для створення визначеного часу контактування скріплюються у вигляді пакета, встановленого в контактному апараті. На 1 м^2

активної поверхні контактної сітки під атмосферним тиском можна окиснити до 600 кг, а при тиску $8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ – до 3000 кг амоніаку за добу. Якщо під атмосферним тиском винесення платини на 1 т продукційної нітратної кислоти складає 0,048-0,060 г (при температурі 750-850°C), то при підвищеному тиску він досягає вже 0,15-0,20 (за температури 900°C). Однак, при роботі під тиском $8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і вище, платиновий каталізатор руйнується швидше. Частина платини уловлюється і регенерується, але і при цьому витрати платини складають значну частину собівартості нітратної кислоти. Платино-родієві каталізатори, при атмосферному тиску слугують 12-14 місяців. Руйнуванню каталізатору сприяють і багато контактних отрут (сполуки сульфуру, фосфін та ін.), які крім отруєння каталізатору, знижують його механічну міцність. Домішки (пил, іржа, мастило і т.п.), що містяться в газі, також знижують активність і міцність каталізатору. Для відновлення активності каталізатору, його промивають 15%-вим розчином хлоридної або нітратної кислоти, дистильованою водою і прожарюють на водневому полум'ї. Усе це призводить до того, що в процесі окиснення амоніаку, каталізатор стає пухким і дрібними частками виноситься з потоком газу. З метою економії платини застосовують двохстадійне контактування, при якому амоніак частково окиснюється на платиноїдних сітках, а потім доокиснюється в шарі неплатинового зернистого каталізатору. Такий спосіб окиснення амоніаку дає можливість зберігати до 60% платинового сплаву і знижувати його втрати на 20-30%. За атмосферного тиску використовують пакети з 3-4 сіток каталізатору, а при підвищеному тиску – з 18-20 сіток. При двухстадійному контактуванні (рис. 25) число платинових сіток може бути знижене до 1-3 (при підвищеному тиску). У промисловості застосовується кілька типів контактних апаратів для окиснення амоніаку. Однак, усі вони мають приблизно однаковий принцип дії.

Вихідні продукти очищають від газоподібних і механічних домішок, вміст яких не повинен перевищувати $0,007 \text{ мг/м}^3$. Повітря промивають водою, фільтрують через сукно, а NH_3 крізь шар вати і полотна, і потім змішують. Перед подачею в контактний апарат суміш пропускають через керамічні або металокерамічні фільтри. Амоніачно-повітряна суміш подається зверху в контактний апарат для збільшення часу контактування. Температура в апараті під час окиснення досягає 900°C.

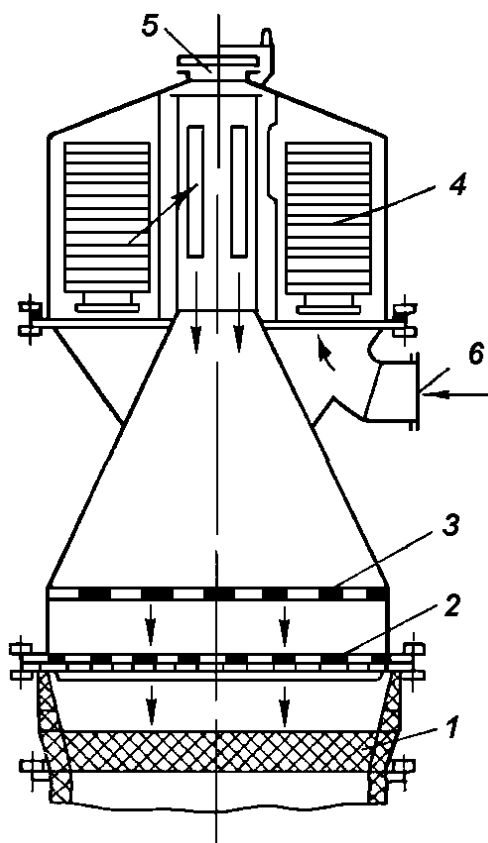
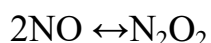


Рис. 25. Контактний апарат: 1 – насадка; 2 – каталізаторна сітка; 3 – розподільна ґратка; 4 – картонний фільтр; 5 – запобіжний клапан; 6 – вхід газу в контактний апарат.

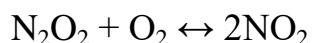
§ 5.2. Окиснення нітроген (II) оксиду до діоксиду

Нітрозні гази, одержані при окисненні амоніаку, містять 10-11% NO та інших нітроген оксидів, 5-6,5% кисню, азот і пари води. NO – безбарвний газ, зріджується за атмосферного тиску при $-151,4^{\circ}\text{C}$, майже не розчиняється у воді та з нею не реагує. Для одержання нітратної кислоти нітроген (II) оксид необхідно окиснити до нітроген діоксиду. Відповідно до принципу Ле Шательє рівновага цього процесу зміщується вправо при підвищенні тиску і зниженні температури. Практично утворення нітроген діоксиду починається при температурі нижче 700°C , а при температурі нижче 100°C рівновага майже повністю зміщена вправо.

Константа швидкості процесу збільшується зі зниженням температури, що іноді розглядають як порушення закону Арреніуса. У дійсності це явище можна пояснити тим, що процес протікає в дві стадії. Спочатку відбувається швидка оборотна екзотермічна реакція димеризації нітроген (II) оксиду



а потім окиснення димеру по екзотермічній практично необоротній (при температурі більше 100°C) реакції



При підвищенні температури рівновага першої реакції зміщується вліво, концентрація димеру N_2O_2 сильно знижується, відповідно, знижується і

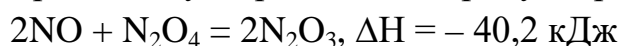
швидкість реакції. У результаті зменшується і загальна швидкість процесу. Тому для збільшення швидкості перетворення NO у NO₂ реакційну суміш енергійно охолоджують. Підвищення тиску сприяє зміщенню рівноваги реакції в бік димеру і прискоренню швидкості реакції утворення нітроген (IV) оксиду. Підвищується і ступінь абсорбції нітроген діоксиду. Тому в останні роки у виробництві нітратної кислоти перейшли від установок під атмосферним тиском до підвищеного тиску до $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

При окисненні нітроген (II) оксиду може протікати реакція асоціації NO₂ з утворенням димеру:

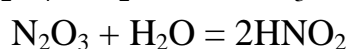
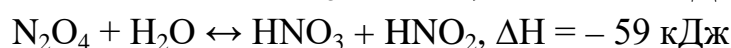
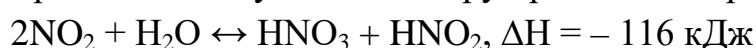


Швидкість цієї реакції дуже велика, а рівновага з підвищенням тиску і зменшенням температури зміщується вправо.

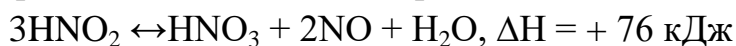
Таким чином, в нітрозних газах, що надходять на абсорбцію, містяться NO₂, N₂O₄, O₂, N₂O, NO, N₂O₂, N₂O₃, N₂, пари води та ін. Між NO і N₂O₄ частково відбувається реакція з утворенням ангідриду нітритної кислоти:



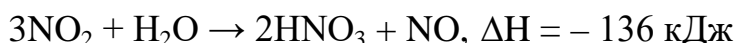
Абсорбція нітроген діоксиду і його димеру проходить за рівняннями



Одержана нітритна кислота нестійка і розкладається:



Тому сумарно взаємодію NO₂ з водою можна представити рівнянням реакції



Поглинання нітроген діоксиду водою – типовий хемосорбційний процес у системі газ-рідина.

У виробництві необхідно отримувати кислоту якомога вищої концентрації. При цьому необхідно збільшити тиск нітроген оксидів над розчином кислоти, що знижує рушійну силу процесу і, отже, загальну швидкість процесу. Для зміщення рівноваги у бік утворення HNO₃ також необхідно знижувати температуру. При абсорбції нітроген оксидів використовують принцип протитоку, тобто більш концентрований газ контактує з концентрованою кислотою, а наприкінці абсорбції залишки NO₂ поглинаються найбільш слабкою кислотою. Внаслідок екзотермічності процесу абсорбції, температура вихідної продукційної кислоти звичайно складає не менш 50°C, тому в установках, що працюють під атмосферним тиском, виходить кислота, що містить лише 50% HNO₃. В установках, що працюють під тиском $6-8 \cdot 10^5 \text{ Па}$, можна одержати 58-60%-ву кислоту. Піднімаючи тиск до $59-78 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а для

прискорення реакції збільшують температуру до 50-80°C, в установках прямого синтезу HNO₃ з нітроген оксидів і кисню одержують кислоту концентрацією 98% HNO₃.

§ 5.3. Виробництво розведеної нітратної кислоти

Для одержання розведеної нітратної кислоти з амоніаку в промисловості донедавна використовували три системи: 1) під атмосферним тиском; 2) під підвищеним тиском і 3) комбіновані, у яких окиснення амоніаку відбувається під атмосферним тиском, а окислення нітроген (II) оксиду й абсорбція NO₂ водою – під підвищеним тиском.

Система **виробництва нітратної кислоти під атмосферним тиском** (рис. 26) має шість *абсорбційних*, дві *санітарні* та одну *окиснювальну башту*, *контактний апарат* та *котел-утилізатор*.

Перед контактним апаратом суміш газів фільтрується через картонний або паролітовий фільтр. Після контактного апарату нітрозні газу з температурою 750-850°C охолоджуються в котлі-утилізаторі, при цьому утворюється водяна пара ($t = 450^{\circ}\text{C}$). Тиск газів знижується до $4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та охолоджується до 150-160°C. Далі в холодильниках відбувається охолодження газів до 40°C, при чому частково утворюється нітратна кислота з вмістом 2-3% (перший холодильник), та 25-30% (другий холодильник). Далі *нітрозні газу* за температури 35-40°C подаються в *абсорбційну систему* з 6-8 башт. Остання башта зрошується водою або дуже розведеною кислотою з першого холодильника, а попередні башти зрошуються продуктами наступних башт з певними концентраціями. Продукційна кислота виходить з другої абсорбційної башти.

Вміст кисню у викидних газах повинен становити 5-5,5%, тому в систему насосами подається додатково повітря. В 7-му башту подається газ, що містить 0,6-0,8% нітрозних газів (поглинання становить 92-94%). Газу потрапляють в *окиснювальну башту* для отримання нітрозних газів з співвідношенням $\text{NO} : \text{NO}_2 = 1 : 1$.

Залишки нітроген оксидів поглинаються в *санітарних (лужних) баштах*, які зрошуються лужними розчинами: соди (200-250 г/л Na₂CO₃) або вапняним молоком (80-100 г/л Ca(OH)₂).



З лужних башт виходять газу, що містять до 0,1% NO. Для кращого очищення газів використовують каталітичне розщеплення оксидів при 600-700°C. Для цього газу, що викидаються, змішують з природним газом і суміш спалюють, при чому утворюється азот, вода і вуглекислий газ.

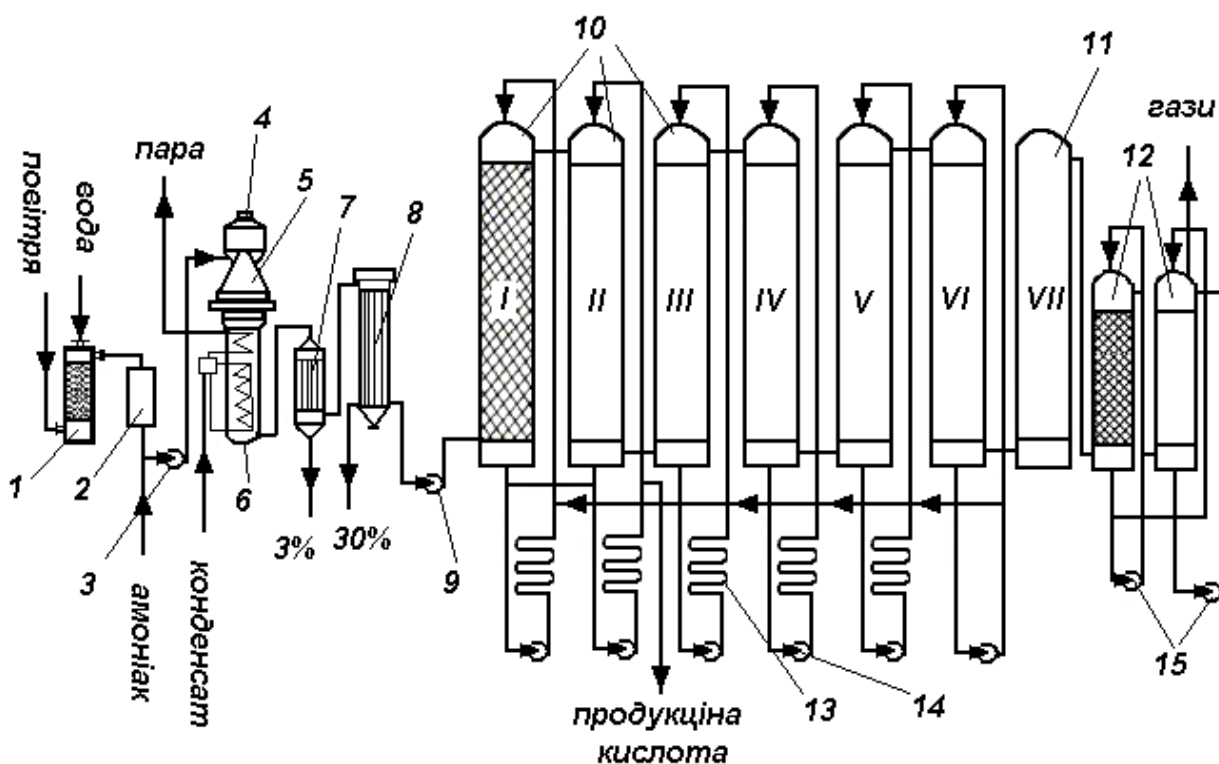


Рис. 26. Схема виробництва розведеної HNO_3 кислоти під атмосферним тиском: 1 – водяний скруббер; 2 – рукавний фільтр; 3 – амоніачно-повітряний вентилятор; 4 – картонний фільтр; 5 – контактний апарат; 6 – котел-утилізатор; 7,8 – холодильники; 9 – вентилятор нітрозних газів; 10 – башти кислотної абсорбції (I-VI); 11 – окиснювальна башта (VII); 12 – башти лужної абсорбції (VIII, IX); 13 – кислотні холодильники; 14 – насоси для перекачування кислоти; 15 – насоси для перекачування лужних розчинів.

Незважаючи на менші витрати платини, системи виробництва кислоти під атмосферним тиском у даний час майже не застосовуються через низьку продуктивність, громіздкість апаратури і, відповідно, значні капіталовкладення, істотні втрати амоніаку і необхідність застосування дорогого і не надто ефективного лужного очищення газів, від нітроген оксидів.

Принципова технологічна схема одержання розведеної нітратної кислоти під підвищеним тиском наведена на рис. 27. Атмосферне повітря після відповідного очищення надходить у компресор, який приводиться в рух газовою турбіною. У компресорі повітря стискається до тиску $7,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$, нагріваючись при цьому до 135°C , і надходить далі в підігрівач повітря, де його температура підвищується до $250\text{-}350^\circ\text{C}$ за рахунок теплоти нітрозних газів, які виходять з окиснювача. У змішувачі повітря змішується з газоподібним амоніаком, яке надходить сюди з випарника амоніаку. Амоніачно-повітряна суміш далі надходить у контактний апарат, де при температурі близько 900°C на Pt-Rh-Pd -каталізаторі відбувається окиснення амоніаку.

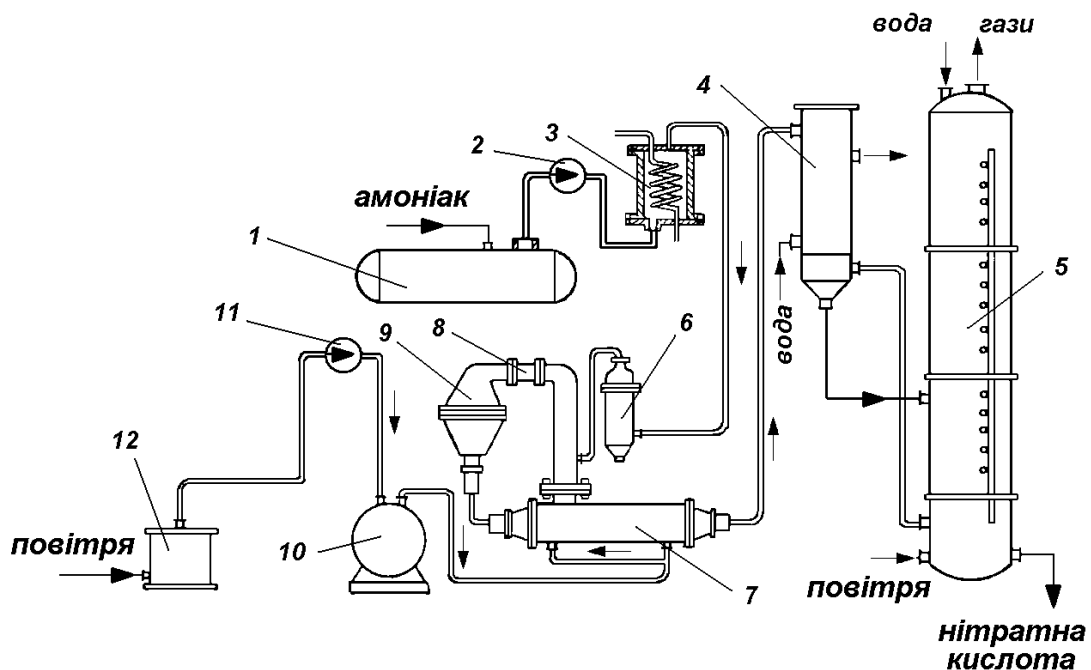


Рис. 27. Технологічна схема одержання розведеної нітратної кислоти під підвищеним тиском: 1 – збірник рідкого амоніаку; 2 – компресор; 3 – випарник; 4 – холодильник-конденсатор; 5 – поглинальна башта; 6 – фільтр; 7 – теплообмінник; 8 – керамічний фільтр; 9 – контактний апарат; 10 – газозбірник; 11 – компресор; 12 – фільтр повітря

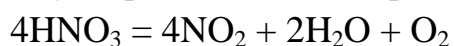
Нітрозні гази, що містять 9,0-9,5% NO , надходять у котел-утилізатор, в якому відбувається охолодження до температури 450°C й утворення водяної пари. Далі гази надходять в окиснювач, де окиснюються до нітроген діоксиду за тиску до $12 \cdot 10^5 \text{Па}$. Охолоджені, в підігрівачі повітря та хвостових газів, і холодильнику-конденсаторі, до температури близько $40-45^{\circ}\text{C}$, нітрозні гази надходять в абсорбційну колону, що зрошується протитоковим струменем води. Оскільки абсорбція NO_2 водою є екзотермічна реакція, абсорбційні тарілки мають змієвидні холодильники, в яких циркулює охолодна вода. Отримана нітратна кислота (50-60%) надходить в продувну (барботажну) колону, де за допомогою гарячого повітря з готової нітратної кислоти відбувається видування розчинених у ній нітрозних газів, які далі подаються в абсорбційну колону. Хвостові гази, пройшовши систему каталітичного очищення від нітроген оксидів відновленням їх амоніаком до вільного азоту, викидаються в атмосферу. В установках такого типу ступінь перетворення амоніаку в нітратну кислоту досягає 98-99%, а концентрація продукційної кислоти – 60-62%. Сучасні нітратнокислі системи характеризуються високою потужністю окремої технологічної лінії, що складає 380-400 тис. т на рік. Зазначені системи дозволяють одержати лише розведену нітратну кислоту.

§ 5.4. Виробництво концентрованої нітратної кислоти

Нітратну кислоту вищої концентрації можна одержати або **концентруванням розведеної нітратної кислоти або прямим синтезом.**

Збільшити концентрацію розбавленої HNO_3 звичайною перегонкою неможливо. При перегонці водних розчинів кислоти в ректифікаційній колоні утворюється азеотропна суміш (температура кипіння якої $121,9^\circ\text{C}$), що містить $68,4\%$ HNO_3 і воду. Тому концентрування проводять із застосуванням водовіднімаючих засобів, таких, наприклад, як $92\text{-}94\%$ -ва H_2SO_4 (*купоросне масло*). Концентрована сульфатна кислота, яка утворює при цьому гідрати, кипить при більш високій температурі, ніж 100% -ва HNO_3 . У якості водовіднімаючого засобу може використовуватися також магній нітрат. Схему установки для концентрування HNO_3 наведено на рис. 28.

Купоросне масло подається на шістнадцяту знизу тарілку ректифікаційної колони. Частина розбавленої 50% -вої нітратної кислоти алюмінієвим трубопроводом надходить у колону через випарник, який обігрівається водяною парою. Попереднє випаровування навіть частини HNO_3 підвищує продуктивність колони і зменшує витрати сульфатної кислоти. З випарника пара HNO_3 надходить на десяту тарілку колони, а решта – на тринадцяту. Купоросне масло, перетікаючи з тарілки на тарілку, змішується з розбавленою нітратною кислотою. Для денітрації відпрацьованої H_2SO_4 в нижню частину колони подається перегріта водяна пара з температурою близько $180\text{-}250^\circ\text{C}$, при дії якої концентрована HNO_3 випаровується з суміші. Пара нітратної кислоти, що виходить з колони з температурою $70\text{-}85^\circ\text{C}$, конденсується у *феросилідовому холодильнику*. Концентрована $98\text{-}99\%$ -на HNO_3 містить ще багато розчиненого NO_2 , який утворився внаслідок розкладання HNO_3



Щоб звільнити HNO_3 від нітроген оксидів, її повертають після холодильника в верхню частину ректифікаційної колони, де вона проходить через 2-3 тарілки і продувається парою HNO_3 . Після виходу з колони, концентрована нітратна кислота охолоджується в холодильнику, і надходить на склад готової продукції. У верхній частині колони підтримується вакуум ($0,3\text{-}0,6 \cdot 10^5 \text{Па}$). Відпрацьовану H_2SO_4 з вмістом сульфатної кислоти до 65% направляють на концентрування. Витрати сульфатної кислоти становлять $3\text{-}4 \text{ т}$ на 1 т концентрованої нітратної кислоти. Концентрування HNO_3 дистиляцією її у суміші з концентрованою H_2SO_4 – це громіздкий і дорогий процес.

Найкращим методом добування концентрованої HNO_3 є **прямий її синтез**, який має значні технічні і економічні переваги перед перегонкою суміші нітратної та сульфатної кислоти. Він здійснюється в спеціальних автоклавах під тиском до $50 \cdot 10^5 \text{Па}$ внаслідок взаємодії рідкого димеру N_2O_4 з водою

(розбавленою HNO_3) при наявності газоподібного кисню і температурі $70\text{-}80^\circ\text{C}$. Для зміщення рівноваги реакції в бік утворення концентрованої нітратної кислоти потрібно підвищити тиск і взяти надлишок NO_2 .

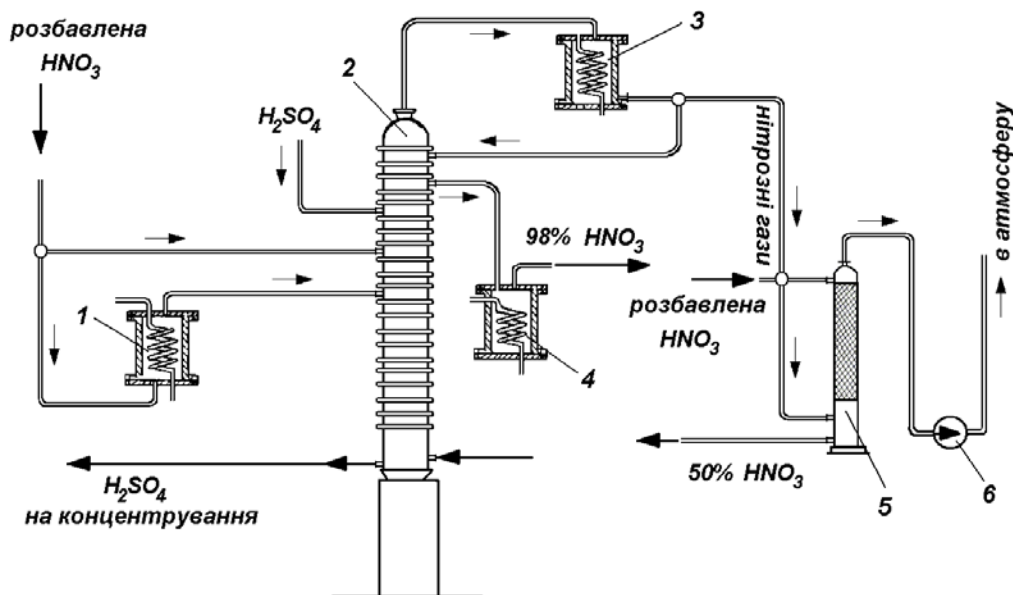
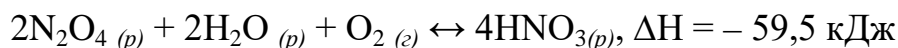
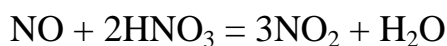


Рис. 28. Схема установки для концентрування нітратної кислоти: 1 – випарник, 2 – ректифікаційна колона, 3 – холодильник, 4 – холодильник кислоти, 5 – абсорбційна колона, 6 – вентилятор.

Для добування димеру нітроген (IV) оксиду з нітрозних газів потрібно сконденсувати водяну пару, яка є в газовій суміші, окиснити NO до NO_2 і виділити його з газової суміші у рідкому стані. Цей процес здійснюють в автоклавах при 75°C і тиску $50 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Для конденсування більшої частини води і відділення її від NO нітрозні газу потрібно дуже швидко охолоджувати. Для цього застосовують *швидкісні холодильники* з дуже розвиненою поверхнею, в яких при атмосферному тиску час охолодження нітрозних газів становить близько $0,1\text{-}0,2 \text{ с}$. Для швидкого окиснення NO застосовують нітратну кислоту:



Схему прямого синтезу концентрованої HNO_3 наведено на рис. 29. На синтез кислоти надходять нітрозні газу, що утворилися внаслідок окиснення амоніаку під атмосферним тиском. Після охолодження в теплообміннику і котлі-утилізаторі нітрозні газу проходять через швидкісні холодильники. Конденсат з другого холодильника, в якому міститься до $30\% \text{ HNO}_3$, подають у змішувач, і застосовують для добування концентрованої HNO_3 . Окиснення NO до NO_2 відбувається в *окиснювальній башті* киснем, який є в газовій суміші, а решта NO доокислюється в *доокиснювальній башті* концентрованою HNO_3 . 75% -вий розчин нітратної кислоти, що тут утворюється, надходить у змішувач.

Далі NO_2 вилучається з газової суміші, розчиняючись у концентрованій HNO_3 в поглинальній башті. Утворений розчин називається *нітролеумом* ($\text{HNO}_3 \cdot n\text{NO}_2$, що містить до 25% NO_2). Для збільшення ступеня вилучення нітроген діоксиду нітрозні газу і кислоту охолоджують приблизно до -10°C . В газах, що виходять з поглинальної башти, лишається ще багато нітроген оксидів, тому їх промивають водою в іншій башті, яку на схемі не показано.

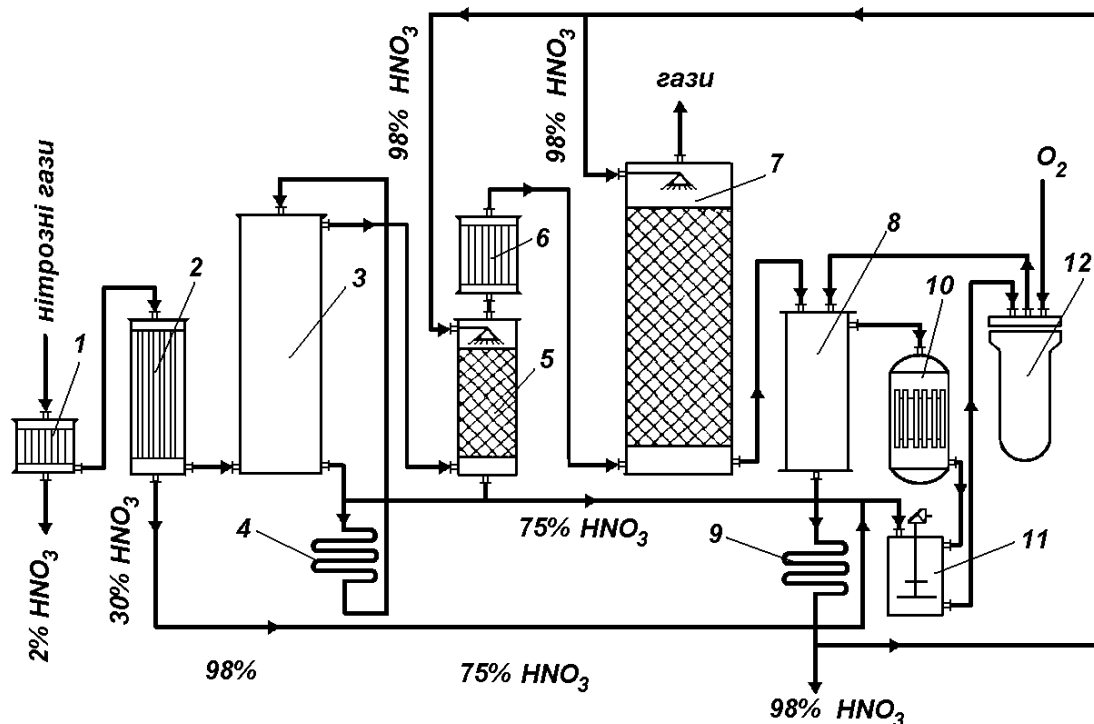


Рис. 29. Схема виробництва концентрованої нітратної кислоти прямим синтезом: 1 – швидкісний холодильник, 2 – водяний холодильник, 3 – окиснювальна башта, 4 – водяний холодильник, 5 – доокиснювальна башта, 6 – розсільний холодильник, 7 – поглинальна башта, 8 – вибілювальна колона, 9 – водяний холодильник, 10 – розсільний холодильник-конденсатор, 11 – змішувач, 12 – автоклав.

Розчин NO_2 в HNO_3 надходить у *вибілювальну колону*, де від нагрівання глухою водяною парою NO_2 виділяється з розчину і виходить через нижню частину колони в *розсільний холодильник-конденсатор*, а звідти в змішувач. У вибілювальну колону надходить і автоклавна нітратна кислота, в якій розчинений NO_2 . Продукційна HNO_3 , що позбавилась від нітроген оксидів у вибілювальній колоні, надходить через розсільний холодильник на склад готової продукції і на зрошення доокислювальної та поглинальної башт. Нітроген діоксид конденсується в розсільному холодильнику-конденсаторі і збігає в змішувач, де розчиняється в HNO_3 . Суміш подається в автоклав, куди надходить і кисень. *Автоклав* – це товстостінний вертикальний сталевий циліндр об'ємом 8-12 м³, футерований всередині листовим алюмінієм для запобігання руйнування від дії нітратної кислоти.

Контрольні питання та завдання

1. Які каталізатори можна використати для окиснення амоніаку? Чи можна проводити окиснення без каталізатору для синтезу нітратної кислоти?
2. Як впливає тиск газоподібного амоніаку та повітря на швидкість зношування платиного каталізатору?
3. Чому не можна отримати концентровану нітратну кислоту шляхом випаровування води з розчину?
4. З якою метою на нітратнокислотних виробництвах встановлюють санітарні башти? Які речовини в них утворюються?

Розв'яжіть задачі:

1. Розрахуйте найвищу теоретично можливу концентрацію розчину нітратної кислоти, що можна отримати при окисненні аміаку без додавання води.
2. Який об'єм газової суміші, що містить 11% NH_3 , необхідний для добування 1 т нітратної кислоти (без втрати азоту)?
3. Розрахуйте коефіцієнт використання (в т) NH_3 на 1 т 60% HNO_3 при виході 96% від теоретичного.
4. Який об'єм нітратної кислоти можна добути з 1000 м³ повітря аміачним способом, якщо синтез амоніаку йде з виходом 15,8%, а інші стадії процесу проходять відповідно рівнянь відповідних реакцій (напишіть їх)?
Густина кислоти 1,2 кг/л
5. Яка кількість води необхідна для синтезу 5 т концентрованої нітратної кислоти, якщо виходити з димеру N_2O_4 , води та кисню? Втрати води в процесі виробництва рівні 5 %.

Розділ 6. Виробництво мінеральних добрив

Виробництво мінеральних солей складає одну з головних задач хімічної промисловості. Асортимент мінеральних солей, які використовують у сільському господарстві, самій хімічній промисловості, металургії, фармацевтичному виробництві, будівництві, побуті, складає сотні найменувань і безупинно росте. Масштаби добування і виробництва солей винятково великі, і для деяких з них, складають десятки мільйонів тонн на рік. У найбільших кількостях виробляються і споживаються сполуки натрію, фосфору, калію, нітрогену, алюмінію, феруму, сульфуру, купруму, хлору, флуору та ін.

Найбільшим споживачем солей і мінеральних добрив є сільське господарство. Пов'язане це з тим, що сучасне інтенсивне сільськогосподарське виробництво неможливе без внесення в ґрунт науково обґрунтованої кількості різних мінеральних добрив, що містять елементи, яких недостатньо в ґрунті для нормального росту рослин. Усі хімічні речовини відповідно до їх ролі і значення в сільському господарстві можна поділити на кілька основних груп: мінеральні та органічні добрива, пестициди і стимулятори росту. Деякі з них виконують одночасно кілька функцій. *Мінеральними добривами* називають солі, що містять елементи, потрібні для живлення і розвитку рослин. Їх вносять у ґрунт для забезпечення високих і постійних врожаїв. До складу рослин входить близько 60 різних хімічних елементів.

Добрива поділяють на *мінеральні, органічні і бактеріальні* (нітрагін, азотобактерин, фосфобактерин). До мінеральних добрив належать *азотні, фосфатні і калійні*. В органічних добривах елементи живлення в основному перебувають у вигляді органічних сполук. Це перегній та різні продукти переробки рослинного та тваринного походження, а також інші місцеві добрива (міські відходи, стічні води, осади стічних вод). До них належать і відходи промисловості, що містять поживні речовини.

За агрохімічним призначенням добрива поділяють на прями і непрямі. *Прямі* добрива містять усі необхідні для росту і розвитку рослин елементи. Їх ще поділяють на односторонні, що містять один елемент живлення, і багатосторонні, або *комплексні*, що містять кілька елементів живлення. Азотно-фосфатно-калійні добрива називають також *повними добривами*, оскільки вони містять всі необхідні для росту рослин елементи. До комплексних добрив можуть додавати мікроелементи. *Мішані* добрива виготовляють перемішуванням різних добрив. *Складні* добрива містять в кожній гранулі кілька елементів живлення у відповідних співвідношеннях, які добувають за допомогою хімічної взаємодії, або внаслідок сумісної кристалізації чи

сплавляння основних компонентів добрива. *Непрямі* добрива вносять для поліпшення структури ґрунту або підсилення дії його складових поживних речовин. Для нейтралізації кислотності ґрунту вносять вапно. Для хімічної меліорації солончаків – гіпс, а для підкислення ґрунту – натрій гідрогенсульфат.

Добрива можуть бути фізіологічнокислими, лужними і нейтральними. До *фізіологічнокислих* добрив належать амоній сульфат і калій хлорид, катіони яких засвоюються рослинами, а аніони що залишаються, підкислюють ґрунт. До *фізіологічнолужних* добрив належать кальцій і натрій нітрати і фосфати, в яких аніони засвоюються, а катіони створюють в ґрунті лужне середовище. До *фізіологічнонейтральних* добрив належать амоніачна селітра і амофоси, які повністю засвоюються рослинами і не змінюють кислотності ґрунту.

Показником якості мінерального добрива є вміст у ньому елементу живлення в розчинній формі. Для характеристики азотних, фосфатних і калійних добрив визначають в них відсотковий вміст нітрогену, фосфору і калію в перерахунку на N_2 , P_2O_5 , K_2O відповідно.

Однією з провідних підгалузей хімічної промисловості України є виробництво мінеральних добрив. В цілому її частка становила понад 20% в колишньому Радянському Союзі. В країні вироблялись усі три основних види добрив – азотні, фосфатні, калійні. Виробництво складних добрив було незначним за обсягами. До початку 60-х років найбільше вироблялось фосфатних добрив, але потім на перше місце вийшли азотні добрива (понад 60% всього виробництва у 1990 р.). Україна продовжує цю тенденцію і виробляє всі основні види добрив з переважанням азотних у частці виробництва. Найбільш потужними підприємствами є Черкаський «Азот», «Рівнеазот», Концерн «Стирол», Сєверодонецький «Азот», які входять до холдингової групи OSTCHEM, а також ВАТ «ДніпроАЗОТ» і Одеський припортовий завод.

§ 6.1. Фосфатні добрива

Виробництво фосфатних добрив, як правило, тяжіє до районів їх споживання (на 1 т простого суперфосфату витрачається 0,5 т сировини). Їх виготовляють у Сумах, Вінниці, Костянтинівці і Одесі. Сировиною для їх виробництва до останнього часу були апатитові концентрати, що надходили з Кольського півострова. Зараз використовують природні фосфатні мінерали – фосфорити і апатити. Головною складовою частиною їх є кальцій фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ і фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. *Апатити* – це вивержені породи кристалічної будови. *Фосфорити* мають органогенне або осадове походження. До складу фосфатних мінералів крім фосфатної сировини входять кварц,

доломіт, вапняк, глина та ін. Для поліпшення сировинного складу матеріалу апатити і фосфорити збагачують методом флотації. Після збагачення апатитовий концентрат містить не менш як 39% P_2O_5 і не більше 1% вологи.

При виробництві фосфатних добрив фосфоритну сировину переробляють наступними методами:

1. Тонко розмелюють фосфорити на фосфоритне борошно, яке безпосередньо використовують як добриво на кислих ґрунтах.

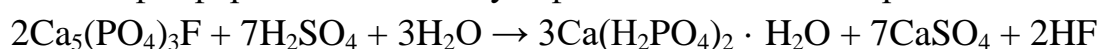
2. Розкладають природні фосфати сульфатною, нітратною, фосфатною або хлоридною кислотами, внаслідок чого добувають водорозчинні добрива – простий та подвійний суперфосфат і амофос, а також добрива, в яких P_2O_5 може бути як у водо- і цитратнорозчинній формі, так і тільки у цитратнорозчинній формі.

3. Природні фосфати обробляють водяною парою при високих температурах (гідротермічна переробка) з метою видалення фтору і переведення фосфату в цитратнорозчинну форму.

4. Природні фосфати спікають (лужне розкладання) із солями лужних і лужноземельних металів. При цьому утворюються термофосфати, плавлені фосфати тощо, до цієї групи добрив належить і томасшлак.

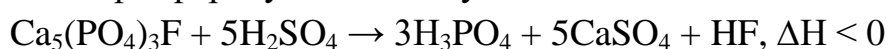
Кісткове борошно виготовляють з кісток тварин. Після екстракції з них жиру та клею їх розмелюють на порошок, який називається кістковим борошном. Фосфоритне борошно виготовляють із фосфоритів або продуктів їхнього збагачення, які засвоюються рослинами тільки на кислих ґрунтах. Апатити та деякі фосфорити, навіть тонко розмелені, рослинами не засвоюються, тому фосфоритне борошно з них не виготовляють. Перед розмелюванням фосфорити підсушують, щоб їх вологість не перевищувала 2%.

Виробництво простого суперфосфату. Суперфосфат виробляють, розкладаючи фосфорит або апатит сульфатною кислотою за реакцією:

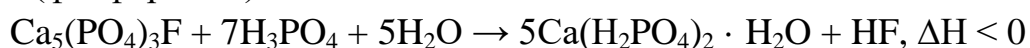


Домішки, які були в природній сировині, і кальцій сульфат, що утворився, не видаляються з суміші і разом з кальцій дигідрогенфосфатом входять до складу добрива, яке називають *суперфосфатом*. Кальцій сульфат, що міститься в суперфосфаті – *баласт*.

Розкладання апатиту або фосфориту відбувається за 30-60 хвилин у дві стадії: перша відбувається швидко з надлишком сульфатної кислоти на поверхні часточок фосфориту або апатиту:



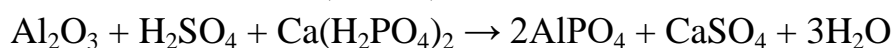
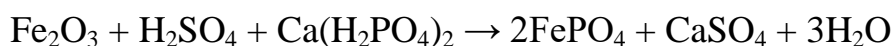
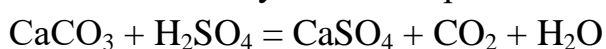
друга – повільна – відбувається між фосфатною кислотою, що утворилася, і апатитом (фосфоритом):



Для всього процесу утворення суперфосфату і повної нейтралізації фосфатної кислоти потрібно до 20-24 діб. Визрівання суперфосфату, тобто утворення і кристалізація кальцій дигідрогенфосфату, відбувається дуже повільно, і закінчується лише на складі. Низька швидкість цього процесу пояснюється сповільненою дифузією фосфатної кислоти через шар кальцій дигідрогенфосфату, що утворився на поверхні зерен апатиту, а також надзвичайно повільною кристалізацією нової твердої фази $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При безперервному процесі (рис. 30) застосовують 67-68%-ву сульфатну кислоту підігріту до 60-70°C, витрати якої становлять 680-720 кг на 1 т сировини. При такій концентрації кислоти температура в реакційній камері досягає 110-115°C, завдяки чому на поверхні зерен фосфату утворюється пухнастий пористий шар кальцій сульфату. Дифузія фосфатної кислоти в середину часточок відбувається досить швидко. Щоб прискорити дозрівання, можна охолоджувати суперфосфатну масу і випаровувати з неї воду, що збільшує концентрацію фосфатної кислоти і підвищує швидкість реакції. Для цього суперфосфат на складі перемішують і розпилюють.

На розкладання домішок, які є в сировині, витрачається багато сульфатної кислоти, що підвищує вартість виробництва суперфосфату і зменшує його вихід. Розкладання цих домішок відбувається за реакціями:



Наявність ферум та алюміній оксидів знижує вміст водорозчинного P_2O_5 . Це явище називається *ретроградацією*. Солі магнію в сировині погіршують якість добутого суперфосфату (гігроскопічність): він мажеться і злежується під час зберігання. Тому фосфорити з вмістом понад 7-8% солей магнію обов'язково збагачують.

Якість суперфосфату оцінюють вмістом P_2O_5 що засвоюється рослинами. З флотаційного концентрату добувають суперфосфат, що містить 19-20% засвоєного (водорозчинної форми) P_2O_5 , гранульований суперфосфат містить його до 21%. Внаслідок екзотермічного процесу вода частково випаровується, суперфосфат тужавіє і твердне.

Суперфосфат виробляють як за періодичною схемою, так і за безперервною. Тепер будують установки тільки безперервної дії. Фосфоритне борошно вивантажують з вагонів у бункер, звідки подають у силосні башти. Фосфатну сировину подрібнюють та тонко розмелюють до 0,15 мм. По аерозолобу елеватором, транспортером і шнеком борошно подається в бункер на ваговий стрічковий дозатор, який безперервно подає його в суперфосфатний змішувач. Сульфатна кислота з напірного бака безперервно надходить у

кислотний змішувач, де розбавляється водою до концентрації 63-68% (залежно від температури води і якості фосфоритної сировини). У суперфосфатному змішувачі трьома мішалками фосфоритне борошно 5-7 хвилин перемішується з кислотою, після чого сметаноподібна пульпа з температурою 110-115°C надходить у суперфосфатну камеру (рис. 30), де триває процес розкладання фосфатів сульфатною кислотою.

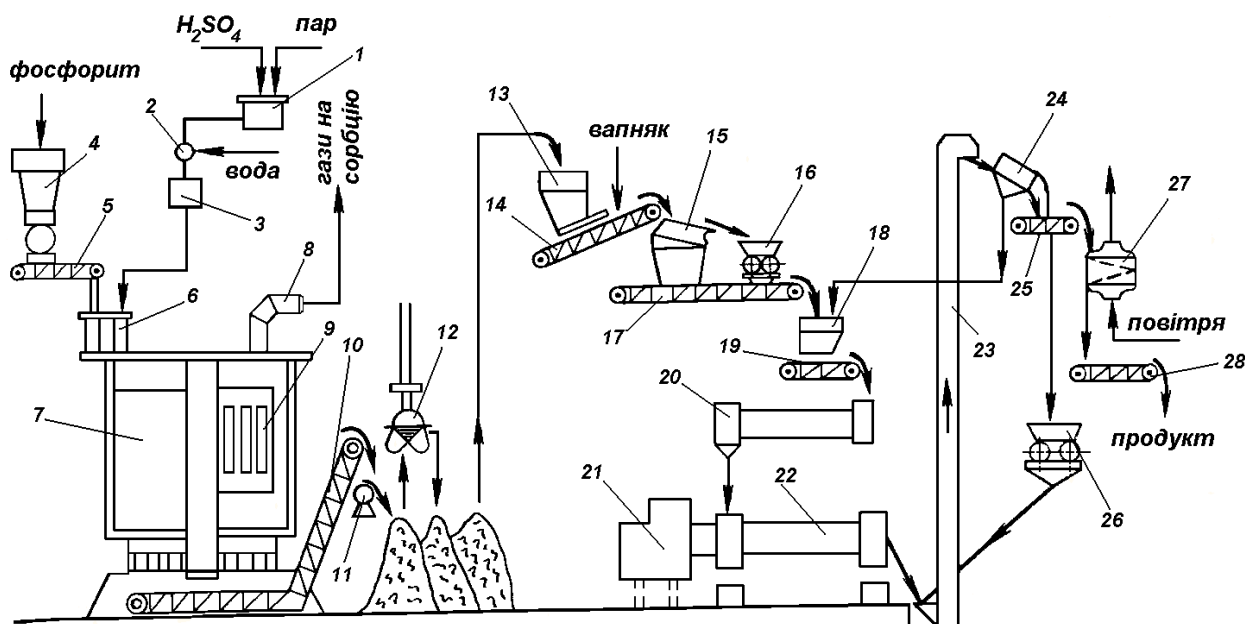


Рис. 30. Схема безперервного виробництва суперфосфату: 1 – напірний бак, 2 – кислотний змішувач, 3 – витратомір, 4 – бункер фосфориту, 5 – ваговий дозатор, 6 – суперфосфатний змішувач, 7 – суперфосфатна камера, 8 – газопровід, 9 – фреза, 10, 14, 17, 19, 28 – транспортер, 11 – розкидувач, 12 – грейфер, 13 – бункер для зваженого суперфосфату, 15, 24 – грохоти, 16, 26 – валкові дробарки, 18 – бункер для нейтралізованого суперфосфату, 20 – барабанний гранулятор, 21 – піч, 22 – барабанна сушарка, 23 – аерозолоб, 27 – повітряний холодильник.

Суперфосфатна камера – це вертикальний залізобетонний циліндричний апарат з бетонним дном, має діаметр 7,1 м, та висоту 2,5 м. Корпус камери обертається навколо чавунного циліндру, вставленого всередині камери. До циліндру прикріплено нерухомий чавунний щит, зігнутий дугою, який відділяє зону завантаження та вивантаження. *Фреза* (карусель) обертається в протилежному напрямку до обертання камери з швидкістю 8-10 об/хв. Камера закрита кришкою, на якій встановлений змішувачі. Сметаноподібна пульпа із змішувача потрапляє в камеру між щитом і затверділою суперфосфатною масою. За час повного обертання камери (близько 1,5-2,5 години) суперфосфатний піріг тужавіє і наближається до ножів каруселі, якими

суперфосфат вирізається із суперфосфатної камери. Продуктивність суперфосфатної камери становить 30-50 т/добу, а інтенсивність 550-650 кг/м³.

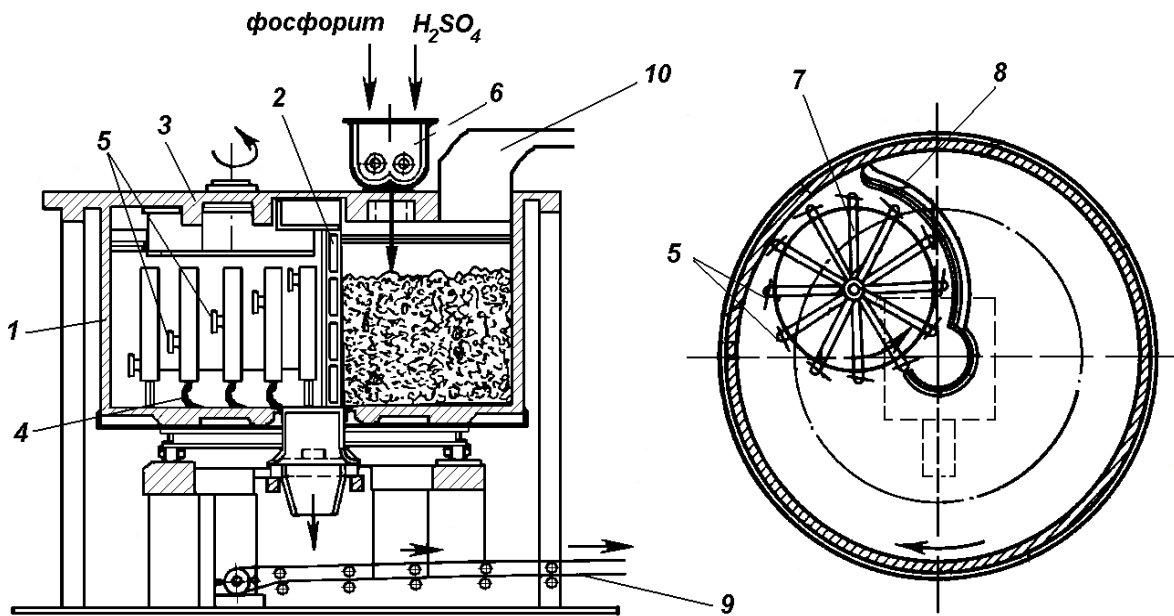
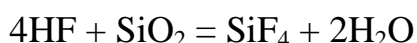


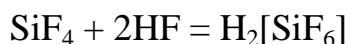
Рис. 31. Суперфосфатна камера безперервної дії: 1 – циліндр, що обертається, 2 – центральна розвантажувальна труба, 3 – нерухома кришка, 4 – шкребки, 5 – зрізаючі ножі, 6 – змішувач, 7 – карусель фрези, 8 – нерухомий чавунний щит, 9 – транспортер суперфосфату, 10 – газопровід.

Утворений суперфосфат зсипається через трубу на транспортер. Спеціальний пристрій його розкидає, при цьому відбувається додаткове подрібнення, висихання і охолодження. Грейдером суперфосфат складають у купи висотою 6-8 м та діаметром 12-20 м, де він витримується до 20-24 діб, протягом яких дозріває. Дозрілий суперфосфат тим самим грейдером подається в бункер, звідки по стрічковому транспортеру надходить на грохот. Для поліпшення якості суперфосфату під час його руху на транспортері до нього добавляють трохи кісткового або фосфоритного борошна, вапняку чи доломіту, які нейтралізують вільну фосфатну кислоту. Ще краще добавляти амоніачну селітру, карбамід, які не лише нейтралізують кислоту в суперфосфаті, а й одночасно є елементами живлення. Після грохота суперфосфат подається транспортером у залізничні вагони, а грудки, що не пройшли крізь грохот, подрібнюються на валковій дробарці і транспортером також зсипаються у вагон. Суперфосфат перевозять навалом у залізничних вагонах або розфасовують у паперові мішки.

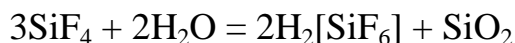
Гази, що виділяються при обробці фосфатної сировини сульфатною кислотою, із змішувача і суперфосфатної камери відганяються вентилятором в абсорбційну камеру. Гідроген флуорид, що утворюється при взаємодії флуорофосфатів з сульфатною кислотою, реагує з кремнеземом:



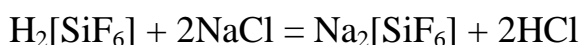
Частково відбувається також реакція утворення гексафлуоридосилікатної кислоти:



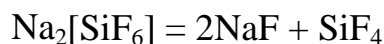
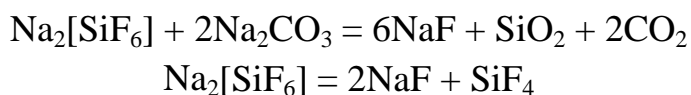
SiF_4 поглинається водою також з утворенням гексафлуоридосилікатної кислоти:



Розчин, що містить $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, використовують для добування натрій гексафлуоридосилікату, обробляючи його 20-25%-вим розчином натрій хлориду:



Взаємодією $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ з содою або при нагріванні його до 600°C добувають натрій флуорид:

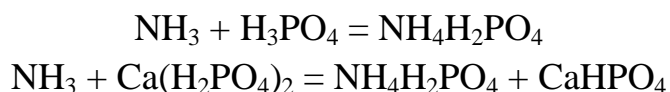


Газоподібний силіцій тетрафлуорид повертається на початок процесу. Натрій гексафлуоридосилікат і флуорид застосовуються в сільському господарстві для боротьби з шкідниками сільськогосподарських культур, при виготовленні кислототривких бетонів і замазок, для просочування деревини, шпал (запобігає гниттю), при виробництві скла, цементу тощо. На 1 т суперфосфату можна отримати 5-10 кг $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$.

Гранульований суперфосфат. Звичайний, негранульований суперфосфат затвердіває і злежується, погано висівається сівалками. Дрібні зерна негранульованого суперфосфату при внесенні в ґрунт реагують з ґрунтовими ферум та алюміній оксидами, внаслідок чого частина водорозчинного P_2O_5 не використовується рослинами. Гранульований суперфосфат має ряд переваг перед негранульованим. Його можна вносити в ґрунт рядковими сівалками і висівати разом з зерном. Вміст P_2O_5 в гранульованому суперфосфаті приблизно на 1% більший, ніж у порошкоподібному, і з нього додатково видаляється ще до 20-50% початкового вмісту флуору. Виготовляється гранульований суперфосфат з розміром гранул в діаметрі 1-4 мм. При гранулюванні, суперфосфат змішують з невеликою кількістю вапна для нейтралізації вільної фосфатної кислоти і подають у гранулятор-барабан, який повільно обертається. У барабані суперфосфат змішується з водою (до вологості 15-17%) і переходить у пластичний стан. Протягом 8-10 хв з суперфосфату утворюються гранули різних розмірів, які в сушильному барабані, що обігрівається гарячим газом, при температурі не вище 85°C , підсушуються до вмісту вологи 3% і тужавіють. З сушильного барабану виходять готові гранули суперфосфату.

Щоб добути гранули, більш-менш однакові за розміром, гранульований суперфосфат на двоситовому грохоті розділяють за розміром гранул на три фракції. Середня фракція (1-4 мм) – це готова продукція. Часточки, більші 4 мм у діаметрі, надходять на дробарку, а менші 1мм, повертаються в гранулятор або ж їх використовують як порошкоподібний суперфосфат.

Амонізований суперфосфат добувають, обробляючи суперфосфат амоніаком. Амоніак спочатку взаємодіє з вільною фосфатною кислотою, а потім з кальцій дигідрогенфосфатом, утворюючи амоній дигідрогенфосфат і кальцій гідрогенфосфат:



При цьому частина водорозчинного P_2O_5 переходить у цитратнорозчинну форму CaHPO_4 , але загальна кількість засвоюваного P_2O_5 не змінюється. Амонізований суперфосфат – високоефективне добриво, яке добре розсівається, не має вільної фосфатної кислоти, не містить флуору і є цінним компонентом змішаних добрив.

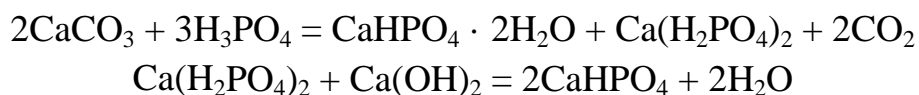
Подвійний суперфосфат – це концентроване водорозчинне фосфорне добриво, яке на відміну від простого суперфосфату не містить домішки $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Утворюється він при розкладанні розмеленого природного кальцій фосфату розчином ортофосфатної кислоти. Подвійний суперфосфат можна виготовляти і гранулювати за тією ж самою схемою, що й простий суперфосфат. Але недоліками цього способу є те, що H_3PO_4 , яку використовують для виробництва, потрібно упарювати до високої концентрації, а також те, що суперфосфат дозріває на складі, що не дає змоги запровадити повністю безперервний процес. При проточному способі цей недолік усувається. Крім того, відпадає потреба в тривалому дозріванні продукту на складі, його виробляють в гранульованому вигляді.

Фосфоритне борошно подається із бункера через дозатор та розкладається 70-80%-вою H_3PO_4 , що надходить із живильника у двох послідовно розміщених реакторах, які обігріваються водяною парою. Температура в реакторі досягає 95°C . Утворена пульпа з другого реактора надходить у змішувач-регулятор, де змішується з сухим тонкоподрібненим відходом – *ретуром*, і у вигляді сирих гранул потрапляє в сушильний барабан. Висушений гранульований подвійний суперфосфат, як і простий суперфосфат, розділяється на грохоті на три фракції. Першу – становлять гранули більше 4 мм, другу – гранули від 1 до 4 мм і третю (*ретур*) – гранули менше 1 мм. Середня фракція поділяється на дві частини. Одна частина після нейтралізації вапном у барабані надходить для розфасування, а друга частина подрібнюється у дробарці і змішується з ретуром. Для утворення кристалів подвійного суперфосфату необхідно

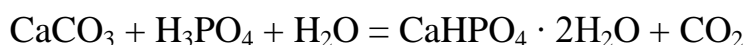
1-1,5 год. Поточним методом виробляють подвійний суперфосфат в основному з таких природних фосфатів, які легко розкладаються фосфатною кислотою, оскільки досягти високого ступеня розкладання апатитового концентрату важко. Залежно від якості сировини і способу переробки, подвійний суперфосфат містить 42-48% P₂O₅, який засвоюється рослинами, що є в 2,5-3 рази більше, ніж простий суперфосфат.

Щоб здешевити продукцію, природні фосфати обробляють сульфатною кислотою з добавкою H₃PO₄, внаслідок чого утворюється збагачений суперфосфат, в якому P₂O₅ менше, ніж у подвійному, але більше, ніж у простому суперфосфаті.

Преципітат, або кальцій гідрогенфосфат, містить 33-44% P₂O₅ в цитратнорозчинній формі. Його добувають взаємодією H₃PO₄ з меленим вапняком або гашеним вапном:



За іншою схемою для нейтралізації H₃PO₄ застосовують лише мелений вапняк:

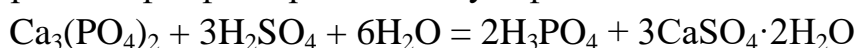


Для кращого фільтрування преципітату потрібно, щоб утворювалися великі його кристали. Для цього вапняне молоко вводять поступово при 60°C і рН розчину 4,6-4,8. З чистої H₃PO₄, яка не містить арсену, флуору і плюмбуму, виготовляють «харчовий» преципітат для відгодівлі тварин.

§ 6.2. Виробництво фосфатної кислоти

Фосфатна кислота (H₃PO₄) – найважливіший напівпродукт для виробництва концентрованих добрив: подвійного суперфосфату, преципітату, амофосу, нітрофосу та ін. Солі фосфатної кислоти застосовують для синтезу багатьох органічних продуктів, для виробництва активованого вугілля, в харчовій і фармацевтичній промисловостях. Найбільше фосфатної кислоти витрачається для виробництва фосфатних добрив, які не містять баластного гіпсу. Фосфатну кислоту виробляють екстракційним і термічним методами. Термічна H₃PO₄ чистіша і вищої концентрації, ніж екстракційна.

Екстракційна фосфатна кислота утворюється внаслідок обробки подрібнених природних фосфатів розчином сульфатної кислоти.

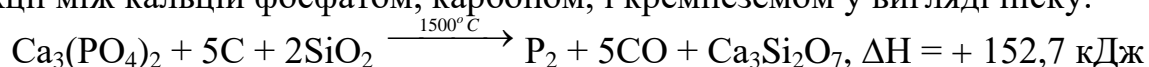


Розчинність гіпсу CaSO₄·2H₂O в H₃PO₄ незначна, тому він повністю випадає в осад і відфільтровується. Але у фосфатній кислоті залишається ще багато інших домішок: магній, ферум, алюміній, калій і натрій сульфати, а також розчинна силікатна кислота. Разом з фосфогіпсом в осад випадають

домішки природного фосфату, які не розклалися під дією сульфатної кислоти і не розчинилися в H_3PO_4 . Для повного відділення фосфогіпсу бажано, щоб він випадав в осад у вигляді великих кристалів, які під час фільтрації майже не містять H_3PO_4 і добре промиваються великою кількістю води. Для забезпечення перемішування і полегшення перекачування пульпи, екстракцію здійснюють при співвідношенні твердої фази і рідини 1 : 2-3 при температурі 70-80°C. Щоб добути H_3PO_4 високої концентрації, для екстракції застосовують 93%-ву H_2SO_4 . Процес екстракції проводять за безперервною схемою (рис. 33). Фосфоритне борошно подається транспортерною системою через дозатор у перший екстрактор, куди безперервно надходить сульфатна кислота. Туди ж подаються струмені води і оборотна H_3PO_4 , що утворюється після промивання кристалів фосфогіпсу на першому фільтр-барabanі або при першому промиванні на стрічковому фільтрі. Процес екстракції здійснюється в трьох-чотирьох *екстракторах* об'ємом 60-120 м³. Для утворення великих кристалів гіпсу, пульпу витримують у кожному екстракторі певний час. Так, у першому екстракторі реагенти затримуються близько 1-2 год, а всього пульпа перебуває в екстракторах 5-6 год. З останнього екстрактору суспензія фосфогіпсу і фосфатної кислоти безперервно надходить на *стрічковий вакуум-фільтр*. Промитий осад фосфогіпсу скидається в бак і надходить у *відвал*. Сполучені протоками екстрактори являють собою сталні чани, футеровані кислотостійкими плитами та цеглою, викладеною на поліізобутені. У чанах для перемішування реагентів обертаються дволопатеві сталні гумовані *мішалки*. Стрічка вакуум-фільтра виготовлена з гуми з прокладками із синтетичної тканини (аніду, лавсану), фільтрувальна перетинка – з хлоринової тканини, а *вакуум-камера* – з нержавіючої сталі. Вихід фосфатної кислоти досягає 94-96%.

Екстракційна H_3PO_4 містить 32-33% P_2O_5 (58-66%-ва кислота) і забарвлена домішками в жовто-зелений колір. Для підвищення концентрації фосфатної кислоти її упарюють до вмісту 55-56% P_2O_5 . Фосфогіпс, що є відходом виробництва фосфатної кислоти екстракційним методом, застосовують як добриво під конюшину, льон та картоплю. Він поліпшує структуру солончакових ґрунтів. З нього виготовляють різні будівельні матеріали, портландцемент, а сірчисті газу, що при цьому утворюються, використовуються для виробництва сульфатної кислоти.

Виробництво термічної фосфорної кислоти базується на проходженні реакції між кальцій фосфатом, карбоном, і кремнеземом у вигляді піску:



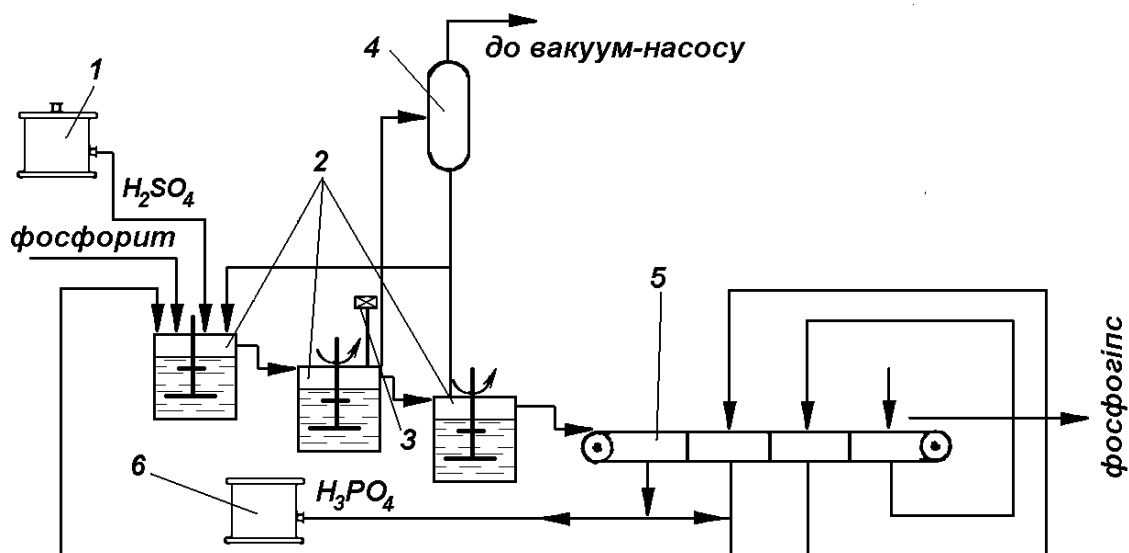
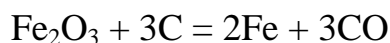


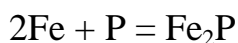
Рис. 33. Схема виробництва фосфатної кислоти екстракцією: 1 – напірний бак, 2 – екстрактори, 3 – збирач фільтрату, 4 – вакуум-випарник, 5 – стрічковий вакуум-фільтр, 6 – збирач фосфатної кислоти.

Кремнеземом забирають від фосфату кальцій оксид, а фосфор (V) оксид, який утворюється, відновлюється карбоном. Фосфор отримують в герметично закритій електричній печі, де висока температура створюється за рахунок електричної дуги між вуглецевими електродами, зануреними в *шихту*, і за рахунок опору шихти, або печах типу домен. Це виробництво відноситься до електротермічних, в яких змінний електричний струм використовується для нагрівання, в результаті перетворення електричної енергії в теплову. Карбон вводять у вигляді коксу або антрациту. Велика перевага цього способу полягає у можливості використання навіть низьковідсоткових фосфоритів, після їх обпалювання. Піч завантажують періодично, так само випускають з неї отриманий силікат. Витрати електроенергії складають 13-15 тис. *кВт·год* на 1 т фосфору.

В печах одночасно відбувається відновлення заліза, як домішкового компоненту шихти:



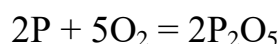
Залізо реагує за високих температур з фосфором з утворенням ферофосфору (фосфористий чавун):



Тому в нижній частині печі збирається рідкий фосфористий чавун, а зверху безперервно відводяться пари фосфору та газу. Газ який виходить, очищають в електрофільтрі від пилу, охолоджують, а пари фосфору конденсують під гарячою водою з температурою 60°C. Білий фосфор на повітрі може самозайматись, особливо при високих температурах, тому використання води є

обов'язковим, так як фосфор не розчиняється і не взаємодіє з водою. Рідкий фосфор перекачують на склад в цистерни. Основну частину білого фосфору переробляють на червоний фосфор. Для цього його поміщають в закритий обертовий барабан і нагрівають до 270-280°C, а після значного перетворення в червоний фосфор температуру підвищують до 330-340°C. Процес триває 40-60 годин. Для очищення червоного фосфору від білого його обробляють розчином луку. На виробництво 1 тонни фосфору витрачається 7-10 т фосфориту, 1,4-1,6 т коксу та 3 т піску.

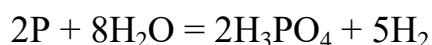
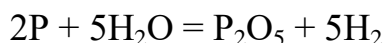
Рідкий фосфор ($t_{пл} = 44^\circ\text{C}$) подається в форсунки з хромо-нікелевої сталі і розпилюється повітрям, якого беруть в 2-3 рази більше необхідного для реакції, і спалюють в камері.



При сполученні фосфор (V) оксиду з водою можна отримати ортофосфатну кислоту будь-якої концентрації (переважно додається вода для отримання 85-90%-вої кислоти) або навіть поліфосфатну кислоту. Вона являє собою суміш кислот з домінуванням піро- і триполіфосфатної, в перерахунку на H_3PO_4 має концентрацію до 115%. Отримана фосфатна кислота виводиться в гумовані сталеві збирачі.

Висока чистота термічної кислоти являється перевагою цього способу виробництва. Потужність підприємств становить до 80 тис. т 100%-вої кислоти в рік.

Окиснення фосфору можна також проводити водяною парою:



Процес здійснюють при температурі близько 1000°C і в присутності каталізаторів. Отриманий водень використовують для синтезу амоніаку.

§ 6.3. Технологія виробництва калійних добрив

Калій – необхідний елемент для росту і розвитку рослин. В основному він знаходиться в молодих ростових органах, клітинному соці рослин і сприяє швидкому нагромадженню вуглеводів. Багато калійних добрив являють собою природні калійні солі, які використовують в сільському господарстві в подрібненому вигляді. Відкрито поклади калійних руд в Казахстані, Сибірі. В Україні найбільші поклади калійних солей знаходяться в Івано-Франківській та Львівській областях. Значна кількість хлору в багатьох калійних добривах негативно впливає на ріст і розвиток рослин, а вміст натрію (у калійній солі і сильвініті) погіршує фізико-хімічні властивості багатьох ґрунтів. На бідних калієм легких ґрунтах і торф'яниках усі без винятку сільськогосподарські культури мають потребу в калійних добривах. Нестача калію в ґрунті

компенсується головним чином внесенням гною. Калій легко розчиняється у воді і при внесенні поглинається колоїдами ґрунту, тому він малорухомий, однак на легких ґрунтах вимивається.

Калійні добрива діляться на три групи:

1) Концентровані, що є продуктами заводської переробки калійних руд – калій хлорид, калій сульфат, калій-магнієвий концентрат, калій-магній сульфат (калійна магнезія);

2) Сирі калійні солі, що являють собою розмелені природні калійні руди – каїніт, сильвініт;

3) Калійні солі, що одержані шляхом змішування сирих калійних солей з концентрованими, зазвичай з калій хлоридом – 30 і 40%-ві калійні солі.

Як калійні добрива використовують також попіл і цементний пил.

Найважливіші калійні мінерали, що містять калій це *сильвін* KCl та *карналіт* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В Україні є багато й *каїніту* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Менш поширені в природі калій сульфати. З них найбільше значення мають *лангбеніт* $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, *шеніт* $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ та *полігаліт* $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Ці солі застосовують для удобрення ґрунтів під рослини, чутливих до дії хлору. У природних покладах сильвін буває в суміші з $NaCl$, який входить до складу сильвініту, що містить приблизно 20-40% KCl , 57-58% $NaCl$ і домішки $MgCl_2$, $CaSO_4$ та ін. Чистий сильвініт – це великі, безбарвні, правильної кубічної форми кристали, але домішки забарвлюють його в червоні, жовті, сині кольори. Карналіт також безбарвний, але домішки феруму надають йому забарвлення від жовтого до червоного. Карналіт дуже гігроскопічний.

Із сильвініту одержують і основне калійне добриво – калій хлорид, якого використовують близько 95% від загальної кількості калійних добрив. Одержання калій хлориду із сильвініту здійснюється методами галургії, флотаційним або комбінованим.

Метод галургії заснований на використанні різної розчинності калій і натрій хлоридів (рис. 32). З підвищенням температури розчинність KCl (s_2) різко зростає, а $NaCl$ (s_1) міняється незначним чином. При одночасній присутності обох солей розчинність натрій хлориду з ростом температури падає, а KCl – сильно зростає. Тому при одержанні калій хлориду, сильвініт при підвищеній температурі обробляють насиченим розчином обох солей (*маточним розчином*). Сильвініт подрібнюють до 5 мм в діаметрі і подають в шнекові розчинники, довжиною до 24 м. В них по трубах іде пар з температурою 105-110°C для підтримання постійної температурного режиму. При цьому розчин збагачується KCl , а більша частина $NaCl$ переходить в осад. Отриманий розчин фільтрують, в результаті чого на фільтрі залишається до

95% натрій хлориду, що містився в сильвініті. Для відділення від маточного розчину калій хлориду, розчин згущують при 60-65°C. Для цього маточний розчин пропускають через дерев'яну охолоджувальну башту висотою 45 м. Утворюються кристали, які відстоюють і центрифугують на вакуум-фільтрі. Таким чином отримують кристали калій хлориду, що містять до 5% вологи, тому їх додатково висушують в барабанних сушарках. Маточний розчин знову направляють на розчинення сильвініту. Одержаний таким способом технічний продукт містить 52-60% K_2O .

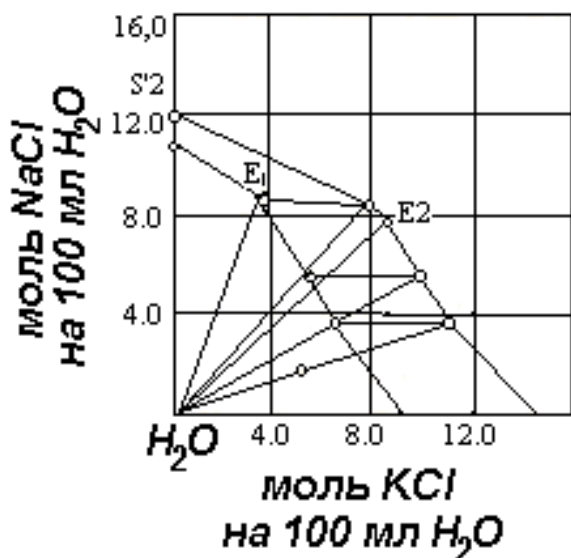


Рис. 32. Вплив температури і спільної присутності на розчинність натрій хлориду (s_1 і s_1') і калій хлориду (s_2 і s_2').

Виробництво KCl методом галургії має ряд недоліків: громіздкість апаратури, великі витрати енергії, утворення дрібних кристалів, які злежуються.

Метод флотації здійснюють із застосуванням у якості флотаційних реагентів октадециламіну, карбонових кислот, та ведуть з насичених розчинів сирих калійних солей. Калій хлорид, одержаний флотаційним розділенням сильвініту, має значно більші кристали, ніж отриманий кристалізацією, тому він менше злежується. Крім цього при флотації значно менші капітальні витрати на обладнання та менші витрати енергії.

Флотація заснована на різниці у вибірковій змочуванні водою і прилипанні часток сильвініту (KCl) і галіту ($NaCl$) до пухирців повітря, що пропускається через пульпу. Сили поверхневого натягу прагнуть вирівняти рівень рідини, внаслідок чого частка, що не змочується (гідрофобна), прилипаючи до пухирців повітря, виштовхується з рідини і спливає на поверхню, а та що змочується (гідрофільна) занурюється в рідину. Густина агрегату мінерал-повітря менша, ніж густина пульпи, тому він спливає на поверхню.

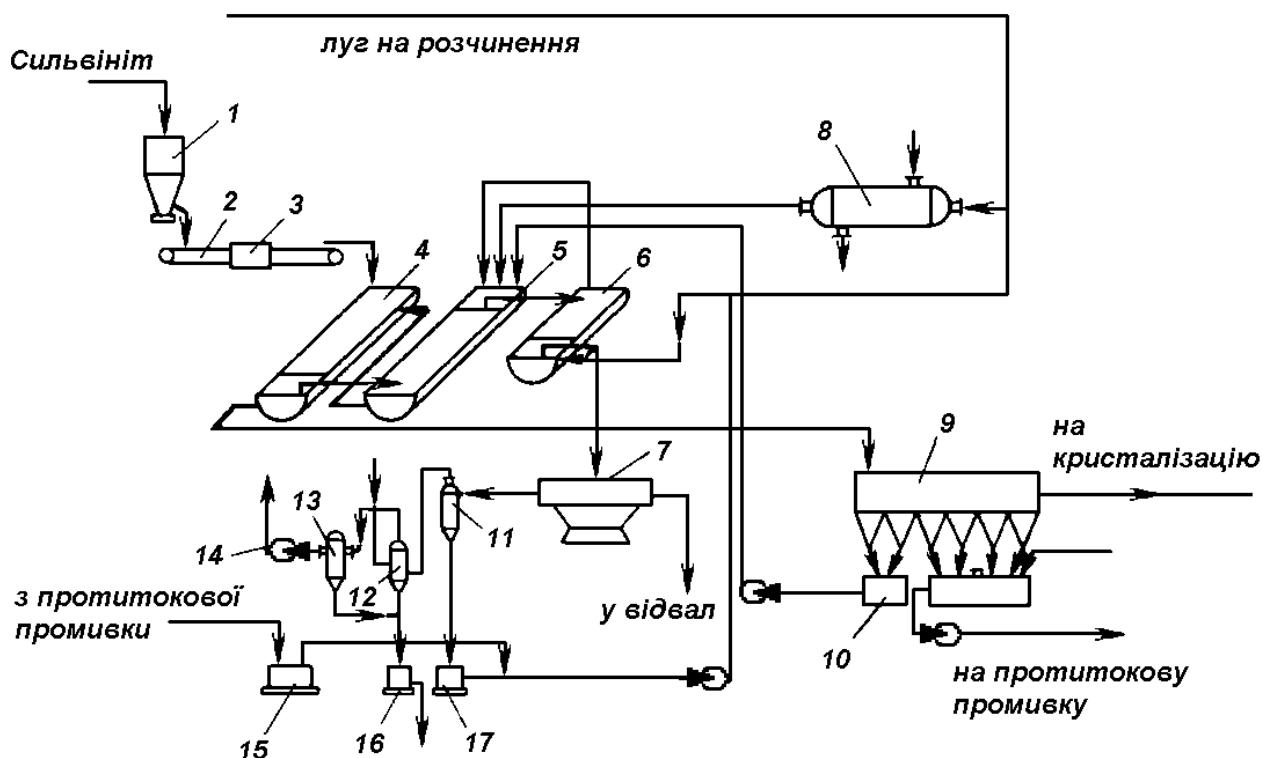


Рис. 32. Схема отримання калій хлориду методом галургії: 1 – бункер, 2 – стрічковий транспортер, 3 – автоматичні ваги, 4 – перший шнековий розчинник, 5 – другий шнековий розчинник; 6 – шнекова мішалка, 7 – плінфільтр, 8 – трубчастий нагрівач, 9 – відстійник-згущувач, 10 – збирач шламу, 11 – вакуум-котел, 12 – барометричний конденсатор змішування, 13 – розпилювач, 14 – насос, 15 – бак для промивної води, 16 – барометричний бак, 17 – бак для промивної води.

Частинки сильвініту подрібнюють до діаметру 3 мм та розчиняють в маточному розчині, до якого потім додають керосин, натрій алкілсульфати, соснове масло та піноутворювачі. Отриману суміш піддають флотації в присутності хлоридів аліфатичних амінів з 12-20 атомами карбону в головному ланцюзі. Після відділення на центрифuzі концентрат висушують в киплячому шарі при 750°C. Повторна флотація дає 95%-вий калій хлорид. Ступінь вилучення калій хлориду становить 90-98%.

Крім калійних добрив джерелом калію можуть бути комплексні добрива: подвійні (азотно-калійні, фосфорно-калійні) і потрійні (азотно-фосфорно-калійні). *Нітрофоска* це суміш амофосу з калійною селітрою (KNO_3). Вона особливо зручна для використання, тому що одночасно містить усі найбільш необхідні рослинам елементи азот, фосфор, калій.

§ 6.4. Азотні добрива

Азотні добрива (амоніачна селітра, карбамід, амоній сульфат тощо) отримують в результаті синтезу азоту повітря і водню. Підприємства, що виготовляють азотні добрива, розміщують поблизу великих коксохімічних заводів на Донбасі і Придніпров'ї (Кам'янське, Кривий Ріг, Горлівка тощо), а також на трасі газопроводів в районах інтенсивного розвитку сільського господарства (Лисичанськ, Черкаси, Рівне) і в припортовому районі Одеси. Поряд з добривами тут, як правило, виготовляють нітратну кислоту і супутні продукти, що використовуються для виробництва пластмас, синтетичних волокон, різноманітних барвників.

Отримання амоніачної селітри. Амоній нітрат містить до 35% нітрогену у перерахунку на вільний азот. Кристали амоній нітрату розпливаються на повітрі або злежуються в крупні агрегати через їх гігроскопічність. Для уникнення цього селітру обробляють малогігроскопічними добавками: вапняковою, фосфатною чи кістяною мукою, гіпсом, коаліном. Утворення добрива відбувається в результаті нейтралізації надлишку 44-47%-вої HNO_3 газоподібним амоніаком:



Тепло реакції використовується для випаровування надлишкової води з розчину. Амоніак і нітратну кислоту змішують в *реакторі-нейтралізаторі*, в якому створюється температура близько 80°C (рис. 34). Потужність нейтралізатора досягає 700 т на добу. З нейтралізатора виходить розчин амоній нітрату з кислотою реакцією середовища, оскільки не вся кислота нейтралізується газоподібним амоніаком. Нітратна кислота подається у внутрішній циліндр нейтралізатора згори, а газоподібний амоніак знизу. Кислота разом з утвореним амоній нітратом перетікає зверху внутрішнього циліндру у зовнішній циліндр. Над розчином збирається газоподібний амоніак, та водяна пара, яка випаровується з розчину та через клапан поступово видаляється з реактора. Із зовнішнього циліндру розчин NH_4NO_3 зливається з нейтралізатору. Далі він потрапляє донейтралізатор де газоподібним амоніаком відбувається зміна рН середовища до слаболужної реакції розчину, тобто до повної нейтралізації нітратної кислоти. В результаті чого утворюється 63-64%-вий розчин амоній нітрату. Надходячи у *вакуум-випарний апарат*, який працює при тиску $0,212-0,266 \cdot 10^5 \text{ Па}$, концентрація солі зростає до 98-99%-го розчину. Отриманий *плав* піддають грануляції у грануляційній башті, яка знизу продувається холодним повітрям. Плав солі розбризкується зверху через *розбризкувач*, який постійно обертається. Краплини амоній нітрату вдаряються об стінки грануляційної башти і падають на дно. В момент польоту краплини відбувається випаровування надлишкової води і утворення гранули кулястої

форми. Грануляційна башта має висоту до 25 м і діаметр до 16 м. Також для грануляції використовують барабан, що обертається та охолоджується зсередини водою (холодні вальці), на поверхні якого плав амоній нітрату кристалізується. Гранули стрічковим транспортером відправляються в барабанні сушарки, які обертаються, а нагріте до 120°C повітря підсушує їх до вологості 0,5-1%. Пічні гази для підсушування не використовуються через вибухонебезпечність NH_4NO_3 .

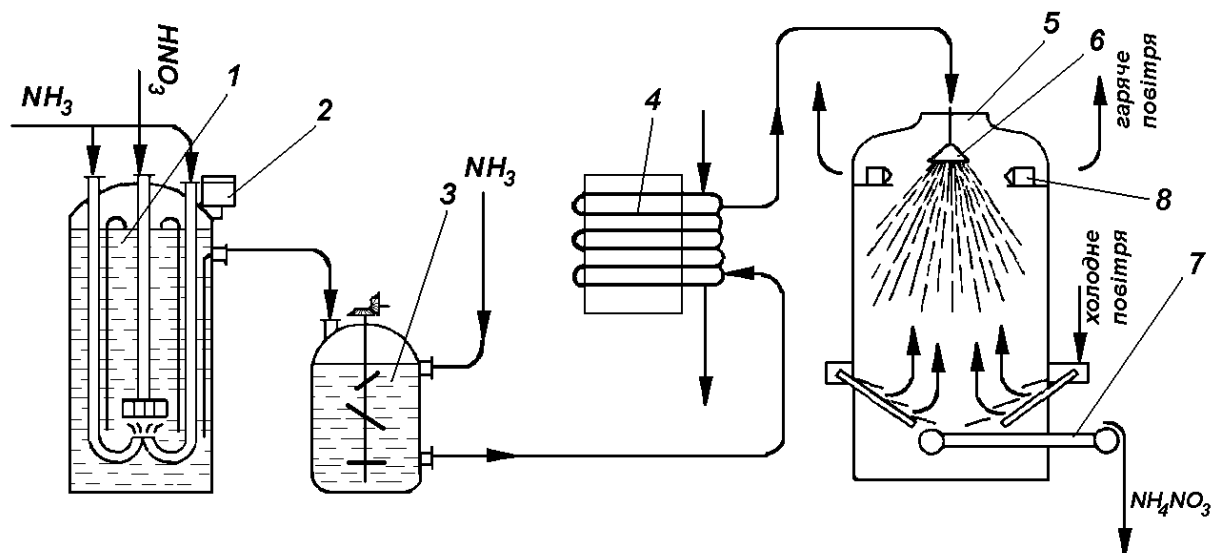


Рис. 34. Схема виробництва амоніачної селітри: 1 – нейтралізатор, 2 – уловлювач сокового пару, 3 – донейтралізатор, 4 – вакуум-випарний апарат, 5 – грануляційна башта, 6 – відцентровий розбризкувач, 7 – транспортер, 8 – вентилятор.

Одностадійний спосіб виробництва амоніачної селітри ґрунтується на швидкій взаємодії під тиском до $4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ підігрітих у теплообмінниках амоніаку та 60%-вого розчину нітратної кислоти. Отримана емульсія розділяється в сепараторі, а плав з 97-98% амоній нітратом гратулюється.

Виробництво карбаміду (сечовини). Карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ містить до 46,6% вільного азоту та є найбільш концентрованим азотним добривом. Його використовують у вигляді 1%-вого водного розчину. Карбамід є також напівпродуктом багатьох синтезів у фармацевтичній промисловості, виробництві полімерів, органічного скла, стабілізатором вибухових речовин. Це тверда безбарвна, добре розчинна у воді речовина, що при нагріванні вище 80°C гідролізує з утворенням амоній карбамату.

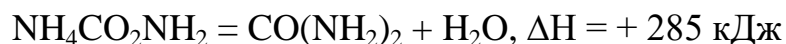
Карбамід мало гігроскопічний і майже не злежується. Використовується переважно гранульований карбамід. Він утворюється при взаємодії карбон (IV) оксиду з надлишком амоніаку за 185-200°C і тиску до $200 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Реакція є оборотною:



Спочатку відбувається утворення амоній карбамату



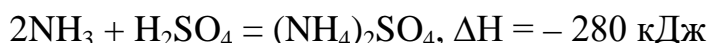
а потім дегідратація



Дегідратація прискорюється в рідкому агрегатному стані, тому його отримують в розплавленому стані. Швидкість дегідратації є найповільнішою стадією процесу, який лімітується кінетичними стадіями.

Сировиною для виробництва карбаміду є рідкий амоніак та газоподібний 95%-вий вуглекислий газ. Виробництво здійснюють при надлишку амоніаку в 2-4 рази по відношенню до стехіометричного, при чому, утворюється розчин карбаміду в амоніаці. При незначному надлишку амоніаку утворюється чистий карбамід. Рідкий амоніак та газоподібний вуглекислий газ подається в колону синтезу, виготовлену зі сталі висотою 24 м і діаметром – 1,5 м. В ній утворюється плав карбаміду, що містить 35% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 35% NH_3 , 20% $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ та 10% H_2O . Рідкий амоніак під тиском $200 \cdot 10^5 \text{ Па}$ подається в нижню частину колони, проходить між корпусом і зовнішнім циліндром, охолоджуючи стінки колони, і кільцевим каналом між циліндрами опускається до дна, де виходячи з отвору, зустрічається з вуглекислим газом, реагує і утворює карбамат. Процес в колоні синтезу здійснюється безперервно та автотермічно протягом 30-45 хв. Отриманий плав дроселюють і піддають двократній дистиляції. В першій ректифікаційній колоні тиск знижується до $25 \cdot 10^5 \text{ Па}$, при чому видаляється більша частина амоніаку, а в другій колоні тиск знижується до атмосферного. В підігрівачах за температури 170°C відбувається додаткове виділення амоніаку і розклад амоній карбамату. Газоподібний амоніак відганяється водяною парою, а залишок – 65-85%-вий розчин карбаміду упарюють при зниженому тиску $0,7-0,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до 99,5%-вого розчину, і подають на грануляцію (рис. 35). Гази після дистиляції, що містять 56% амоніаку, 32% вуглекислого газу та 12% води, розділяють і повертають у процес. Вихід сечовини досягає 60-70% з потужністю виробництва 250 т карбаміду на добу.

Амоній сульфат отримують «сухим» та «мокрим» способом з амоніаку та сульфатної кислоти:



При мокрому способі газоподібний амоніак пропускають через розчин сульфатної кислоти, а отриманий розчин випарюють, і сіль викристалізують. При сухому способі сульфатна кислота розбризкується зверху, а знизу подається газоподібний амоніак. В камері утворюються сухі дрібні кристали, так як тепла реакції достатньо для випаровування всієї води. Отриманий продукт містить 0,1% вологи та 0,2% сульфатної кислоти.

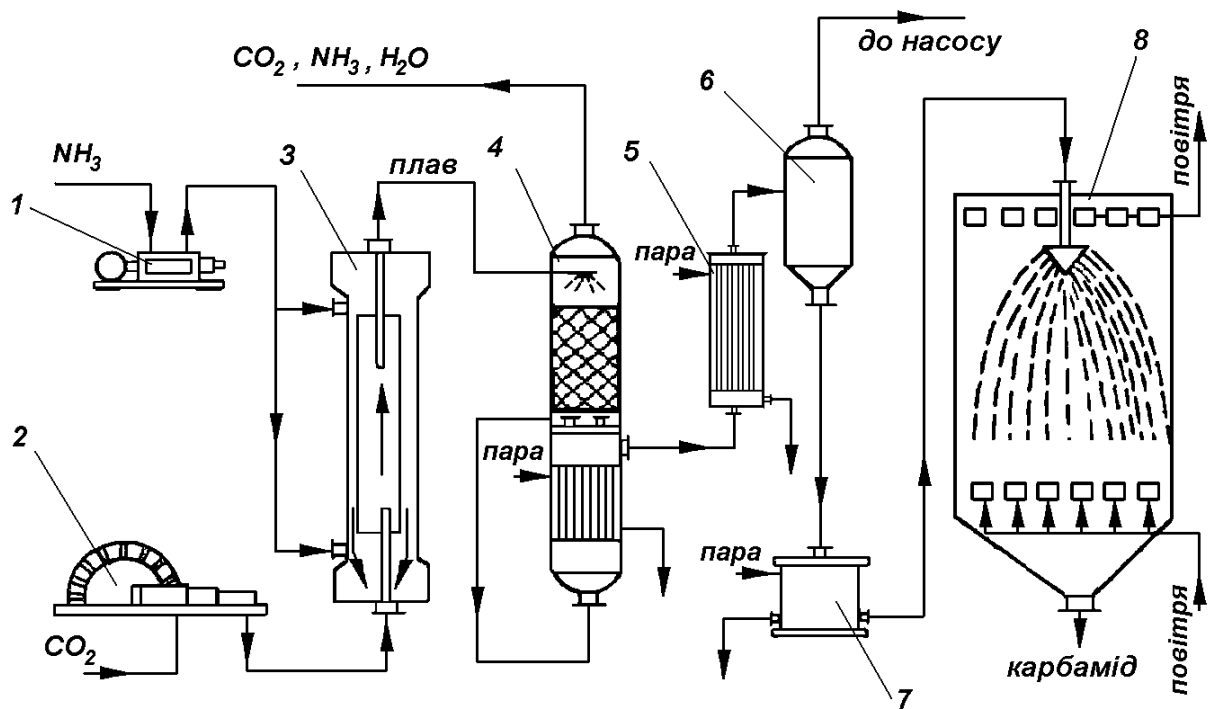


Рис. 35. Схема виробництва карбаміду: 1 – насос, 2 – компресор, 3 – колона синтезу, 4 – колона дистиляції, 5 – теплообмінник, 6 – випарник, 7 – збірник, 8 – грануляційна башта.

Контрольні питання та завдання

1. З якою метою в ґрунт вносять добрива? Що таке непрямі добрива?
2. Чому в більшій кількості використовують суперфосфат, хоча вміст водорозчинного P_2O_5 в подвійному суперфосфаті вищий?
3. Який спосіб отримання калій хлориду є більш економічно вигідний? Відповідь поясніть.
4. Чому азотних добрив потрібно вносити набагато більше ніж інших? Які азотні добрива для цього найчастіше використовуються?

Розв'яжіть задачі:

1. Скільки чистої аміачної селітри потрібно ввести на 1 га, щоб замінити 85 кг натрієвої селітри, в якій міститься 16% нітрогену?
2. Змішане добриво „Для городу” містить 0,06 масових частин N_2 , 0,09 – P_2O_5 , 0,09 – K_2O . Скільки було взято кістяної муки, що містить 30% P_2O_5 , нітрату амонію, 95%-ного KCl та наповнювачів (пісок) для виготовлення 10 кг такої суміші?
3. Для добування простого суперфосфату масою 379,5 кг використали 117,8 кг кальцій фосфату. Розрахуйте ступінь перетворення кальцій фосфату.

4. Запаси доломіту складають 250 млн. тон. На скільки років їх вистачить, якщо завод випускає 4930 тис. тон вапняної муки в рік, а коефіцієнт використання 1,2.
5. Скільки сільвініту (20%-вий KCl) необхідно використати для добування калійної добривної солі, що містить 30% K_2O .

Розділ 7. Силікатні вироби

Технологія силікатних виробів вивчає виробництва, що пов'язані з переробкою піску, глини та гірських порід. Матеріали силікатної промисловості володіють великою твердістю, тугоплавкістю, хімічною стійкістю та вогнетривкістю, що пов'язано з утворенням тетраедричних груп полімерних часток силікатів. Сировиною силікатної промисловості є різні глини, кварцові піски, вапняки, крейди, доломіти, *мергелі* (природні суміші вапняку і глини), польові шпати та ін, в яких основні компоненти містять кальцій, алюміній та силіцій оксиди. Найважливішим етапом виробництва силікатної промисловості є високотемпературна обробка *шихти*, при чому з підвищенням температури відбувається видалення вологи, вуглекислого газу, дифузія реагентів, утворення твердих розчинів, *спікання*, плавлення, кристалізація з розплавів.

Для дослідження складних силікатних систем широко використовують діаграми стану, які будують дослідним шляхом. За допомогою діаграм стану визначають склад шихти для випалювання, спікання або розплавлення, визначають температурні і часові режими для кожного виробництва і складу шихти. *Кремнезем* (силіцій (IV) оксид) перебуває кристалічних (α - і β -кварц, α -, β - і γ -тридиміт та α - і β -кристобаліт) модифікаціях і некристалічному стані у вигляді кварцового скла. Зі зміною температури відбуваються зміни відповідно до діаграми стану (рис. 36). Найбільш поширена в природі форма у вигляді кварцу, яка стійка до 870°C , а далі стає нестійкою модифікацією аж до плавлення (1600°C). При 573°C β -кварц переходить в α -кварц. В інтервалі температур 870 - 1470°C стійкою є модифікація α -тридиміт, який плавиться при 1670°C . З підвищенням температури від 1470 до 1713°C відбувається перехід кварцу в α -кристобаліт, нагрівання до 1700 - 1800°C призводить до плавлення всіх модифікацій. Перехід однієї модифікації в іншу відбувається повільно, тому для прискорення використовують *мінералізатори*. Наприклад для переходу в тридиміт використовують кальцій, магній та ферум (II) оксиди при температурі 1350 - 1450°C .

Глинозем (алюміній оксид) утворює дві стійкі модифікації: *корунд* (α - Al_2O_3), який стійкий вище 950°C , має високу твердість і хімічну стійкість, та γ - Al_2O_3 , що стійкий за звичайних умов, гіроскопічний та розчинний в кислотах і лугах. Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 37) має важливе практичне значення при виробництві кераміки та вогнетривких матеріалів. В твердій фазі утворюється сполука *муліт* (складу в межах від $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) за 1000 - 1600°C , який має високу вогнетривкість, з температурою плавлення

1910°C, та кислотостійкість. Вище 1585°C в муліті утворюється рідка фаза, яка дозволяє спікатися з іншими матеріалами та утворювати *скловидну фазу*.

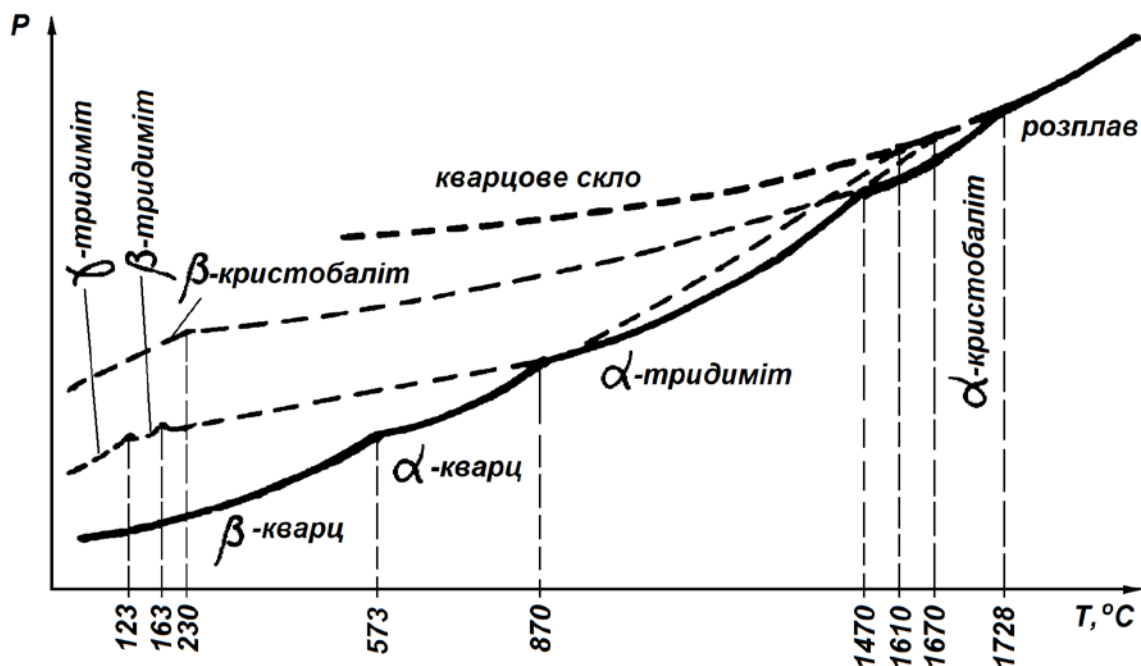


Рис. 36. Діаграма стану кремнезему (SiO_2).

Для технології в'яжучих матеріалів важливою є діаграма стану системи $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 38). За діаграмою видно, що утворюється дві потрібні сполуки: *анортит*, складу $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, та *геленіт*, складу $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, вісім подвійних сполук та шістнадцять евтектик. Три- і двокальцієві силікати і алюмінати утворюють з водою гідрати, які мають добрі в'яжучі властивості.

Промисловість силікатів включає 3 основні галузі: виробництво кераміки, виробництво в'яжучих речовин, виробництво скла.

§ 7.1. Виробництва кераміки

Керамікою називають вироби з різних видів мінеральної сировини, що виготовлені формуванням чи відливанням з наступною сушкою та обпалюванням до спікання. Керамічні матеріали – найдавніші з усіх штучних кам'яних матеріалів. Вік керамічної цегли становить понад 5000 років. Залишки будівель і споруд з керамічної цегли знайдені археологами на території Стародавнього Єгипту (III-I тисячоліття до н.е.). Керамічна цегла відома також в Індії. У Китаї для покрівель використовували керамічну *черепицю*, а для оздоблення будівель – глазуровану кераміку, *фарфор*. У стародавній Греції перший храм Гери в Олімпії (VI ст. До н.е.) має дах з черепиці й прикраси з *теракоти*. З керамічної цегли у Стародавньому Римі будували 3-4 поверхові будинки, а також арки і мости. На території України знайдені вироби з

кераміки, що датуються 3-2 тис. р. до н.е., а також збереглися історичні пам'ятники Київської Русі X-XI ст. (залишки Десятинної церкви, Золотих воріт, Софійський собор), які були збудовані з використанням керамічної цегли та керамічних плиток для підлоги.

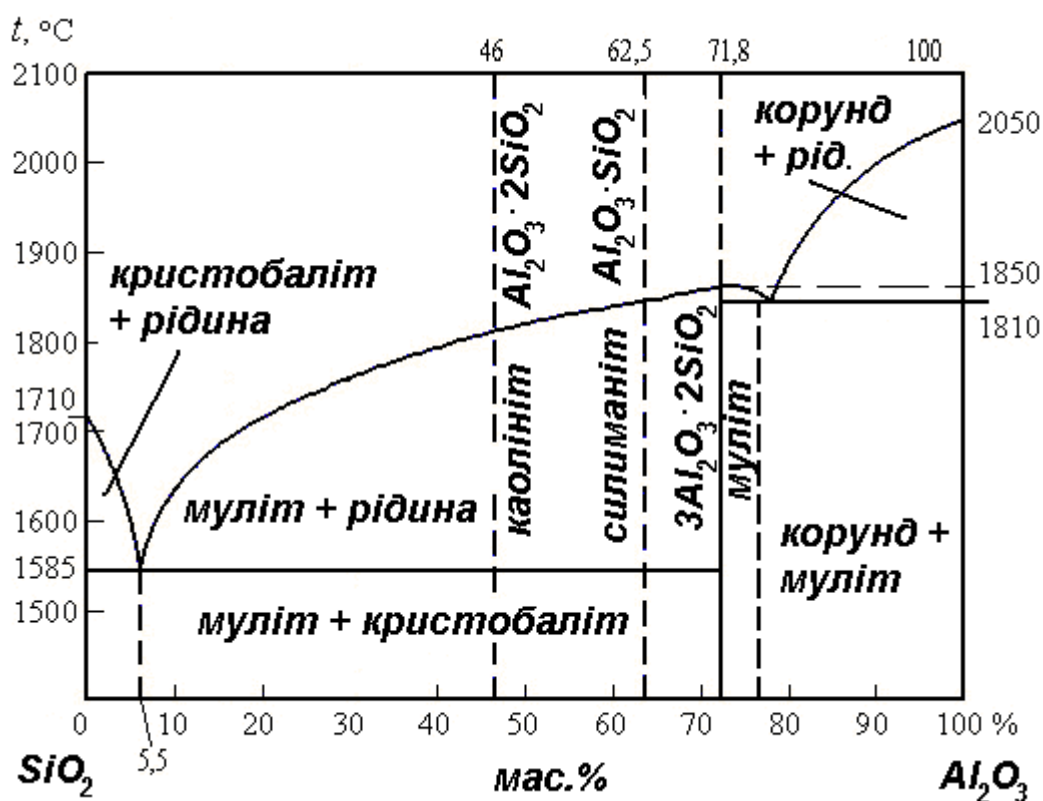


Рис. 37. Діаграма стану системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Довговічність і простота виготовлення керамічних матеріалів забезпечили їм одне з перших місць серед інших будівельних матеріалів. Випуск керамічної цегли становить майже половину обсягу виробництва всіх стінових матеріалів. Керамічні облицювальні плитки й досі залишаються основними матеріалами для оздоблення санітарних вузлів, кухонь та багатьох інших приміщень. Не втратили свого значення і керамічні матеріали для зовнішнього облицювання будівель. Висока міцність, універсальність властивостей і широкий асортимент дають змогу використовувати керамічні вироби для теплових агрегатів, як облицювальні матеріали для підлог і стін, для мереж каналізації, як легкі пористі заповнювачі для бетонних і залізобетонних виробів тощо. Поряд з позитивними якостями керамічні вироби мають і деякі недоліки, а саме: крихкість, їх виробництво є досить енергоємним і потребує використання спеціального сушильного й випалювального обладнання.

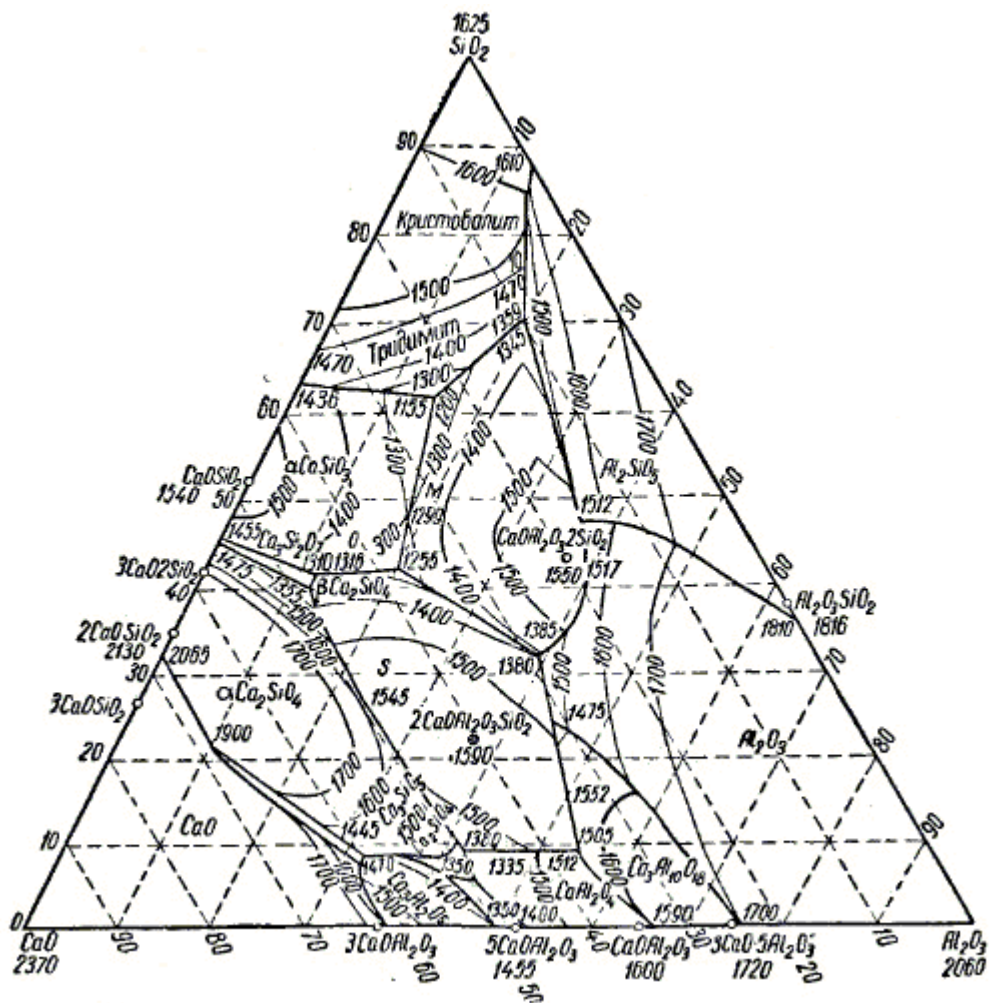


Рис. 38. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Кераміка поділяється на *будівельну кераміку* (цегла, черепиця, труби); *облицювальну кераміку* (плитка, зовнішні обробки будинків); *вогнетривку кераміку*, яка зберігає механічні властивості за температури 1000°C і призначені для футерування печей; *тонку кераміку* (фарфорові і фаянсові вироби); *спеціальну кераміку* (вироби для радіо, авіапромисловості). За характером зламу черепка вироби поділяють на вироби з пористим зломом, що поглинає вологу (будівельна кераміка), та вироби з щільним, спеченим зломом, що не поглинає вологу.

Сировина для виробництва кераміки по відношенню до води буває пластична та непластична. Пластична сировина з певною кількістю води утворює пластичну масу і якій може надаватися будь яка форма. До складу такої сировини входять різні за складом глини, основним матеріалом яких є *каолін* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Неplastична – без цих властивостей. Мінерали такої глини містять кварц SiO_2 , магнезит MgCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, польові шпати $[(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$.

Найважливіша властивість глини – *пластичність*. Високопластичні глини – *жирні* глини, добре розчиняються у воді, але при обпалюванні дають

велику усадку, вироби деформуються і на них утворюються тріщини. Малопластичні і не пластичні глини – пісні і сухі, погано формуються, але при обпалюванні дають малу усадку, виріб не деформується. Додавання до глини протонів H^+ знижує пластичність, а органічних колоїдів (гумусу, цукрової патоки), електролітів з аніонами OH^- , вивітрювання, деаерація, виморожування збільшує її пластичність. В залежності від температури пом'якшення розрізняють *вогнетривкі глини*, з температурою пом'якшення більше $1580^\circ C$, *тугоплавкі глини* ($1350-1580^\circ C$) та *легкоплавкі глини* ($1350^\circ C$).

Виготовлення керамічних виробів включає наступні стадії:

1. *Підготовка сировини* включає збагачення, подрібнення (переважно щоківими дробарками), тонкий помол вальцьовими та шаровими млинами, змішування і зволоження, а в деяких випадках підсушування.
2. *Приготування керамічної маси* відбувається при змішуванні з водою до певної консистенції в шафах – змішувачах, мішалках. Залежно від характеру глини або виду виробу змішують різні глини або додають до високопластичних (жирних) глин різні домішки, які роблять глину пісною. Для виготовлення виробів із щільним черепком до глини додають плавні – польовий шпат, доломіт, залізну руду, магнезит та ін. *Плавні* знижують температуру випалювання і спікання глини, підвищують щільність виробів. Вони здатні утворювати з SiO_2 та Al_2O_3 більш легкоплавкі силікатні розплави. Керамічну масу пропускають через сито, очищають (електромагнітом) від домішок заліза і зневоднюють на фільтр-пресах або вакуум-пресах для отримання формувального тіста.
3. При *випалюванні* керамічних виробів калійний польовий шпат розплавляється, утворюючи склоподібну масу, яка заповнює пори керамічної маси, завдяки чому утворюється монолітний матеріал.
4. *Формування*. При сучасних способах формування вміст вологи у матеріалах змінюється від 4 до 40%. При формуванні пластичним способом – використовується тістоподібна керамічна маса з 18-23% вологи за допомогою стрічкового або формувального пресу (рис. 39). Використовується для виготовлення цегли. Напівсухий і сухий спосіб формування – пресування виробів з порошкоподібної маси з вмістом вологи 4-16%. Здійснюється на механічних, гідравлічних або ящиккових пресах, спочатку під тиском $20-40 \cdot 10^5 Pa$, а потім – $100-500 \cdot 10^5 Pa$, що створює кращі умови для сушіння. Штампом видавлюється керамічна маса. Таким способом формується цегла. Відливання проводиться при використанні рідкої керамічної маси, що містить 30-35% вологи. Рідку масу (шлікер) заливають в гіпсові форми. Гіпс при цьому поглинає

вологу. Під час твердіння відбувається усадка маси і виріб відділяється від гіпсової форми.

5. Сушка відбувається в природних умовах повітрям або димовими газами в камерних, подових, тунельних сушарках при температурі 130-170°C, тривалість сушіння становить 30-72 год в залежності від виробу та способу формування.

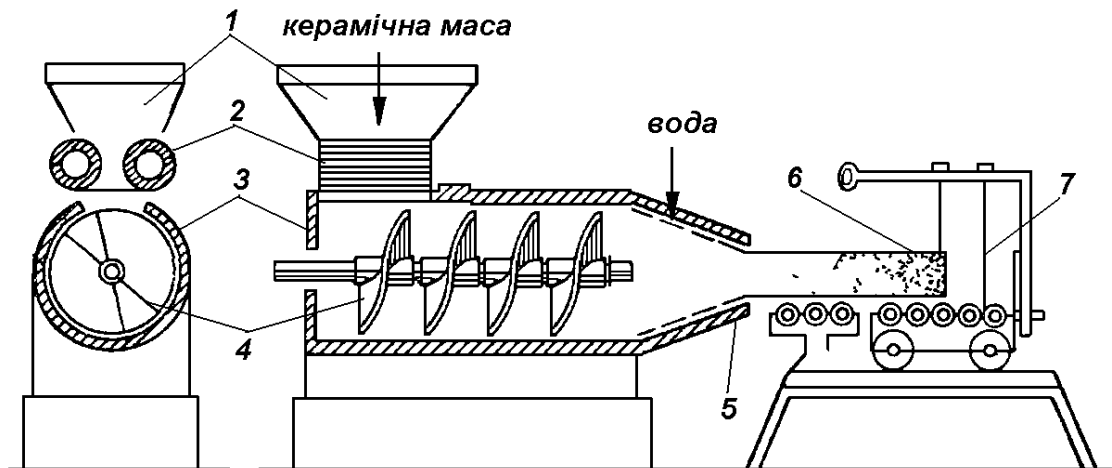


Рис. 39. Формувальний прес: 1 – завантажувальна коробочка; 2 – вальці для подавання керамічної маси; 3 – пресувальний барабан; 4 – шнек; 5 – мундштук; 6 – спресована керамічна маса; 7 – пристрій для розрізання маси.

6. *Обпал* завершує технічний цикл. При цьому відбувається видалення механічної і гігроскопічної вологи та власне відпал. Для цього потрібно певний температурний режим. Так будівельна цегла обпалюється при 1050-1100°C, вогнетривкі вироби – 1350-1650°C, кислотостійкі – 1250-1350°C, фарфор – 1350°C, фаянс – 1270°C.

Для процесу обпалювання використовують кільцеві або тунельні печі. Кільцеві печі мають канали, сполучені з камерами, яких може бути 8, 12, 16, 24 або 32. На рис.40 показано 16-камерну кільцеву піч. Якщо з камер 1 і 2 вивантажують вже готові керамічні вироби, то в камерах 3-6 відбувається охолодження випалених виробів, в камерах 7-10 – випалювання, в камерах 11-14 – висушування і нагрівання виробів, а в камерах 15-16 – завантаження сформованих і трохи підсушених керамічних виробів. Охолодження здійснюється повітрям, яке рухається в напрямі зони випалювання. У зоні випалювання спалюється горюча речовина (газ, мазут або пилоподібне паливо) в атмосфері нагрітого повітря, і продукти спалювання із зони випалювання попадають у зону нагрівання і висушування виробів. Через певний час всі камери зсуваються на дві: 3-4 – вивантаження, 5-8 – охолодження, 9-12 – випалювання, 13-16 – нагрівання і висушування і 1-2 – завантаження.

Поширеним є також відпал в тунельних печах безперервної дії. При цьому створюється суцільний под печі і в каналі печі створюється різний температурний режим, в результаті чого відбувається підсушка, відпал і охолодження.

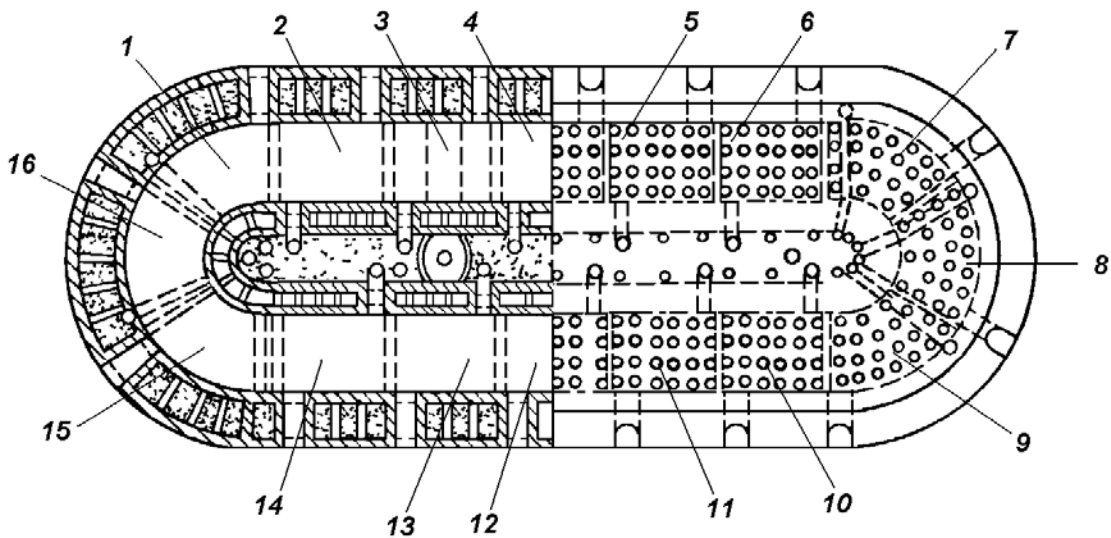


Рис. 40. Кільцева піч: 1-16 – камери печі.

7. *Нанесення поливи, глазури, малюнка.* Малюнки на керамічні вироби найчастіше наносять способами *декалькоманії* або *фотокераміки*, а також ручним розписом, пульверизатором. Після закріплення малюнка виріб знову сушать і випалюють. Для керамічного фарбування застосовують оксиди різних металів та їх солі. Щоб надати поверхні керамічних виробів твердості, блиску, газо- і водонепроникності та хімічної стійкості, її покривають тонким шаром *поливи*, яка складається з каоліну, кварцу і польового шпату. Деякі вироби поливають соляною поливою, для чого в піч, перед кінцем випалювання вносять кухонну сіль. Сіль випаровується і реагує із сполуками силіцію та алюмінію, які входять до складу черепка. На поверхні виробів утворюється тонкий шар легкоплавких сполук – натрій силікатів і алюмосилікатів.

Виробництво фарфору. Фарфор відзначається білістю черепка, твердістю, термічною і хімічною стійкістю. Він належить до тонкої кераміки. Фарфор має газо- і водонепроникний черепок. Сировиною для фарфорових виробів є каолінові глини (50%), кварц (25%) і польовий шпат (25%). З маси пластичним способом формують сирі вироби, які потім сушать і двічі випалюють. Перше випалювання здійснюють при 900-1000°C у муфельних печах (бісквітне випалювання). Охолоджені вироби покривають поливою і випалюють вдруге при 1320-1350°C. Для прикраси на поливу або під неї наносять малюнки. Якщо малюнки нанесено на поливу, то вироби випалюють при 900-1000°C втретє для закріплення малюнка.

Залежно від складу фарфорової маси і глазури розрізняють твердий, м'який і кістяний фарфор. Властивості фарфору залежать від пропорцій вихідних речовин: чим більше каоліну, тим важче плавити фарфорову масу і тим вона твердіша. Глазур складається з тих же речовин, що і черепок, лише в іншій пропорції, і завдяки цьому може сполучатись з черепком однорідно, тому її не можна ні відбити, ні відшарувати.

Твердий фарфор відрізняється міцністю, сильною опірністю температурі і кислотам, прозорістю, раковистим зламом. У Європі він винайдений в 1708 р. в Мейсені Іоганном Фрідріхом Бетгером. Твердий фарфор використовують для виробництва хімічного посуду, високовольтних ізоляторів та інших технічних виробів. Сировиною є 30-40% каоліну, 10-15% вогнетривкої глини, 25-30% кварцу або піску та 15-20% польового шпату. Процес випалювання здійснюють при дещо вищій температурі – 1350-1450°C.

М'який фарфор, називається також художнім або феритовим, складається переважно з сумішей скловидних речовин. Так званий *ферит* – це пісок, що містить, кремнезем, селітру, морську сіль, соду, галун і товчений алебастр. Орієнтовним складом шихти є 25-40% глинистих матеріалів, 20-45% кварцового піску та 30-35% польового шпату. Після закінчення певного часу плавки до цієї маси додається мергель, що містить гіпс і глину. Всю цю масу розмелюють і фільтрують, доводячи до пластичного стану. Відформований предмет обпалюється при 1100-1350°C, роблячись при цьому сухим і непористим. Глазур переважно зі скла, тобто з легкоплавкої речовини, багатой на плюмбум оксид і містить, крім того, пісок, соду, поташ і вапно. Вже глазуровані вироби піддаються вторинному випаленню при 1050-1100°C, в результаті чого глазур сполучається з черепком. М'який фарфор прозоріший, білий колір ще ніжніший, інколи, майже вершкового тону, проте жаростійкість цього фарфору нижча. Злам прямий, причому неглазурована частина на зламі зерниста. Спочатку європейський фарфор був м'яким, винайдений він в XVI ст. У Флоренції (фарфор Медічі).

Кістяним фарфором є компроміс між твердим і м'яким фарфором. Його склад відкритий в Англії і там же близько 1750 р. почалося його виробництво. Окрім каоліну і польового шпату, він містить кальцій фосфат з перепаленої кістки, що робить можливим легшу плавку. Обпалюється кістяний фарфор при 1100-1350°C. Його глазур в основі та ж, що на м'якому фарфорі, але містить, окрім плюмбум оксиду, деяку кількість бури для кращого спікання з черепком. При відповідному гартівному обпалі ця глазур плавиться і міцно сполучається з черепком. Він витриваліший і твердіший за м'який фарфор і менш проникний, але разом з цим у нього досить м'яка глазур. Колір його не такий білий, як у твердого фарфору, але біліше, ніж у м'якого.

Розрізняються два принципово відмінних види декору на фарфорі: рельєфний і розпис. *Рельєфний декор* наноситься безпосередньо на поверхню самого предмету шляхом гравіювання, перфорацією або за допомогою рельєфоподібних завищень. Предмет або відливається у формах разом з рельєфом, або пластичні частини декору (квітки, бруньки, листя, фігурки і так далі) формують окремо, а потім наклеюють.

Стара надглазурна техніка – це розпис емалевими фарбами, палітра яких досить обмежена. В якості фарб для розпису використовують метали, оксиди і солі, які після випалювання переходять у забарвлені силікати. Наприклад, CuO – синій колір, Cr_2O_3 – зелений, солі аурому – червоний. Барвистий декор виконується або під глазур'ю, або над нею. Під час підглазурного розпису, який особливо часто використовується на китайському фарфорі, метал оксиди (кобальт, гематит), що здатні витримати високу температуру, наносяться безпосередньо на черепок, і потім обпалюються разом з глазур'ю. Кажучи про твердий фарфор, такі фарби часто пластично виділяються на поверхні глазури, оскільки обпалюватися при високій температурі вони не можуть і тому не сполучаються з глазур'ю. На м'якому фарфорі, вони нерідко розплавляються разом з глазур'ю і зливаються з нею. Так звані муфельні фарби і позолоти також наносяться на глазур. Глазур, що міститься у фарбі, діє на зразок плавня, сполучаючи під час обпалу фарбу з фоновією глазур'ю, так що фарба не виступає. Випалення відбувається при 600-800°C.

Виробництво будівельної цегли. Будівельна цегла належить до грубої кераміки з пористим черепком. Це звичайна червона, силікатна – біла і порожниста – пориста цегла. Сировиною для будівельної цегли є глина з добавками піску (близько 50%), шамоту, іноді органічних речовин, щоб при їх вигорянні утворювались пори. При виробництві червоної цегли в сировині містяться сполуки феруму, які під час обпалювання перетворюються в Fe_2O_3 , вміст якого не повинен перевищувати 5%. Сировину формують головним чином в глином'ялках з мундштуком, або в пресах в цеглу розміром 250×120×65 мм. Формування цегли може здійснюватись пластичним способом, при чому глину з піском звожують до вологості 18-25%, а форму надають за допомогою стрічкового пресу. На кінці пресу розташовується мундштук, що постійно звожується, а керамічну масу, яка виходить з мундштука, розрізають за допомогою машини (потужність до 10 тис. штук на годину). Перед обпалюванням цеглу-сирець сушать в сушарках тунельного типу безперервної дії довжиною до 50 м. Час сушіння триває 2-3 доби. Більш економічним є виробництво цегли напівсухим способом. Сировину сушать, переважно в сушильних барабанах при температурі нижче 110°C, оскільки глина при вищих температурах втрачає пластичність, подрібнюють та

перемішують з піском і зволожують водою до 8-12%. Формування виробу здійснюють на механічних пресах під тиском $100-250 \cdot 10^5 \text{Па}$, потужність яких досягає 5 тис. штук за годину, а тривалість пресування між цеглинами 0,7-2 секунди. Механічну міцність цегла отримує після випалювання при $900-1050^\circ\text{C}$. Процес випалювання триває до 7 діб. Будівельна цегла повинна витримувати при випробуваннях 15-ти разове заморожування і розморожування без якихось помітних змін, давати водопоглинання не менш 8 і не більш 20%.

Останнім часом виробляється велика кількість білої силікатної цегли. Її виготовляють без випалювання, звичайним пресуванням суміші піску і вапна. Після пресування цеглу обробляють водяною парою під тиском до $10 \cdot 10^5 \text{Па}$ протягом 10-14 год. Так само виробляють цеглу з доменних шлаків з невеликою добавкою в'язучих матеріалів.

§ 7.2. В'язучі матеріали

В'язучі матеріали – порошкоподібні мінеральні речовини, які при змішуванні з водою утворюють пластичну масу, що поступово тужавіє і стає міцною, як камінь. В'язучим матеріали здатні зв'язувати окремі шматки або масу твердих порід в моноліт.

В'язучі матеріали поділяють на:

- *Повітряні* – твердіють і зберігають свою міцність у повітряно-сухих умовах. До них належать гіпсо-ангідритові в'язучі речовини, повітряне вапно та його різновиди, магнезійні в'язучі речовини та розчинне скло.

- *Гідравлічні* – тверднуть і зберігають (або підвищують) міцність після тужавіння в повітряно-сухих умовах, і наступного витримування у воді. До них належать гідравлічне вапно, романцемент; портландцемент та його різновиди, пуцолановий цемент, шлакопортландцемент, композиційний цемент; глиноземистий та розширні цемента.

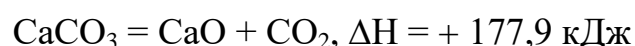
- *Кислотостійкі.*

- *Лужностійкі.*

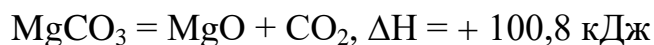
- *Автоклавного твердіння* – здатні тверднути й утворювати міцний камінь в автоклавах (в умовах підвищених температур, тиску і вологості). До таких в'язучих речовин належать вапняно-кремнеземисті, вапняно-шлакові й вапняно-зольні.

Сировина для в'язучих матеріалів є вапняково-глинисті мінерали, магнезійні породи, карбонатні породи, кремнеземні породи, гіпс.

Серед повітряних в'язучих матеріалів найважливішим є вапно (CaO), яке добувають випалюванням чистих або магнезійних вапняків, які при $1000-1300^\circ\text{C}$ розкладаються:



Продукт випалювання містить також деяку кількість магній оксиду, який утворюється в результаті термічної дисоціації магній карбонату:



Випалюють вапняки у шахтних «пересипних» печах і печах з виносними пальниками висотою 17 м і діаметром 4,5 м або висотою 22 м та діаметром 6 м. (рис 41) Шахтні печі мають циліндричну форму з висотою до 30 м і діаметром 4,5 м. Подрібнена сировина до розмірів 5-12 см разом з твердим паливом (коксом) завантажується в піч через засипний апарат. Проходячи згори донизу відбувається розігрівання шихти. В нижню частину печі вдувається повітря, яке охолоджуючи продукти взаємодії нагрівається, і всуває у взаємодію із твердим паливом. Випалене вапно вивантажується знизу через *под*, який повільно обертається. Продуктивність таких печей становить – 500-600 т/добу.

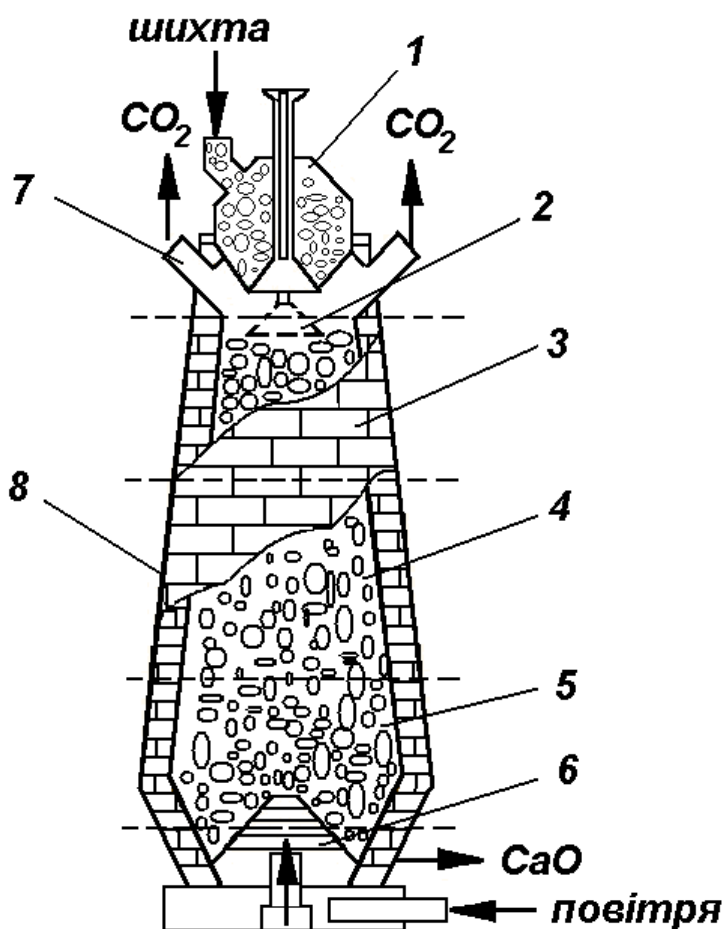


Рис. 41. Шахтна пересипна піч для випалювання вапняку: 1 – бункер для завантаження, 2 – засипний апарат, 3 – зона підігріву, 4 – зона випалювання, 5 – зона охолодження, 6 – колосникова решітка, 7 – газопровід, 8 – сталевий кожух.

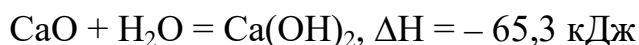
Залежно від вмісту магній оксиду повітряне вапно поділяють на кальцієве (вміст $\text{MgO} \leq 5\%$), магнезіальне ($\text{MgO} - 5-20\%$) та доломітове ($\text{MgO} - 0-40\%$).

Повітряне вапно поділяють на *грудкове негашене (вапно-кипілька)* – продукт випалювання карбонатних порід; *мелене негашене* – продукт помелу грудкового

вапна; *гідратне (гашене) вапно* – тонкий пухкий порошок, який утворюється при змішуванні грудкового вапна з водою.

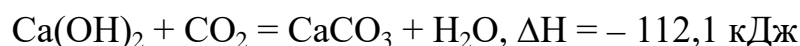
Мелене негашене вапно транспортують у герметично закритих металевих контейнерах або мішках. Зберігати мелене вапно можна не більш як 15 діб на сухих складах.

Негашене вапно з печей надходить на гасіння водою:



і утворює *гашене вапно*, яке з водою утворює «вапняне тісто» або «вапняне молоко», яке змішане з піском, подрібненим шлаком та іншими домішками використовується при кладці цегли.

Гасіння вапна здійснюють в горизонтальних циліндричних сталевих обертових барабанах діаметром 2,5 м і довжиною 15 м, які обертаються з швидкістю 3-4 об/хв. Вода, з температурою 50-60°C, та вапно надходять одночасно з одного боку, при цьому температура піднімається до 95-96°C за рахунок екзотермічної реакції. Отримане вапняне молоко фільтрується від непрореагованого вапна, піску та йде на дистиляцію. Процес твердіння полягає у випаровуванні води, а вапняне молоко затвердіває під впливом вуглекислого газу повітря:



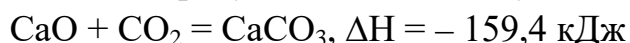
Гіпсові в'яжучі матеріали добувають при випалюванні природного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Який в обертових барабанах при температурі 140-190°C втрачає воду і утворює низьковипалені в'яжучі матеріали – *алебастр* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), інша його назва *ізогіпс*:



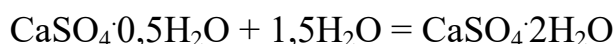
Високовипалений гіпс отримують при температурах 800-1000°C у шахтних печах:



Твердне випалений гіпс за рахунок взаємодії з вуглекислим газом:



та взаємодії з водою:



Гіпсові в'яжучі матеріали за строками тужавлення поділяють на:

- швидкотверднучі – з початком тужавлення не раніше 2 хв і кінцем – не пізніше 15 хв,
- нормальнотверднучі – з початком тужавлення не раніше 6 хв і кінцем – не пізніше 30 хв і
- повільнотверднучі – з початком тужавлення не раніше 20 хв.

При зниженні температури до 10°C строки тужавлення подовжуються, а при підвищенні температури до 40-50°C відмічається скорочення строків

тужавлення. При подальшому підвищенні температури строки тужавлення подовжуються, а при температурі 90-100°C гіпс не тужавіє взагалі.

Виробництво портландцементу. Портландцемент – гідравлічна в'язуча речовина, яку виготовляють спільним тонким подрібненням клінкеру з гіпсом або іншими добавками.

Перший патент на спосіб виробництва штучного каменю під назвою портландський цемент був отриманий у 1824 р. в Англії каменярем Джозефом Аспдіном. Проте є відомості, що в Росії, портландцемент був отриманий дещо раніше, в 1817 р. Але начальник військово-робочої команди Є. Г. Челиєв лише у 1825 р. видав книгу про отримання в'язкої речовини, аналогічної за складом до нинішнього портландцементу. В практиці світового будівництва портландцемент є головним матеріалом для виробництва бетону, залізобетону й будівельних розчинів.

Сировиною для виготовлення портландцементного *клінкеру* можуть бути карбонатні породи (приблизно 75-80%) в суміші з алюмосилікатними речовинами (20-25%). Як карбонатні породи використовують вапняки, крейду, вапняки-черепашники, вапнякові туфи, а як алюмосилікатний компонент – глини, але при відповідному економічному обґрунтуванні можна застосовувати суглинки, леси, аргіліти й глинисті сланці. Як сировину часто використовують природні суміші вапняків з глинами – *мергелі*. У техніці працюють із сумішшю ангідриту, коксу, глини, піску та колчеданової золи (Fe_2O_3).

Важливою характеристикою мінерального складу клінкера є коефіцієнт насичення (*К.н.*) кремнезему вапняком, який визначається відношенням кількості вапна, що залишився у клінкері до кількості вапна, необхідного для зв'язування всього кремнезему. Для портландцементу $К.н. = 0,8-0,95$ до тужавіння. Чим менше *К.н.*, тим менша активність цементу.

Виробництво портландцементу складається з двох окремих процесів: отримання цементного клінкеру та подрібнення клінкера з домішками, їх перемішування та пакування.

В промисловості використовують 3 способи підготовки сировини для виробництва цементу:

Мокрий – шихту змочують водою (36-42% від маси сухої речовини) і розчиняють, при цьому утворюється сметаноподібна суспензія – пульпа або шлам. Такий спосіб доцільно застосовувати, якщо м'яка сировина (крейда, глина) має значну вологість, що дає змогу знизити енергоємність процесу подрібнення, полегшити транспортування і перемішування сировинної суміші, проте витрати палива на її випалювання в печі в 1,5-2 рази більші, ніж при сухому способі.

Сухий – суху або попередньо висушену сировину розмелюють і перемішують в сухому стані. Використання цього способу є доцільним при застосуванні однорідних за складом і структурою вапняку й глини вологістю від 10 до 15%.

Комбінований – передбачає підготовку сировинної суміші з отриманням шламу, який потім зневоднюють до вологості 16-18% і переробляють на гранули.

Підготовлену масу черв'ячним транспортером подають у *барабанну обертову піч* довжиною 118-185 м та діаметром 3,5-7 м, яка встановлена під невеликим нахилом (2-5°). В печі спалюють вугільний пил, мазут або природний газ і проводять процес випалювання (рис. 42). Швидкість обертання печі становить 0,5-1,2 об/хв. Продуктивність таких печей досягає 400-1800 т/добу.

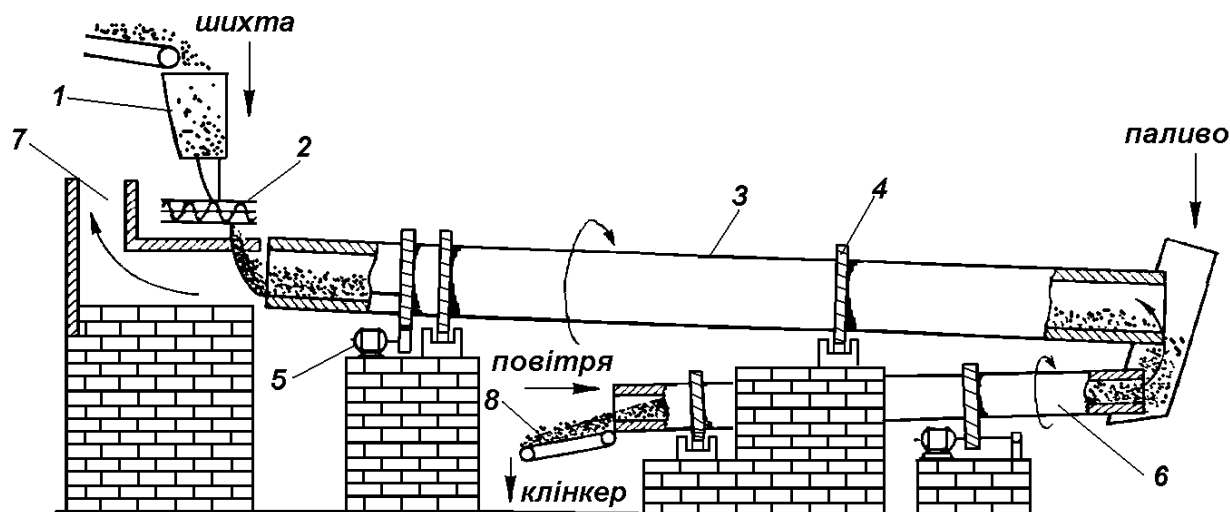


Рис. 42. Барабанна обертова піч: 1 – бункер, 2 – шнек, 3 – піч, 4 – шестерні, 5 – електродвигун, 6 – холодильник, 7 – димохід, 8 – транспортер.

В процесі руху шламу по печі відбувається видалення води при температурі 100-120°C. У тій частині печі, де температура становить 300-600°C починається енергійне випаровування води, яке супроводжується поступовим загусанням шламу, при чому утворюються великі грудки. При температурі 400-500°C з сировини вигорають органічні домішки, починається дегідратація каолініту, та інших глинистих мінералів. Видалення з глини гідратної води супроводжується втратою пластичності і в'язучих властивостей, що призводить до розпаду грудок матеріалу, які раніше утворились, в рухливий порошок. Ділянка печі, де вода випаровується, і матеріал висихає, називається *зоною сушки*. Наступна зона, де відбувається дегідратація глини і йде подальше нагрівання до 700-800°C, називається *зоною підігріву*. Ці дві зони займають до 50-55% довжини печі. При температурах 750-800°C і вище в матеріалі

починаються реакції в твердому стані між компонентами суміші. Спочатку вони ледь помітні, однак з підвищенням температури матеріалу до 1000°C і більше, інтенсивність їх різко зростає. Спочатку в реакцію вступають алюміній і ферум оксиди, які сполучаються з кальцій оксидом з утворенням твердих розчинів. Кількість розчиненого кальцій оксиду збільшується з підвищенням температури. При 900-1000°C різко посилюється розкладання кальцій карбонату з утворенням кальцій оксиду у вільному стані. Ця ділянка печі називають *зоною кальцинування*. У цій зоні внаслідок того, що розкладання CaCO_3 ендотермічний процес, поглинання тепла є найбільшим. Так як алюміній оксиду є багато в сировині, то кальцій алюмінат продовжує зв'язувати кальцій оксид. Утворення кальцій алюмінату закінчується при температурі 1200°C. Взаємодія кальцій оксиду з силіцій діоксидом починається при 600°C, але досить швидко відбувається при температурі 900-1100°C. Реакції утворення кальцій силікатів, алюмінатів і феритів є екзотермічними, що призводить до інтенсивного підвищення температури матеріалу на 150-200°C на короткій ділянці печі в кілька метрів. Ця ділянка печі отримала назву *екзотермічної зони*. До кінця екзотермічної зони температура матеріалу досягає приблизно 1300°C. Ділянка печі, з температурою приблизно 1300-1450°C де проходить спікання матеріалу, називається *зоною спікання*. Остання ділянка печі, де отриманий *клінкер* охолоджується повітрям від 1300°C до температури, при якій він виходить з печі, називається зоною охолодження. Температура виходу клінкеру сягає 800-1000°C.

Після випалювання клінкер інтенсивно охолоджується у барабанних рекуператорах і холодильниках до температури 100-200°C, щоб попередити утворення крупних кристалів і в колосниковому холодильнику охолоджується до 30-50°C. Охолоджений клінкер подається на склад на 10-15 діб для відлежування і гасіння вапна вологою повітря. Портландцементний клінкер зазвичай отримують у вигляді дрібних і більших гранул та шматків, що спеклися, розміром до 10-20 або до 50-60 мм в залежності від типу печі.

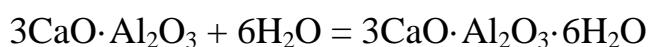
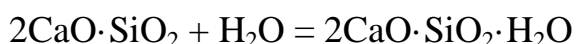
Головними оксидами цементного клінкеру є кальцій оксид, силіцій (IV) оксид, алюміній оксид і ферум (III) оксид, сумарний вміст яких досягає зазвичай 95-97%. У процесі випалювання до спікання утворюються чотири основні мінерали цементного клінкеру: трикальцієвий силікат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – *аліт*; двокальцієвий силікат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – *беліт*; трикальцієвий алюмінат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; чотирикальцієвий алюмоферит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – *браунмилерит*. Скорочений умовний запис цих мінералів відповідно такий: C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF . В складі клінкеру міститься орієнтовно 40-65% аліту та 20-40% беліту. Крім основних оксидів є домішки магній оксиду, сульфур (VI) оксиду, титан

диоксиду, хром (III) оксиду, манган (III) оксиду, лужних оксидів Na₂O і K₂O, фосфор (V) оксиду та ін.

Підвищений вміст кальцій оксиду зумовлює підвищену швидкість тверднення портландцементу, його високу міцність, але дещо знижену корозійну стійкість. Цемент з підвищеним вмістом кремнезему в складі клінкеру характеризується зниженою швидкістю тверднення в початковій строки, при досить інтенсивному зростанні міцності в подальшому, але вони відрізняються підвищеною корозійною стійкістю. При підвищеній концентрації Al₂O₃ цементи набувають здатність до прискореного тверднення. Сполуки ферум (III) оксиду сприяють зниженню температури спікання клінкеру. Цементи, багаті Fe₂O₃, при низькому вмісті глинозему, поведуться аналогічно висококремнеземистим, відносно повільно схоплюючись, і, в подальшому, досягають високої міцності. Підвищений вміст в клінкері магній оксиду викликає нерівномірність зміни об'єму цементу при твердінні. Вміст MgO не повинен перевищувати 5%.

Отриманий кланкер подрібнюють і розмелюють з 3% гіпсу і 15% гідравлічних домішок. Гіпс до складу портландцементу вводять для регулювання строків тужавіння і підвищення міцності. *Ангідрит (ginc)* можна замінити *кізеритом* MgSO₄·H₂O. Марки цементу 300, 400, 500, 600, 700, 900 означають межу міцності цементу на 1 см² без деформації, виготовленого при співвідношенні цементу з піском 1:3 через 28 доби в кг/см². Початок тужавіння цементу відбувається через 45 хв, а кінець – через 12 годин. Повне застигання відбувається через 28 годин.

В основі процесів тужавіння і твердіння лежить здатність кальцій силікатів та алюмінатів приєднувати воду з наступним утворенням міцних кристалів.



При змішування з водою спочатку утворюються насичені розчини, потім, в колоїдному драглистому стані, утворюються малорозчинні кальцій гідросилікати, гідроалюмінати та гідроферити, а маса набуває пластичного стану та легко формується. Драглиста маса починає кристалізуватись з різною швидкістю утворення кристалів. Спочатку кристалізуються кальцій гідроксид та гідроалюмінат. Утворені голчасті кристали просочують тістоподібну масу, в результаті чого вона твердне – *тужавіє*. Подальше твердіння відбувається за рахунок ущільнення та масової кристалізації драглів, висихання маси, і зміцнення через переплетення кристалів. Найшвидше при цьому затвердіває трикальцієвий силікат, вміст якого в цементному клінкері визначає міцність цементу.

Романцемент найчастіше розглядають як один з етапів у розвитку технології отримання гідравлічних в'язучих речовин, подібних до портландцементу. Його виготовляють випалюванням не до спікання, та наступним помелом вапнякових або магнезійних мергелів, які містять понад 25% глинистих домішок. Для регулювання властивостей у романцемент можна вводити до 5% гіпсу і до 15% активних мінеральних добавок.

§ 7.3. Виробництво скла

Скляна промисловість (стара назва – *гутництво*), галузь промисловості, що виробляє будівельне (віконне скло, скляні блоки й труби), тарне (пляшки, консервну й парфумерну скляну тару тощо), хіміко-лабораторне, побутове (посуд, дзеркала тощо), електротехнічне і вакуумне, медичне, оптичне та інші види скла, скловолокно, мистецькі вироби зі скла і кришталю.

Основоположником скловаріння є М.В. Ломоносов, який розробив понад 2 тисячі рецептів різних сортів скла. З радянських вчених великий вклад в науку скловаріння внесли О.О. Лебедев, І.В. Гребенщиков, І.І. Китайгородський.

Сировиною для скла є насамперед кварцові піски, які повинні містити в собі не менше 85-90% кремнезему. Загальні запаси скляних пісків в Україні близько 110 млн *т*. Вони розміщені головним чином на Донбасі й у лісовій смугі. Найбільші родовища: Авдіївське (Донецька область), Новоселівське (Харківська), Рокитянське (Рівненська), Глібівське (Чернігівська), Львівське. Щорічний видобуток скляних пісків в Україні понад 2 млн *т*, з яких частину експортують за межі України. Україна має також іншу коштовну сировину для скляної промисловості: соду, крейду, гіпс, поташ та ін.

Відродження скляної промисловості в Україні почалось у XIV-XVI ст. Виробництво скла відбувалось на території, де був ліс і кварцовий пісок на невеликих підприємствах мануфактурного типу – *гутах* (скляні заводи). Найдавніші відомості про гуті маємо на Західній Україні з середини XVI ст. у староствах: Белзькому, Городецькому, Любачівському. Під кінець XVII ст. на Лівобережжі працювало близько 25 гут. Їх будували здебільшого промисловці-гутники і майстри-орендарі (що творили цілі династії: Лосі, Білозерські, Богинські, Скабичевські, Чумаки тощо) на землях магнатів і шляхти, монастирів і козацьких старшин. На гутах виробляли віконне скло, різноманітний посуд (зокрема аптечний), пляшки тощо, а також кришталеве та оптичне скло. Під кінець XIX ст. почали виникати великі скляні заводи на Донбасі, які працювали на мінеральному паливі (у Лисичанському й Константинівці). В 1913 році кількість заводів в Україні було біля 40 (зокрема

на Донбасі – 10, на Волині – 15), загальною продуктивністю скла 6,7 млн *t* на рік.

Основними властивостями скла є його прозорість, мала теплопровідність, хімічна стійкість, однорідність маси, сталість оптичних показників з часом, велика твердість, малий коефіцієнт термічного розширення, високі діелектричні показники. Скло має значну густину і водночас високу звукоізоляційну здатність. За цим показником скло завтовшки 1 см відповідає цегляній стіні завтовшки 12 см. Міцність при стисканні у скла досягає до 200 кг/мм² і набагато перевищує міцність при розтягуванні, яка дорівнює 3-8 кг/мм². Твердість скла за шкалою Мооса дорівнює 5-7, воно легко ріжеться топазом, корундом і алмазом, твердість яких відповідно дорівнює 8, 9 та 10. Характерною властивістю розплавлення скла є поступове зростання в'язкості при зниженні температури. Тверднення скла відбувається в деякому інтервалі температур. Якщо цей інтервал малий, то скло називають *коротким*, а якщо великий – то *довгим*. Залежно від застосування виготовляють багато видів скла.

Кварцове скло виготовляють тільки з кремнезему. Непрозоре кварцове скло виплавляється в електричних печах з кварцового піску, що містить 99,5% силіцій (IV) оксиду. Прозоре кварцове скло виплавляють в електричних печах під вакуумом з гірського кришталю, в якому вміст силіцій (IV) оксиду 99,9%. Важливий вид кварцового скла – *увіолеве* – виплавляється з чистого кварциту, в якому ферум (III) оксиду не більше як 0,01%. Таке скло пропускає ультрафіолетове проміння і застосовується для виготовлення медичних ламп „Гірське сонце”, для скління вікон у лікарнях, інкубаторах, теплицях. До складу захисного скла входить ферум, хром, нікель і кобальт оксиди.

До складу сировини для виробництва скла повинні входити матеріали, які містять основні склотворні оксиди (силіцій оксид, бор оксид, фосфор оксид) і, додатково, оксиди лужних, лужноземельних та інших металів, як допоміжних оксидів, що утворюють скло разом з основними оксидами. Сировинні матеріали, які застосовуються для виробництва скла, умовно ділять на основні й допоміжні. До основних сировинних матеріалів для виробництва листового скла відносяться кварцовий пісок, сода, доломіт, польовий шпат, кальцій карбонат. До допоміжних сировинних матеріалів відноситься натрієвий сульфат, вугілля. Для освітлення скла потрібні арсен (III) оксид, натрієва селітра, амоній хлорид, які прискорюють процес дегазації. Також використовують освітлювачі – нікель, селен оксиди, сполуки кобальту, мангану, які дозволяють отримати прозоре скло. Для надання певного кольору в шихту додають барвники, наприклад, сполуки хрому, кадмію, селену, нікелю, кобальту, ауруму.

Сировинні матеріали для виробництва скла

Групи матеріалів	Назва
Кремнеземисті, що містять SiO_2 (55-75%)	кварцовий пісок, мелений пісок і кварцити
Глиноземисті, що містять Al_2O_3 (2-25%)	технічний алюміній оксид, алюміній гідроксид, польові шпати, пегматити, каолін, граніт, вулканічний попіл
Лужноземельні, що містять Na_2O та K_2O (до 15%)	сода, поташ, сульфати лужних металів
Модифікатори для надання склу спеціальних властивостей, освітлювачі	плюмбум, барій, цинк, цирконій, титан, селен, фосфор оксиди, селітра, натрій хлорид

Склад більшості видів звичайного скла можна умовно визначити загальною формулою $\text{Na}_2\text{O CaO 6SiO}_2$. При частковій зміні натрій оксиду на калій оксид збільшується блиск і прозорість скла, полегшується його обробка. Внаслідок введення плюмбум оксидів знижується температура плавлення скла, збільшується блиск і показник заломлення світла. Хімічна стійкість скла залежить від його хімічного складу. Найбільший вплив на підвищення хімічної стійкості стосовно води мають оксиди IV групи елементів: SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 .

Приблизний склад побутового і промислового скла

Вид	Компонент, %							
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	P_2O_3
Листове віконне	70-73	14-15	-	8-10	3-4	1,5-2,0	-	-
Пляшкове біле	69-72	15-16	-	9-10	2-4	3-4	-	-
Посудне сортове	73-75	15-16	0-3	6-10	0-3	-	-	0-1
Кришталь	55-75	-	10-13	-	-	-	30-35	-
Хімічно стійке	68-70	8-10	5-6	6-8	1-2	3-5	-	-
Оптичне	47-65	-	6	-	-	-	45	-
Світлотехнічне	69-73	11-16	2-6	4-5	-	4-6	-	-
Електровакуумне	69-70	12-13	4	5-6	3-4	-	-	-
Скляне волокно	48-56	0,5-2,0	-	5-16	0-8	10-18	-	6-13

Технологія виготовлення скла й виробів на його основі передбачає підготовку сировинних матеріалів, приготування скляної шихти, скловаріння, формування зі скломаси матеріалів та виробів, механічну, термічну й хімічну обробку виробів для підвищення експлуатаційних властивостей.

Підготовка сировини полягає в збагаченні кварцового піску, сушінні, просіюванні, зважуванні і старанному перемішуванні сирих компонентів, а іноді й брикетування шихти. Мета цих процесів – збільшення продуктивності роботи печі, зменшення винесення пилу, поліпшення якості скла і збільшення строку роботи печі.

Приготування скляної шихти починається з усереднення, дозування та перемішування компонентів. Для підготовки піску, доломіту, вапняку, соди, сульфату, вугілля й інших матеріалів передбачені самостійні технологічні лінії. При формуванні шихти, сировинні матеріали зважуються на відповідних вагових лініях за рецептом, виданим лабораторією на дане число місяця із вказівкою точного часу. З шихтою в скловарну піч подається склобій (бите скло і матеріал бракованих виробів). Він знижує температуру плавлення шихти, здешевлює скло і одночасно повторно переробляються. Хімічний склад склобою має відповідати складу скла. склобій ретельно відсортовується. Всі сторонні домішки, шматки скла з включеннями непровару та шамотного каменю викидаються. Зворотній бій слід дробити до максимального розміру шматків 120 мм. Склобій зберігається в спеціальних ємностях, які виключають його забруднення сторонніми домішками, а також зворотнім боєм різних підприємств та різних кольорів.

Варіння скла – це складний високотемпературний процес, протягом якого відбувається багато хімічних реакцій, перебіг яких закінчується утворенням гомогенної маси – *скла*. Варять скло у ванних або горшкових печах. У горшкових печах періодичної дії варять невелику кількість спеціального скла – оптичного, кришталевого та художнього. Шихта плавиться у горшках полум'ям генераторного або природного газу. Ванні печі безперервної дії застосовують для варіння всіх видів скла. Будова і принцип роботи ванної скловарної і мартенівської печі дуже подібний. Довжина скловарної печі (рис 43) досягає 28-40 м, ширина – 6-10 м, а глибина – 1,5 м. Довжина печі дає змогу в одному кінці завантажувати сировину, а в другому – випускати готову скломасу. Ванні печі, як і горшкові, обпалюються газоподібним паливом із застосуванням регенераторів. Спалювання газів відбувається у верхній частині печі над шихтою або склом поперек потоку скломаси. Печі мають регенератори, які виготовлені з вогнетривкої цегли, і зміна потоку газів здійснюється через кожні 15-20 хвилин. Продуктивність печі становить 15-25 *t* на добу для сортового скла і 75-300 *t* на добу звичайного віконного скла.

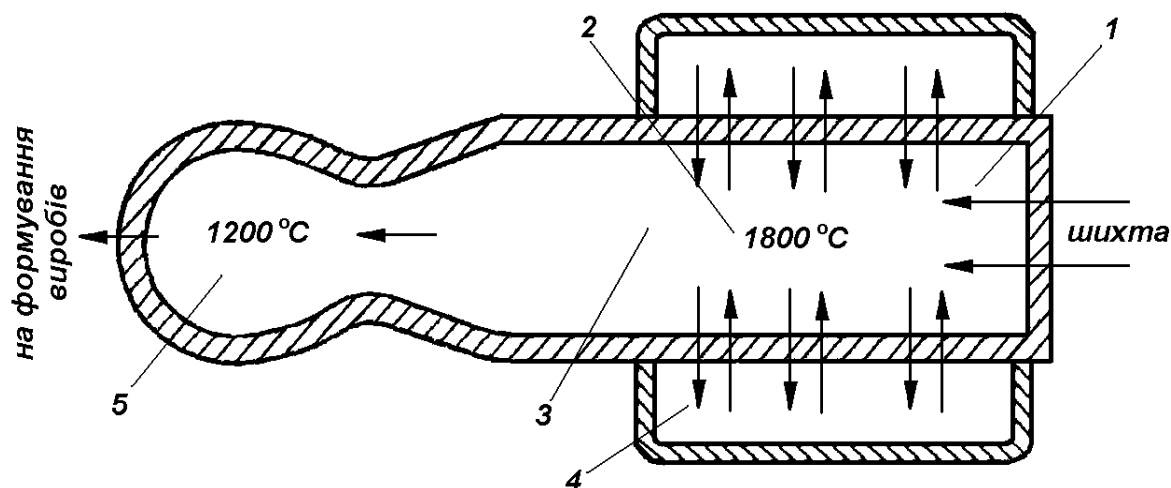


Рис. 43. Піч для варки скла: 1 – варочний басейн, 2 – зона варки, 3 – освітлювальна зона, 4 – канали в регенератори, 5 – виробничий басейн.

Процес варки скломаси умовно ділять на п'ять стадій: *силікатоутворення, склоутворення, освітлення, гомогенізація та охолодження*. При поступовому нагріванні шихти спочатку виділяється волога і починається силікатоутворення при температурі 300°C і закінчується при 800-900°C.

Спочатку відбувається часткове утворення подвійних солей:



Які при підвищенні температури реагують з кремнеземом:



При подальшому підвищенні температури відбувається розклад кальцій карбонату, що не прореагував.

На стадії склоутворення (1000-1200°C) відбувається розчинення зерен кварцового піску в силікатному розплаві і взаємне розчинення силікатів один в одному, при чому вся шихта перетворюється в рідку, прозору скломасу, насичену бульбашками газів. Подальше нагрівання з 1200 до 1500°C супроводжується видаленням пухирців вуглекислого газу (*дегазація* або *освітлення*), які перенасичують скломасу після закінчення процесу склоутворення. Освітлення протікає при максимальній температурі варки 1560-1600°C, при цьому температура поверхневих шарів скломаси становить 1500-1520°C, що супроводжується зменшенням в'язкості розплаву. Наприкінці цієї стадії скломаса звільняється від видимих газових включень.

Гомогенізація починається коли скломаса має найменшу в'язкість, та забезпечує хімічну однорідність скломаси, що супроводжується вирівнюванням складу за рахунок дифузії компонентів. Наприкінці процесу склоутворення,

який закінчується при температурах 1400-1450°C, скломаса стає прозорою, в ній відсутні непроварені частки. Процес склоутворення протікає повільніше, ніж силікатоутворення, і складає 60-70% загального часу варіння шихти. Швидкість процесу склоутворення залежить від складу скла та температури.

Остання стадія процесу – охолодження скломаси до температури, відповідній робочій в'язкості, яка необхідна для формування скловиробів (близько 1200°C). Для покращення хімічної та термічної однорідності скломаси в цей період необхідно перемішувати скломасу перед формуванням.

Формують скляні вироби різними способами: витягуванням (рис. 44), пресуванням, видуванням, прокатуванням і відцентровим формуванням. Всі скляні вироби обов'язково відпалюють – термічно обробляють при 500-560°C. При швидкому охолодженні у виробах виникають великі внутрішні напруження, які можуть призвести до їх саморуйнування. Також можуть проводити гартування скла – ця операція застосовується для підвищення фізико-механічних характеристик скла і здійснюється шляхом доведенням скла до пластичного стану з подальшим різким охолодженням його поверхні.

Листове віконне скло виготовляють завтовшки 2-6 мм з неполірованою поверхнею. Для цього застосовують найпоширеніший спосіб вертикального витягування безперервної стрічки з поверхні розплавленої маси за допомогою спеціальної машини через *керамічний човник* (рис. 45). Занурюючись у скломасу, за допомогою натискного механізму, човник витискує на поверхню щілини скляну масу, яка швидко твердне і захоплюється спеціальним пристроєм (*приманкою*). Валки машини витягують скло і подають вгору шахти висотою 5,5 м, яка містить 13 валиків покритих азбестом. Стрічку скла механічно розрізають на окремі листи. Їх захоплюють щипцями і відставляють у бік. Швидкість витягування скла досягає 100-120 метрів на годину.

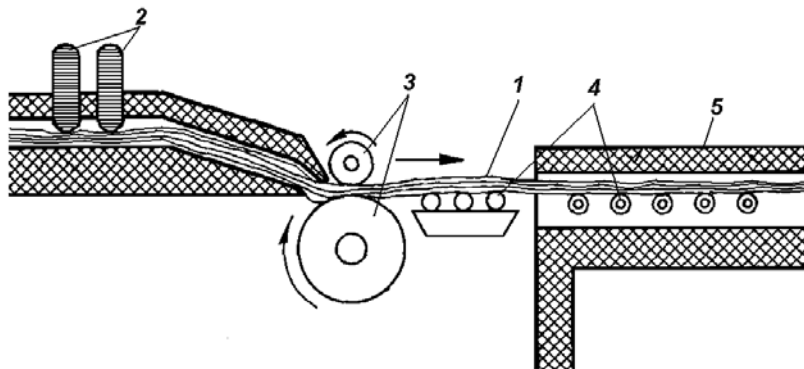


Рис. 44. Витягування скла: 1 – скломаса, 2 – заслони, 3 – валки, 4 – вали для руху скла, 5 – піч для відпалу.

Шляхом прокатування виготовляють листове поліроване скло, при цьому скломаса по шамотному жолобу, який називається *зливом*, потрапляє між

порожністими металевими валами, які охолоджуються всередині водою. Стрічка скла надходить в тунельну піч на випалювання, а потім її шліфують і полірують.

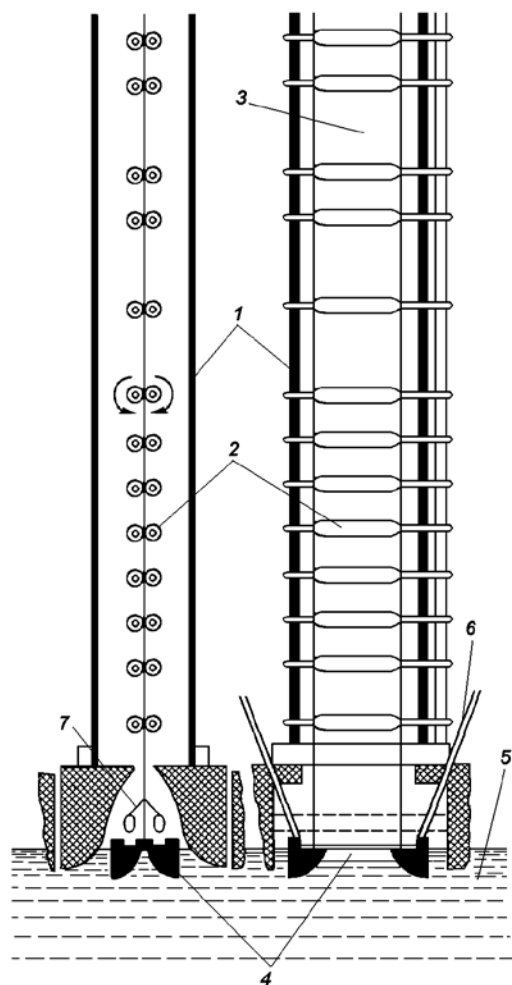


Рис. 45. Машина для витягування скла.
1 – шахта, 2 – валки, 3 – стрічка скла,
4 – керамічний човник, 5 – розплавлене
скло, 6 – натискний механізм,
7 – приманка.

Для вікон тролейбусів, автобусів, залізничних вагонів виготовляють тришарове скло (*триплекс*), яке складається з двох шарів скла і, склеювального, прозорого і еластичного шару полімеру. Від ударів таке скло не розсипається на окремі скалки. Для автомобільних вікон спеціальною термічною обробкою виготовляють загартоване скло, яке має високу механічну міцність, а розбите – утворює маленькі скалки з тупими краями. Порожністі вироби (пляшки, трубки, електролампові колби) видувають стисненим повітрям на машинах – автоматах, які діють безперервно, і в яких, краплина скляної маси роздувається відповідно до заданої форми.

Сучасна силікатна промисловість виробляє велику кількість скловолкна, піноскла, склопластику або склотекстоліту. Виготовляється також розчинене скло та ситали. *Скловолкно* досить міцне, малогігроскопічне, хімічно стійке, негорюче і має високі діелектричні показники. З нього виготовляють тканини, які використовують як кислотостійкі фільтри, теплоізоляційний і звукоізоляційний матеріал та негорючий одяг. *Піноскло* – це пористе скло яке застосовується як будівельний, теплоізоляційний, звукоізоляційний і

конструкційний матеріал. Піноскло виготовляється нагріванням добре перемішаного подрібненого скла і піноутворювача, наприклад коксу. При 600°C часточки скла злипаються, а при вищій температурі вони розтягуються газами, що утворюються при згорянні коксу. При різкому зниженні температури, в'язкість скла дуже зростає і піна робиться стійкою. Піноскло добре піддається механічній обробці. *Склопластик* виготовляють гарячим пресуванням скловолокна або скляної тканини, які оброблено розчином полімеру. Склопластики замінюють в деяких випадках сталь і алюміній. З них виготовляють покрівлю, кузови автомашин, деталі вагонів, корпуси човнів, акумуляторних батарей, труби для перекачування хімічних речовин і нафтопродуктів. *Напрієве скло* широко використовується для вогнетривкого покриття деревини, у миловарінні, для виробництва силікагелю, як в'язучу речовину цементу, як флотаційний реагент, при виготовленні фар, як клей у побуті. Воно утворюється сплавленням при $1300-1500^{\circ}\text{C}$ кварцового піску з содою або з натрій сульфатом і коксом, як відновником. *Ситали* – це закристалізоване скло. Введений І.І. Китайгородським термін „ситали” походить від двох слів: „скло” і „кристал”. За кордоном ці матеріали називають *пірокерамом, склокерамікою, склофарфором*. Ситали утворюються при кристалізації скла під впливом каталізаторів, які відіграють роль центра в кристалізації. Такими каталізаторами можуть бути метали, здатні в розплавленому склі утворювати тонкодисперсні системи (золото, срібло, платина та мідь) та тугоплавкі оксиди (титану, цирконію, гафнію, фосфору, хрому) чи флуориди. Скломасу отримують з магній, алюміній та силіцій оксидів, і після додавання каталізаторів, сформовані вироби, тривалий час нагрівають при температурі $700-1000^{\circ}\text{C}$ для утворення дрібних кристалів.

Контрольні питання та завдання

1. Які основні компоненти повинні міститись в сировині для виготовлення скла?
2. Чому в'язучі речовини та називаються? Які основні реакції відбуваються при застиганні в'язучих речовин?
3. Як уникнути розтріскування керамічних виробів під час обпалу? Які речовини додають для цього до сировини?
4. З якою метою проводять термообробку сформованих виробів зі скла?

Розв'яжіть задачі:

1. Яка маса поташу з вмістом K_2CO_3 80%, крейди з 90% CaCO_3 та піску з 95% SiO_2 потрібна для отримання 300 кг скла складу $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$?

2. До складу силікату входить 0,687 масової долі SiO_2 , 0,195 – Al_2O_3 , 0,118 – Na_2O . Напишіть формулу силікату у вигляді сполуки оксидів.
3. Розрахувати масу продукту, який отримують при обпалюванні 1 т доломіту, який містить 0,55 масової частки CaCO_3 , 0,40 – MgCO_3 та 0,05 – SiO_2 .
4. Легкоплавке скло складається з 80% PbO , 15% B_2O_3 та 5% SiO_2 . Скільки потрібно взяти сурику Pb_3O_4 , бури (кристалогідрат натрій тетраборату) та кварцового піску для виготовлення 50 кг такого склал?
5. Для виробництва цементу використовують вапняк, що містить 0,90 масової долі CaCO_3 та глину з 0,45 – SiO_2 . Яку масу глини та вапняку необхідно взяти, щоб вміст кальцій оксиду в 5 т цементу становив 0,62 масової долі, а силіцій оксиду – 0,22?

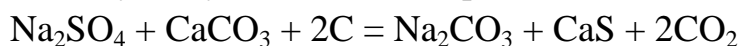
Розділ 8. Содове виробництво

§ 8.1. Виробництво кальцинованої соди

Під загальною назвою *soda* в промисловості виробляється декілька солей: натрій карбонат (кальцинована сода – Na_2CO_3), десятиводний натрій карбонат (кристалічна сода – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), одноводна ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і семиводна сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), натрій гідрогенкарбонат (харчова або очищена сода – NaHCO_3) та натрій гідроксид (каустична сода – NaOH). Основним продуктом содового виробництва є кальцинована сода, яка використовується для виробництва харчової та каустичної соди, миловаріння, виробництва скла, в текстильній, целюлозно-паперовій промисловості, чорній та кольоровій металургії та ін. Очищена сода використовується в харчовій, кондитерській, фармацевтичній промисловості.

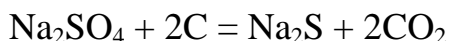
Чистий *натрій карбонат* – це біла кристалічна речовина з густиною $2,53 \text{ г/см}^3$ та температурою плавлення 854°C . При температурі до $32,5^\circ\text{C}$ кристалізується 10-ти водний кристалогідрат, при $32,5\text{-}36^\circ\text{C}$ – 7-ми водний, а вище 36°C – одноводний кристалогідрат.

Добувати соду синтетичним способом запропонував француз Леблан. В промислових масштабах цим способом соду почали добувати в 1791 р. Суміш натрій сульфату, вапняку та вугілля спікали при $950\text{-}1000^\circ\text{C}$:



Отриманий *плав* натрій карбонату з кальцій сульфідом охолоджували, подрібнювали та вилуговували водою, розчин відфільтровували, а соду отримували шляхом випарювання з розчину та прожарюванням моногідрату. Недоліком цього способу було великі затрати енергії, недостатня чистота продукту та виділення великої кількості H_2S , який раніше не використовувався.

В деяких випадках здійснювали прожарювання натрій сульфату вугіллям:



а отриманий сульфід розчиняли у воді та піддавали карбонізації:



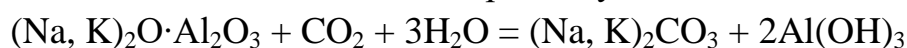
Кристали натрій гідрогенкарбонату відфільтровували та прожарювали (процес *декарбонізації*):



Також соду добувають з нефелінів, що містять Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , K_2O . Спочатку отримують чистий нефелін методом флотації, а потім його спікають з вапняком:

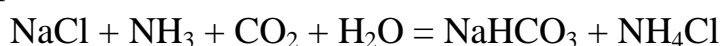


Отриманий *пек* вилуговують для переведення алюмінатів в розчин, а потім карбонізують для осадження алюміній гідроксиду:

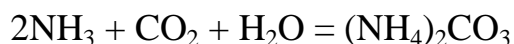


Фільтрат, що містить натрій та калій карбонати упарюють, кристалізують та зневоднюють.

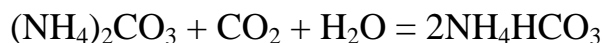
У Франції в 1811 р. було отримано патент на добування соди з натрій хлориду та амоній гідрогенкарбонату. Наприкінці XIX ст. братами бельгійцями Сольве запропоновано амоніачний спосіб (1861 р.), який і використовується в даний час в промислових масштабах (з 1868 р.). При цьому способі, насичений розчин натрій хлориду обробляють амоніаком та вуглекислим газом з утворенням малорозчинного NaHCO_3 :



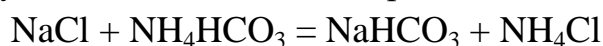
Взаємодія відбувається між йонами, що перебувають в динамічній рівновазі в розчині, та недисоційованими молекулами твердого NaHCO_3 . Дослідженням цієї взаємодії займався П.П. Федотьев в 1905 р., який визначив оптимальні умови кристалізації NaHCO_3 . Концентрація осадженого NaHCO_3 і розчиненого NH_4Cl еквівалентні. Процес здійснюється в колоні за різних температур. У верхній частині колони відбувається утворення амоній карбонату:



Який в надлишку вуглекислого газу перетворюється в гідрогенкарбонат:



Через збільшення концентрації йонів гідрогенкарбонату в розчині в середині колони відбувається обмінна йонна реакція:

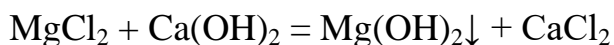


Для розчинення вуглекислого газу, який не розчинний в насиченому розчині NaCl , здійснюють амонізацію розчину. Підвищення виходу натрій гідрогенкарбонату відбувається при збільшенні концентрацій натрій хлориду та амоніаку в розчині. Максимальний вихід у 75-84% досягається при 24-32°C.

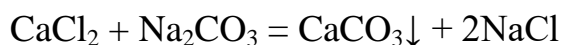
Таким чином сировиною для виробництва кальцинованої соди є розчин натрій хлориду, вапняк або крейда, які при випалюванні дають вуглекислий газ та CaO , амоніак та паливо.

Вапняк має містити 92-94% CaCO_3 і не більше 3% SiO_2 . Під час випалювання при 1100-1250°C утворюється вуглекислий газ. Натрій хлорид використовується у вигляді розчину (*розсіл*), який отримують з соляних шахт, в яких водою розчиняють сіль, та насосами викачують на поверхню. Водний розчин NaCl , який містить 305-310 г/л солі, має бути максимально очищений від домішок кальцію, магнію та механічних домішок, які заважають нормальній роботі апаратів, та можуть утворювати осади в процесі виробництва. Розсіл від

домішок магнію очищається дією гашеного ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) або натронного (NaOH) вапна:



Іони кальцію відділяються під час взаємодії з содою:



Амонізація розсолу. Із збірника розчин натрій хлориду надходить у *промивник*, де поглинає вуглекислий газ з газоподібних продуктів кабронзаційної колони, та амоніак з газів, що надходять з *вакуум-фільтру*. Гази, що не поглинулися, містять переважно азот та викидаються в атмосферу. Розчин подається в два *адсорбери*, розташованих один під одним, в яких поглинаються регенеровані амоніак та вуглекислий газ з *дистляційної колони*. В них відбувається поглинання при 55°C більше 80% амоніаку з газів, що за складом містять 65% амоніаку та 12% CO_2 . В процесі абсорбції в апаратах барботажного типу відбувається екзотермічна реакція утворення амоній карбонату, яка нагріває розсіл до $80\text{-}90^\circ\text{C}$, тому здійснюють охолодження розчину в холодильниках. Абсорбер міститься у великій колоні висотою 41 м і діаметром 2,8 м. Після абсорберу розсіл охолоджується в зрошувальному холодильнику до 30°C та надходить на карбонізацію (рис. 46).

Карбонізація розчину здійснюють в трьох послідовних колонах або в одній карбонізаційній колоні. Карбонізація відбувається в трьох подібних послідовних колонах: *попередньої карбонізації, промивній та осаджувальній*. Амонізований розсіл спочатку через верх надходить в колону попередньої карбонізації, в яку подають під тиском $3\text{-}4 \cdot 10^5 \text{Па}$ близько 50% всього вуглекислого газу, для того щоб не відбувалося осадження кристалів. При цьому застигли кристали NaHCO_3 , які викристалізувалися на стінках, розчиняються і переходять в розсіл (процес *форкарбонізації*). Промивна колона зрошується розчином з колони попередньої карбонізації та донасичується вуглекислим газом. В осаджувальну колону у верхній холодильник надходить газ з 37-40% CO_2 з вапнякововипалювальної печі, а в нижній – змішаний газ з 60-80% CO_2 (після змішування 37-40%-вого CO_2 вапнякововипалювальної печі та 85-90%-вого CO_2 содової печі), при цьому утворюються кристали. Через деякий час колони змінюються – осаджувальна стає колоною попередньої карбонізації і т.д.

Карбонізація – процес екзотермічний, який розігріває реакційну суміш карбонізаційної колони до $60\text{-}65^\circ\text{C}$, тому нижня частина колони охолоджується десятьма холодильниками, по яких циркулює вода. Карбонізаційна колона має циліндричну форму діаметром 2,3-2,7 м та висотою 23-26 м, містить 7-10 холодильники (*царги* у вигляді бочок), 25-29 барботажних тарілок (*царг*) та дві газові тарілки. Амонізований розсіл подається зверху, а газ, що містить CO_2 рухається протитоком знизу під тиском $2\text{-}2,5 \cdot 10^5 \text{Па}$. Рідина проходить через

карбонізаційну колону за 2,0-2,5 год. Карбонізація закінчується на нижній тарілці, при чому рідина охолоджується до 25-30°C. Зародження кристалів відбувається при температурі близько 62°C (в середній частині колони), так як при нижчих температурах утворюється велика кількість центрів кристалізації та утворюються дрібні кристали. Продуктивність колони 150-250 т на добу. Гази, що виходять з карбонізаційної колони містять 4-7% CO₂ і NH₃, які направляються в абсорбер для уловлювання.

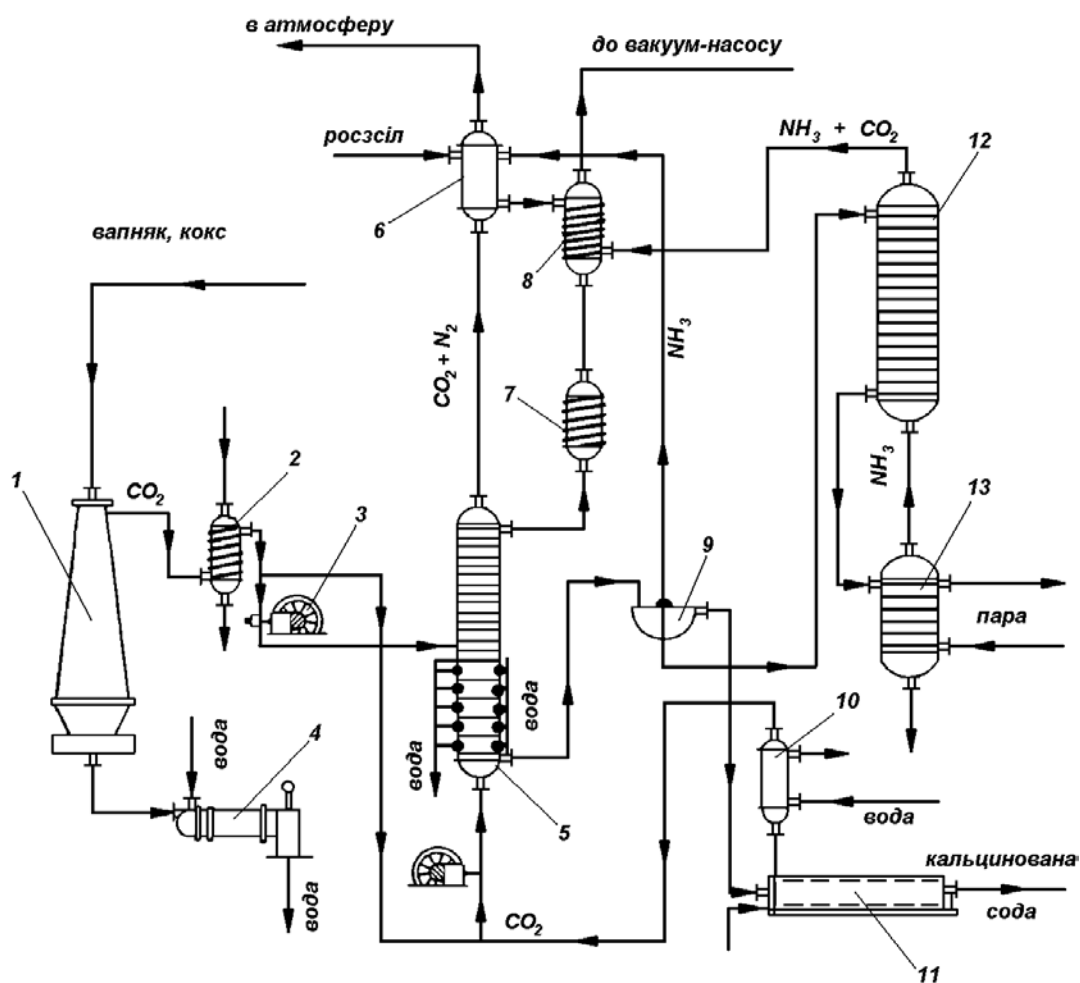
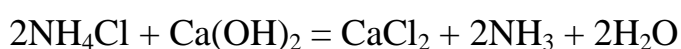


Рис. 45. Схема виробництва кальцинованої соди амоніачним способом: 1 – випалювальна піч, 2 – холодильник-очисник, 3 – компресор, 4 – барабан для гасіння вапна, 5 – карбонізаційна колона, 6 – промивник газів, 7 – абсорбер, 8 – холодильник, 9 – барабанний вакуум-фільтр, 10 – холодильник-промивник, 11 – содова піч кальцинації, 12 – дистиляційна колона, 13 – дистиляційний змішувач.

Фільтрування кристалів. Для відділення NaHCO₃, що випав у вигляді кристалів, від розчину NH₄Cl та NaCl, суспензія подається в вакуум-фільтр безперервної дії. Вакуум-фільтр є порожнистим барабаном, поверхня якого зроблена з металевої сітки та обтягнута фільтруючою тканиною. Барабан обертається в ємності, куди подається суспензія NaHCO₃ в маточному розчині.

Барабан обертається зі швидкістю 1,1-3,4 об/хв на горизонтальному валі з якого відкачується повітря, газу та рідина. При підйомі барабану з маточного розчину на тканині осідає шар натрій гідрогенкарбонату, який промивається водою, для видалення розчинних солей. У верхній частині барабану, для уникнення закупорки пор тканини, фільтр продувають стиснутим повітрям. NaHCO_3 з вологістю близько 14-18% знімається ножом та подається на транспортер. Потужність вакуум-фільтра становить 160-200 т на добу. Повітря з фільтру відправляється в абсорбер в якому уловлюють амоніак та вуглекислий газ.

Фільтрат дистилюється та при температурі 70-80°C з розкладанням амоній карбонатів. Амоній хлорид розкладається вапняними молоком в дистилляторі висотою 15 м і діаметром 2,8-3,0 м, яке утворюється в результаті гасіння вапна з вапнякововипалювальної печі.



Амоніак та вуглекислий газ відганяють водяною парою в абсорбер для поглинання розчину солі.

Кристали натрій гідрогенкарбонату після фільтрації подаються в обертову содову піч довжиною 18-25 м та діаметром 2-2,5 м для кальцинування при 140-170°C, при цьому відбувається розклад солі до кальцинованої соди:



Для запобігання укрупнення вологого NaHCO_3 до нього можуть додавати сухий свіжопрожарений натрій карбонат (*ретортну соду*). Вологість натрій гідрогенкарбонату повинна бути до 8-10%. Обігрів печі, яка обертається з швидкістю 5 об/хв, відбувається ззовні пічними газами. В середині печі по всій довжині міститься важкий залізний ланцюг, який розбиває грудки соди. При розкладанні утворюється газ, що містить 85-90% CO_2 , який після охолодження та промивання при 30°C під тиском $2-3 \cdot 10^5 \text{Па}$ повертається на змішування з газами для карбонізації нових порцій розчину натрій хлориду. Продуктивність содових печей становить 100-220 т/добу.

Кальцинована сода випускається трьох марок: технічна, фотографічна та оптична, які відрізняються ступенем чистоти. Продукцію фасують в багатошарові паперові мішки.

Натрій гідрогенкарбонат добувають двох марок: технічний та медичний, в якому не повинно міститись сполук амонію, арсену та важких металів. Сировиною є натрій карбонат або сирий NaHCO_3 . Сирий натрій гідрогенкарбонат добре очищують від домішок амоній хлориду водою та обробляють водяною парою. Натрій карбонат розчиняють у воді до концентрації 240 г/л та після фільтрування карбонізують:

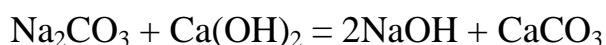


Продукт фільтрують, центрифугують, сушать гарячим повітрям та подрібнюють. Сушать кристали в барабанних сушарках при 70-80°C, бо при вищих температурах відбувається *декарбонізація харчової соди*.

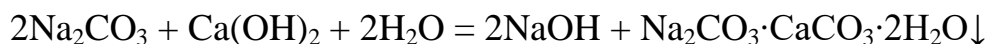
§ 8.2. Виробництво каустичної соди хімічними методами

Натрій гідроксид (каустична сода) добувають трьома способами: електрохімічним, вапняно-содовим (вапняним) та *феритним*. Два останніх відносять до хімічних способів. NaOH – біла або дещо зафарбована речовина, яка добре розчиняється у воді, плавиться при 328°C. Він широко використовується в миловарінні, виробництві волокон, паперу, в органічному синтезі, нафтовій та інших промисловостях. Технічний натрій гідроксид випускається у вигляді твердої речовини сорту *A* (95%) і *B* (92%). Рідкий натрій гідроксид добувають двох сортів: *B* – електрохімічний і *T* – хімічний, які відрізняються вмістом домішок натрій карбонату та хлориду, але обидва сорти містять 610 г/л NaOH.

Вапняний спосіб полягає у взаємодії кальцинованої соди з гашеним вапном (*каустифікація*):



Процес каустифікації залежить від концентрації натрій карбонату та температури, оскільки реакція є оборотною. При зниженні концентрації Na₂CO₃ зростає ступінь каустифікації, оскільки за високих концентрацій утворюється осад *персаніту* (гідрат подвійної солі натрію та кальцію Na₂CO₃·CaCO₃·2H₂O):



Використання содових розчинів з концентрацією 12-15% натрій карбонату не дозволяє утворювати персаніт. Підвищення температури знижує вихід каустичної соди, але і низькі температури знижують швидкість процесу, тому використовується оптимальна температура 60-90°C (теоретично розрахована – 100°C). Практичний вихід NaOH не перевищує 90%. В результаті реакції утворюється розчин натрій гідроксиду (90-130 г/л), який піддають концентруванню та зневодненню.

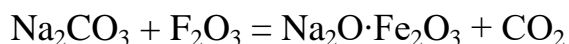
Виробництво NaOH складається з приготування содового розчину, «*нормального*» розчину, перша каустифікація, видалення шламу першої каустифікації, обробка шламу розчином декарбонізатору, промивання шламу, випарювання лугу, зневоднення лугу.

Приготування содового розчину здійснюють обробкою водяною парою NaHCO₃ в колонах тарілчастого типу при 120-150°C, при чому відбувається розклад солі з утворенням кальцинованої соди. Приготування «*нормального*» розчину, який містить 100 г/л Na₂CO₃, полягає у дозованому змішуванні декарбонізованого содового розчину, залишкового розчину, після випарювання

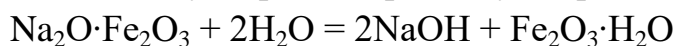
лугу, та лужної води. Першу каустифікацію здійснюють в *каустифікаторі* – сталевих барабанах діаметром 2,5 м та довжиною 15 м, які розміщуються під невеликим кутом вбік завантаження, при чому, до «нормального» розчину додають гашене вапно на 10% більше від стехіометричного. Ступінь каустифікації в каустифікаторі досягає 75%. Для збільшення ступеня каустифікації лужну суспензію з каустифікації подають у вертикальні каустифікатори циліндричної форми діаметром 3 м та висотою 13 м, що складаються з 14 бочок, оснащених мішалкою (друга стадія каустифікації), при цьому ступінь перетворення досягає 85-90%.

Видалення шламу першої каустифікації здійснюють на вакуум-фільтрах. Випаровування відбувається у вакуум-випарних апаратах, а потім у чавунних котлах, до 92-95%-го NaOH. Зневоднення здійснюють в котлі при 500-600°C, де утворюється розплав каустичної соди, яку розливають в сталеві барабани для застигання.

Феритний спосіб (*спосіб Левіга*) використовує сухий натрій карбонат та подрібнений ферум (III) оксид у співвідношенні 1 : 3. Суміш прожарюється в горизонтальних обертових печах, які розташовані під кутом 3-5° та обертаються зі швидкістю 2-3 об/хв, з робочою температурою близько 1000-1200°C:



Ступінь каустифікації досягає 90-92%. Утворені грудочки натрій фериту розкладають гарячою водою з утворенням розчину натрій гідроксиду:



Обробку фериту здійснюють в серії з 8-10 *дифузорів* циліндричної форми, діаметром 1,5 м та висотою 4,6 м, які містять нахилену чавунну решітку. Дифузори заповнюють феритом зверху і протитоком подають воду.

Осад ферум оксиду повертають у виробництво, а розчин, що містить 360-380 г/л NaOH, використовують в рідкому стані, або концентрують і зневоднюють. У ферум (III) оксиді поступово збільшується вміст домішок до 15-20%, після чого його замінюють свіжою рудою.

Хімічні способи добування натрій гідроксиду потребують великі затрати тепла, продукт містить багато домішок, виробництво складне та потребує багато праці, тому NaOH зараз отримують переважно електрохімічним способом.

§ 8.3. Електрохімічні процеси

Основні закони електрохімії. Наука, що вивчає зв'язок між хімічною та електричною енергією та їх взаємне перетворення, називається *електрохімією*. Хімічні процеси, що відбуваються під впливом постійного електричного струму, називають *електрохімічними*. Швидкість електрохімічних процесів

залежать не лише від температури, концентрації реагуючих речовин та каталізатору, але й від різниці потенціалів електродів, сили та напруги струму. Електрохімічні процеси визначаються законами *Фарадея* та називаються електролізом (розкладом під впливом електричного струму). Відповідно до яких: *Кількість речовини, що виділяється на електродах, прямопропорційна кількості електричного струму, який пройшов через електроліт. При проходженні однієї кількості електричного струму через різні електроліти, кількість речовини, що виділяється на електродах, пропорційна еквівалентам цих речовин.*

Електроліз може здійснюватись або в розчинах, або в розплавах електролітів. Практично, при електролізі виділяється менша кількість речовини ніж за законом *Фарадея*, так як частина струму витрачається на побічні процеси (подолання омичних опорів електроліту, електродів і т.д.). Напруга, що підводиться до електролітичних ванн визначається різницею потенціалів між електродами, тобто електрорушійною силою. Вона дозволяє розряджати йони на електродах, проходити електричному струму безперервно через електроліт, та називається *потенціалом розкладу електроліту*. Теоретично для проходження електролізу необхідно створити нескінченно малу більшу напругу від розрахованої. Теоретична напруга розкладу дорівнює алгебраїчній різниці рівноважних потенціалів анодної та катодної реакції за даних умов, що розраховуються за *рівнянням Нерста*. До електролізерів прикладається напруга, що складається з теоретичної і напруг, які витрачаються на подолання концентраційної поляризації, анодної та катодної перенапруг, подолання омичних опорів електроліту, електродів, контактів. В промислових електролізерах величина справжньої напруги значно вище теоретично розрахованої.

Основні електрохімічні процеси відбуваються на електродах, тому умови проведення та продукти, значною мірою залежать від матеріалу, з яких виготовлені електроди. Різниця між справжніми потенціалами розрядження йонів при електролізі, та значенням напруги для стану рівноваги називається *перенапругою на електроді*. Для зменшення перенапруги на електродах знижують густину струму, збільшують площу поверхні електроду, підвищують температуру або збільшують концентрацію йонів в електроліті.

Коефіцієнт корисної дії електролізу визначають як *вихід за струмом* – співвідношення практично отриманої кількості речовини на електроді до розрахованої за законом *Фарадея*.

Важливим показником економічності електрохімічних процесів є *витрата енергії* на одиницю отриманої продукції, яка визначається в кіловат-годинах на

1 кг або 1 т – це кількість витраченої енергії в ампер-годинах на напругу в електролізері, що виміряна у вольтах:

$$W_f = \frac{1}{E} \cdot \frac{U}{\eta} \cdot 10^5$$

де W_f – витрата енергії, E – еквівалент речовини, U – середня робоча напруга на ванні, V ; η – вихід за струмом, %.

Відношення теоретично необхідної кількості енергії для даного процесу, до фактично витраченої, називається *коефіцієнтом використання енергії* або *виходом за енергією*. Теоретична витрата електроенергії (кВт·год) на одиницю продукції визначається:

$$W_T = \frac{U_T \cdot I \cdot \tau}{M_{екв}}$$

де W_T – теоретична витрата електроенергії, U_T – теоретична напруга розкладу, I – сила струму, τ – час, $M_{екв}$ – еквівалент речовини.

Коефіцієнт використання енергії тим більший, чим вищий вихід за струмом і чим менша різниця практичної та теоретично розрахованої енергій.

§ 8.4. Виробництво хлору

Електроліз водних розчинів солей можна здійснювати без виділення металів на катоді, або з виділенням металів. При електролізі водних розчинів лужних металів, на катоді метал не виділяється. Тому при електролізі водного розчину натрій хлориду буде утворюватись Cl_2 , H_2 , $NaOH$. Такий електроліз здійснюють в промисловості з 1890 р.

Під час електролізу, в якості катоду використовують сталевий (залізний) електрод, а аноду – графітовий. На аноді можуть розряджатись OH^- або Cl^- аніони. Стандартний електродний потенціал OH^- становить +0,41 В, а при 25°C та концентрації $1 \cdot 10^{-7}$ моль екв/л становить +0,82 В. Для аніонів Cl^- стандартний електродний потенціал дорівнює +1,36 В, а при концентрації 4,6 моль екв/л – +1,32 В. Тому на графітовому аноді має виділятися кисень, але через велику перенапругу на аноді для кисню, яка перевищує перенапругу для хлору, відбувається переважно розрядження хлорид-аніонів. Висока концентрація $NaCl$ в розчині сприяє зменшенню рівноважного потенціалу, тобто виділенню хлору. Хлор частково реагує з водою, а продукти нейтралізуються утвореним лугом з утворенням гіпохлоритів та хлоратів. Кисень, що одночасно виділяється на аноді частково реагує карбоном графіту та утворює CO і CO_2 .

Стандартний електродний потенціал розрядження для Na^+ на катоді становить –2,71 В, а для розрядження водню в нейтральному середовищі –

-0,415 В. При такій великій різниці між потенціалами розрядження на твердому катоді навіть при значній перенапрузі розряджаються тільки йони H^+ .

Для запобігання проходження побічних процесів, і змішуванню продуктів електролізу, катодний і анодний простори відокремлюють фільтруючою діафрагмою, застосовуючи фільтрування в напрямі, протилежному до руху гідроксид аніонів (рис. 46). Діафрагму виготовляють з азбесту. Підвищення температури та концентрації NaCl в електроліті зменшує розчинність хлору. Зниження вмісту натрій гідроксиду в *католіті* (електроліт біля катода) знижує кількість побічних процесів, а зростання концентрації вище 155 г/л різко зменшує вихід за струмом та електропровідність розчину. Тому електроліз проводять при 70-80°C та напрузі 3,35-3,8 В.

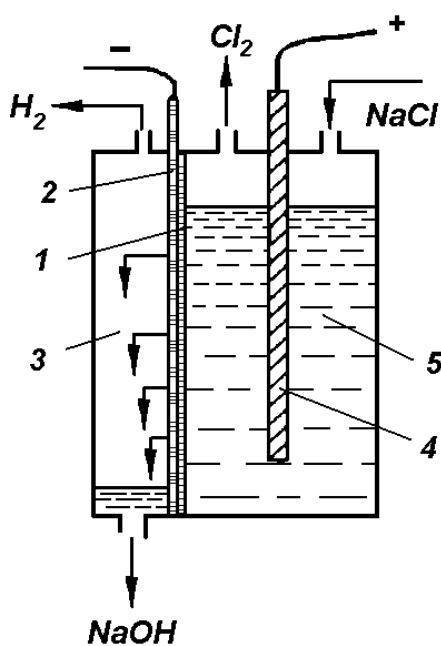


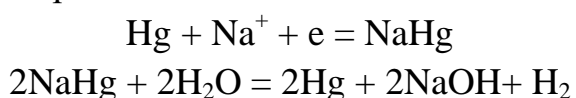
Рис. 46. Схема електролізера з фільтруючою діафрагмою: 1 – діафрагма, 2 – сталевий катод, 3 – катодний простір, 4 – анод, 5 – анодний простір.

Використовують електролізери з вертикальними та горизонтальними діафрагмами, та перфорованим залізним катодом і графітовим анодом. *Вертикальні ванни* являють собою сталевий циліндр висотою близько 2 м та діаметром 1,0-1,2 м, в якому по колу розташовано 24 графітових анодів, залізна катодна сітка, яка виготовлена з проволочки, та діафрагма. Азбестові діафрагми, у вигляді листів, відділяють катода від анодів або стінок електролізера. Азбестова діафрагма щільно прилягає до катода. Очищений розсіл подається в анодний простір, фільтрується через діафрагму та надходить в катодний простір. Швидкість фільтрації залежить від просочуваності, площі перетину діафрагми та гідростатичного тиску стовпа електроліту, його густини. У ваннах під час електролізу встановлюється рівновага концентрацій лугу та солі в розчині, який проходить через отвори катода. Рідкі продукти, що містять 110-120 г/л NaOH та 170-180 г/л NaCl , витікають, пройшовши через отвори катода, з іншого боку. Сила струму може досягати до 50 тис. А, в залежності від

будови та потужності ванн. Потужність ванн становить близько 1500 кг хлору та 1800 кг натрій гідроксиду за добу. Вертикальні ванни працюють з виходом за струмом 95%, і виходом за енергією – до 60%.

Ванна з осадженою діафрагмою працює при 94-97°C, силі струму 10 тис. А і напрузі 3,75 В. Графітові аноди мають форму прямокутних плит шириною 16 см та висотою 60 см, які встановлюють в проміжках між карманоутворюючими катодами. Ванна з 128 анодними плитами, що працює з навантаженням 20 тис. А при густині струму 640 А/см², має потужність 75 т хлору на добу. Термін роботи електролізеру до 15 років. Вихід за струмом становить 96%, а коефіцієнт використання енергії досягає 60%.

Ванни з ртутним катодом. В якості катода замість заліза можуть використовувати ртуть, що дозволяє отримувати більш концентровані продукти. Водень утворюється з великою перенапругою на ртутному катоді, а натрій утворюється з великим ефектом деполаризації, за рахунок утворення амальгами натрію, в результаті розчинення натрію у ртуті. Потенціал розрядження натрію на ртутному катоді знижується до 1,2 В. Для подавлення виділення водню на катоді, використовують високу густину струму. Амальгаму натрію, що містить 0,1-0,3% Na, розкладають водою, а отриману ртуть знову повертають в електролізер.



Електроліз у ваннах з ртутним катодом проводять при напрузі 4,3-4,4 В (рис. 47). Електролізер і розкладач можуть бути окремими апаратами, та сполучатись між собою трубопроводами, а можуть розташовуватись в одному загальному кожусі. *Електролізер* – прямокутний довгий бетонний ящик, довжиною 15-17 м, шириною 1,0-1,5 м і висотою 0,27 м, який закритий кришкою з графітовими анодами. До дещо нахиленого дна ванни, по якому безперервно тонким струмочком рухається зі швидкістю близько 12 см/с шар ртуті товщиною 5 мм, підведена катодна шина. В ході електролізу розчин натрій хлориду знижує концентрацію з 310 до 260-270 г/л солі (розкладається біля 15% солі), який виводиться з ванни та під вакуумом видаляється розчинений хлор. Розчин NaCl очищується, його концентрація доводиться до робочої, та повертається знову в електролізер. Хлор виділяється через кришку ванни. *Горизонтальний розкладач* – прямокутний жолоб, закритий кришкою, в який подається вода. Ртуть витікає по нахиленому жолобу та підйомником подається знову в електролізер. Ванна може працювати з силою струму до 100 кА при густині струму 5000 А/см² з виходом за струмом 97%. На 1000 А навантаження використовується 17-20 кг ртуті.

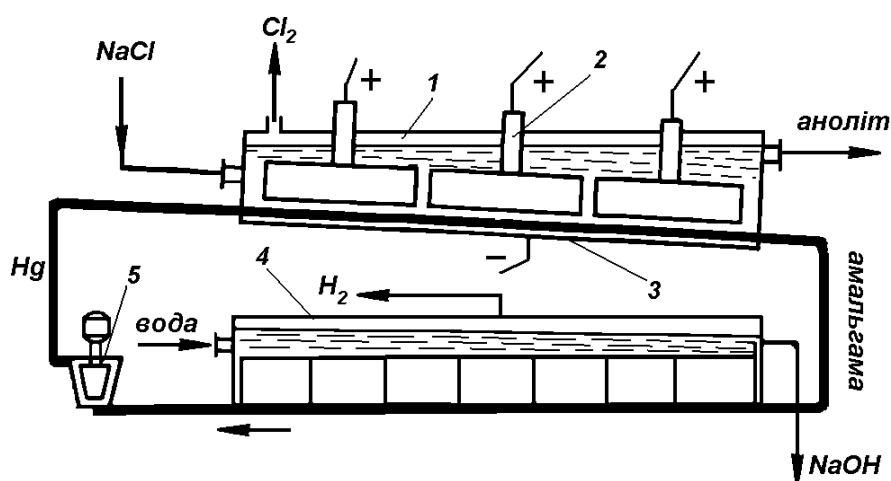


Рис. 47. Схема електролізера з ртутним катодом: 1 – електролізер, 2 – анод, 3 – катод, 4 – розкладач, 5 – насос.

Таким способом можна отримати чистий розчин натрій гідроксиду з концентрацією 600-700 г/л. Недоліком ванн з ртутним катодом є отруйність ртуті і більші витрати електроенергії в порівнянні з діафрагмовими ваннами.

В цеху електролізу міститься серія електролізерів (батареї), що з'єднані послідовно. Кількість ванн в батареї залежить від потужності джерела постійного струму. При напрузі 240-280 В серія переважно містить 60-70 ванн.

Технологія отримання хлору з натрій гідроксидом представлена на рис. 48. NaCl розчиняють в баці до концентрації 305-310 г/л, перекачують в бак на очистку від катіонів магнію та кальцію (додають соду та вапно або NaOH). Очищений розчин фільтрують та змішують з хлоридною кислотою для нейтралізації залишків лугу. Розчин надходить в теплообмінник, що обігрівається водяною парою, та розподіляється по окремих ваннах-електролізерах. Луг з електролізерів стікає в збирачі та відправляється на концентрування. Концентрування здійснюють випарюванням у вакуум-випарних апаратах до концентрації 40-50% NaOH, при чому натрій хлорид в результаті зниження розчинності випадає в осад, який відфільтровується. Подальше концентрування натрій гідроксиду здійснюють в плавильних котлах при температурі 500-550°C, в яких рідкий продукт NaOH містить 2-4% NaCl і 1-2% Na₂CO₃. Хлор з концентрацією 95-96% направляють в колектор та башту, яка зрошується водою, для охолодження до 20°C. При охолодженні, більша частина вологи, яка виноситься з електроліту, конденсується. Далі хлор висушується в баштах, що зрошуються концентрованою сульфатною кислотою. Після уловлювання краплин H₂SO₄ в уловлювачі, хлор зріджують та переробляють. Водень без очистки відправляється споживачам.

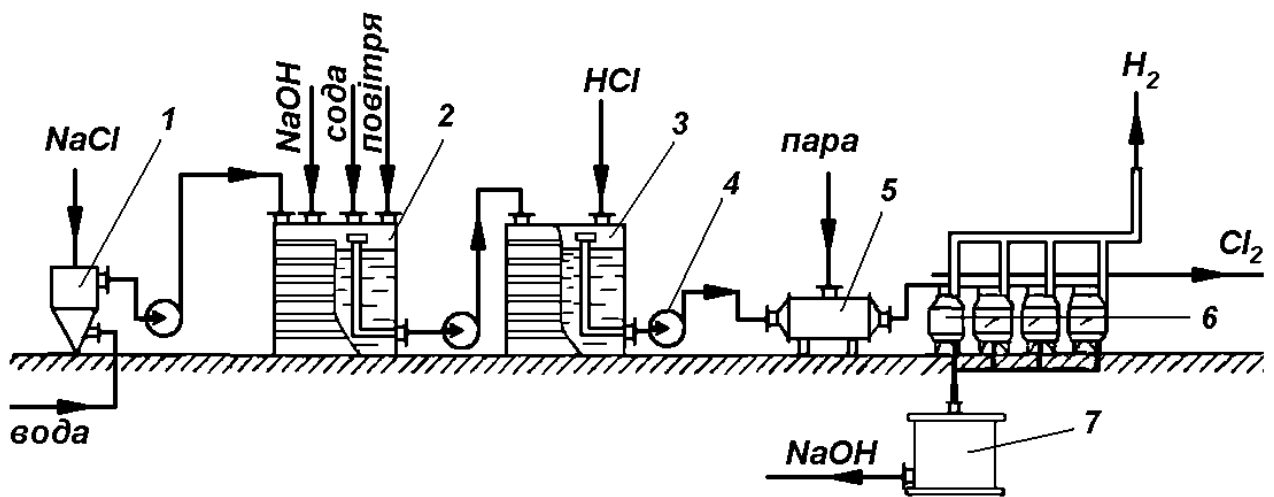


Рис. 48. Схема виробництва хлору та натрій гідроксиду: 1 – бак розчинення, 2 – очисний бак, 3 – бак нейтралізації, 4 – насос, 5 – теплообмінник, 6 – ванни-електролізери, 7 – збірник лугу.

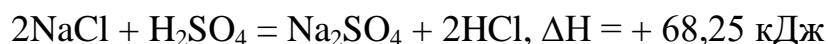
Хлор зріджують одним з трьох способів: за підвищеного тиску (до $12 \cdot 10^5 \text{ Па}$ без охолодження), методом «глибокого» охолодження (при -35 – -45°C), помірним охолодженням (при -18°C та тиску $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Рідкий хлор пневматично, за допомогою очищеного і сухого повітря, закачують в сталеві балони або залізні цистерни (сухий хлор не реагує зі сталлю). Рідкий хлор – оліїста рідина темно-зеленого кольору, яка кипить при $-34,6^\circ\text{C}$ та затвердіває при $-101,5^\circ\text{C}$. Рідкий хлор використовують для відбілювання тканин, паперу, целюлози, дезинфекції води, хлорування руд, в органічному синтезу, як розчинник і т.д.

Недоліком електролізу натрій хлориду є наявність багатьох побічних процесів, що призводять до затрат енергії, утворення домішкових речовин, ускладнення конструкції апаратів, знижують вихід за струмом і коефіцієнт використання енергії.

§ 8.5. Виробництво хлоридної кислоти

Хлоридна кислота є розчином HCl у воді. Вона широко використовується в лабораторній практиці, в гальванопластиці, гідрометалургії, при паянні, лудінні металів, гідролізі крохмалю та ін. Хлороводень – це безбарвний газ, що кипить при -85°C та може утворювати з водою азеотропну суміш з концентрацією 20,24% HCl , яка кипить при 110°C . У промисловості хлоридну кислоту отримують сульфатним, синтетичним способом, або з абгазов (побічних газів) ряду процесів. Виробництво хлоридної кислоти відбувається в дві стадії: отримання гідроген хлориду та абсорбція його водою. Абсорбція гідроген хлориду відбувається з виділенням $72,8 \text{ кДж/моль}$ тепла.

Найдавніший спосіб виробництва HCl є сульфатний:



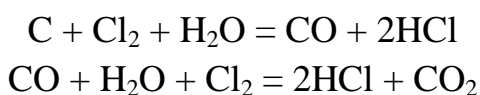
Взаємодію проводять при 500-550°C в муфельних печах з використанням концентрованої сульфатної кислоти. При цьому отримують твердий натрій сульфат та газ, що містить 30-65% HCl та забруднений домішками сульфатної кислоти. Під час абсорбції отримують технічну 27-31% хлоридну кислоту. В даний час запропоновано замінити сульфатну кислоту на суміш SO₂ і O₂ з використанням в якості каталізатора Fe₂O₃ та проведенням процесу при температурі 540°C.

Основний спосіб виробництва хлоридної кислоти є синтез з електролітичного хлору та водню, і абсорбція газу водою.



Ланцюгова реакція горіння ініціюється світлом, вологою, твердими пористими речовинами (деревне вугілля, пориста платина) і деякими мінеральними речовинами (кварц, глина). Синтез здійснюють при надлишку водню на 5-10%, для повнішого використання хлору та його відсутності в розчині кислоти, при 230-240°C. Спалювання проводять в печах висотою 6 м і діаметром 1 м футерованих вогнетривкою цеглою, у формі конусу, які виготовлені зі сталі. Зверху піч закрита азбестовою кришкою, яка у випадку вибуху вилітає. В дно вставлений пальник з двох концентрично розташованих сталевих трубок. Для запобігання вибухового характеру горіння реагенти змішують безпосередньо у факелі полум'я пальника. По внутрішній трубці подається хлор, а по зовнішній – водень (рис. 49). У верхній зоні камер спалювання встановлюють повітряні або водяні теплообмінники для охолодження реакційних газів до 150-160°C. Потужність печі становить 15-25 т/добу.

У разі дефіциту водню застосовують різні модифікації процесу. Наприклад, пропускають суміш хлору з водяною парою через шар пористого розпеченого вугілля (700-800°C):



При виході з печі, гідроген хлорид охолоджується повітрям в холодильнику до 200-250°C, та надходить на абсорбцію водою, або на концентрування і висушування.

Поглиналина башта виготовлена з пластмаси або графітових блоків, яка має насадку з керамічних кілець. Хлоридна кислота утворюється в абсорберах з виведенням тепла через стінку (ізотермічна абсорбція), або за рахунок випаровування частини води (адіабатична абсорбція).

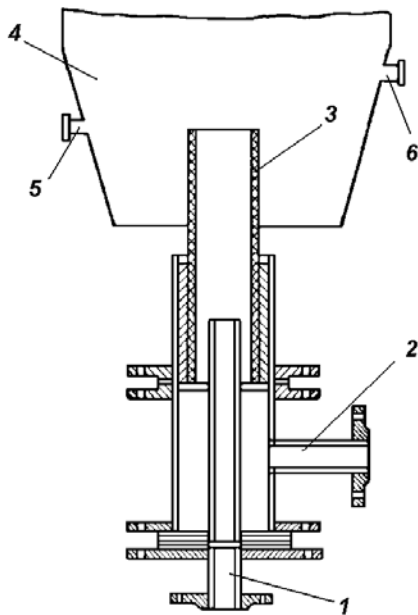


Рис. 49. Схема пальника для виробництва гідроген хлориду: 1 – трубка для подачі хлору, 2 – трубка для подачі водню, 3 – динасовий наконечник пальника, 4 – камера печі, 5 – запальвальний люк, 6 – оглядовий штуцер з кварцовим склом.

Більше 90% хлоридної кислоти в даний час отримують з абгазного гідроген хлориду, що утворюється при хлоруванні і дегідрогенхлоруванні органічних сполук, піролізі хлорорганічних відходів, хлоридів металів, отриманні калійних нехлорованих добрив та ін. Абгазні газу містять різні кількості хлороводню, інертні домішки (N_2 , H_2 , CH_4), малорозчинні у воді органічні речовини (хлорбензен, хлорметан), водорозчинні речовини (оцтова кислота, хлоралю), кислі домішки і воду. При вмісті інертних домішок менше 40%, є доцільним застосування ізотермічної абсорбції HCl в абгазних газу. Найбільш перспективними є абсорбери, що дозволяють вилучати з вихідного абгазу від 65-85% HCl . Абгазні газу вводять в нижню частину абсорберу, а воду, або розведену хлоридну кислоту – протитечією у верхню. Хлоридна кислота нагрівається до температури кипіння завдяки теплоті розчинення HCl .

Ступінь вилучення HCl з абгазов при використанні як абсорбентів розбавлених кислот складає 90-95%. При використанні в якості абсорбенту чистої води ступінь вилучення майже 100%.

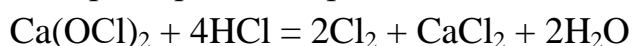
Для підвищення концентрації кислоти, встановлюють додатковий абсорбер, в якому кислоту донасичують гідроген хлоридом. В колоні барботажного типу з 4-5-ма тарілками, виготовленій з фаоліту, висотою 6,4 м та діаметром 0,45 м, відбувається концентрування до 27% або 31%-го розчину. Така колона має потужність 30 т/добу.

Гідроген хлорид можуть також переводити в рідкий стан. Для цього газ надходить в холодильник, де конденсуються пари хлоридної кислоти. Газ підсушують в башті, що зрошується концентрованою сульфатною кислотою. Отриманий газоподібний HCl , стискується до $100 \cdot 10^5 Pa$, з одночасним охолодженням водою, в результаті чого рідкий гідроген хлорид розливають в сталеві балони.

Хлоридна кислота виробляється з концентрацією 27,5 і 31%. Зберігають хлоридну кислоту в сталевих цистернах ємністю до 50 м³, або баках до 100 м³, футерованих поверх гумової прокладки, кислотостійкою плиткою. Перевозять кислоту в гумованих цистернах, контейнерах, бочках або скляних бутлях.

§ 8.6. Виробництво хлорного вапна

Хлорне вапно – це білий сухий порошок із запахом хлору. Воно містить нейтральний $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, основний $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 і вільне вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Відбілюючі і дезінфікуючі властивості хлорного вапна визначають кількістю активного хлору, який виділяється при обробці хлоридною кислотою



У хлорному вапні міститься 32-35% активного хлору.

Сировиною для виробництва хлорного вапна є газоподібний хлор та гашене вапно, у вигляді чистого сухого порошку, з вологістю 1-2%. Реакція відбувається з виділенням великої кількості тепла (на 1 кг прореагованого хлору 1046 кДж). Взаємодія йде лише між вологими компонентами та здійснюється в *багатополічних камерах* або в *похилих обертових барабанах*. В полічних апаратах гашене вапно подається зверху назустріч хлору. Для підтримання температури на полицках не більше 35-40°C, використовують сталеві змієвики, які охолоджуються водою або розсолем. Коефіцієнти використання становлять 0,5 т СаО і 0,36-0,38 т хлору на тонну хлорного вапна.

Краще виготовляти кальцій гіпохлорит ($3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$), який є стійкий на повітрі та містить більше активного хлору (50-60%). Отримують $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ при взаємодії хлору з вапняним молоком концентрацією 410 г/л, в результаті якої, малорозчинний гіпохлорит випадає в осад та фільтрується.

Контрольні питання та завдання

1. Які види соди ви знаєте? В чому між ними різниця?
2. Яким способом можна одержати хлор? Чому тільки таким?
3. Якими способами добувають натрій гідроксид? Яки з них є більш безпечний?
4. Чому під час отримання гідроген хлориду не відбувається вибухання суміші? Яким чином забезпечується стабільність взаємодії?

Розв'яжіть задачі:

1. Визначте масу 40% водного розчину лугу, який можна одержати з 1 кг натрій хлориду, що містить 5% домішок?

2. Яка сіль утворюється в результаті пропускання карбон (IV) оксиду масою 88 г крізь розчин масою 1 кг з масовою часткою натрій гідроксиду 20%? Знайдіть масу цієї солі.
3. Обчисліть масу карбон (IV) оксиду, який можна добути в результаті взаємодії кальцій карбонату масою 70 кг з хлоридною кислотою масою 600 кг, у якій масова частка гідроген хлориду складає 10%.
4. Яка сіль утвориться в результаті пропускання 2,24 л вуглекислого газу (н.у.) крізь 25 г розчину з масовою часткою натрій гідроксиду 16%?
5. Визначте масу хлорного вапна, який можна одержати з 1 т хлору, якщо втрати при виробництві становлять 10%

Розділ 9. Металургія

Металургія вивчає хіміко-технологічні процеси виробництва і гарячої обробки металів і сплавів, до якої належать процеси *лиття, прокат, кування, штампування, волочіння і термічна обробка*.

В розвиток металургії зробили значний внесок М.В. Ломоносов, який заклав основи металургійного виробництва, В.В. Петров, що створив основи електрометалургії, Б.С. Якобі – першим застосував електроліз для осадження металів з розчинів, П.П. Аносов, який створив основи вчення про сталь, М.М. Бекетов – заклав основи металотермії.

Історія розвитку металургії починається з глибокої давнини, оскільки були відомі та оброблялись в стародавні часи залізо, мідь, золото, срібло, ртуть, олово та свинець. Виділяються віки за використанням даних металів: мідний вік, бронзовий вік – використання сплаву міді з оловом, залізний вік тощо.

До XVIII ст. було відомо невелика кількість металів: залізо, мідь, золото, срібло, платина, ртуть, олово та свинець, цинк, стибій, вісмут. А Ni, Co, Mg, Al, Cr, Mn почали добувати лише наприкінці XIX – початку XX ст. На даний час використовують і виробляють всі метали періодичної системи.

Умовно метали поділяють на чорні (Fe, Mn та сплави на їх основі) та кольорові – всі інші.

Метали за властивостями поділяють на *важкі* – Cu, Pb, Sn, Zn, які мають густину більше 5 г/см³; *легкі* – Al, Mg, Ba, Be, Ca, K, Na, Li, густина яких менше 5 г/см³; *дорогоцінні (благородні)* – Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh, Au, Ag; *рідкісні* – Ta, Nb, Zr, Hf, W, Mo, V, Li, Rb, Cs; *розсіяні* – Ge, Ga, In, Te, Re; *рідкоземельні* – Sc, Y, La і лантаноїди; *радіоактивні* – Po, Ra, Ac, Pa, Th, U; *зауранові метали*.

У твердому стані за нормальних умов всі метали (крім ртуті) кристалічні речовини, які утворюють кристалічну ґратку та металічний зв'язок між атомами. Майже всі метали мають три типи кристалічних ґраток:

Кубічну об'ємноцентровану – α -Fe, Cr, V, Mo, W, K, Na, з координаційним числом 8;

Кубічну гранецентровану – γ -Fe, Ni, Al, Co, Cu, Ca, з координаційним числом 12;

Гексагональну – Mg, Zn, Cd, Ti, з координаційним числом 12.

Важливою особливістю металів є здатність до алотропних перетворень залежно від умов кристалізації і охолодження в твердому стані – так зване, явище *поліморфізму*. На якому ґрунтується обробка металів. Основними *фізичними властивостями* металів є: твердий агрегатний стан, металічний блиск, електро- та теплопровідність, ковкість, пластичність.

Метали утворюють *сплави* – це тверді розчини, що утворюються при кристалізації розплавів, спіканні та дії іншими способами. Хімічно стійкі сплави повинні мати однорідну структуру, яка залежить від кристалічної ґратки компонентів та радіусу атомів. На даний час найбільше значення мають сплави заліза.

§ 9.1. Способи відновлення металів

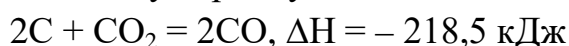
Метали добувають з руд. *Руда* – корисні копалини, в яких метали містяться в кількостях, що роблять їх вилучення в сучасних умовах економічно вигідними. Руда – сукупність мінералів, з яких один є цінним для даного процесу, а інші – *пуста порода*. Руди, з яких вилучається кілька металів називають *поліметалічними* (руди кольорових металів). Руди бувають самородні, сульфідні, оксидні та ін. Руди вважають *кислими*, якщо пуста порода складається переважно з кремнезему, *основними* – коли пуста порода складається переважно з кальцій, магній та ферум (II) оксидів, і *середніми* – коли співвідношення цих пустих порід приблизно однакове.

Металургійні процеси поділяють на *первинні* – виплавка металу з руди, та *вторинні* – переробка продуктів первинних процесів (виплавка сталі з чавуну, переробка чорної міді на рафіновану та ін.). Під час добування металів спочатку відділяють пусту породу від мінералу, а потім видобувають метал із сполук. Металургійні процеси в залежності від умов добування металів бувають: *пірометалургійні* – пов'язані із використанням високої температури; *гідрометалургійні* – добування металів з водних розчинів; *електрометалургійні (електрохімічні)* – пов'язані із використанням електричної енергії. Часто ці методи комбінують. В металургії кольорових металів часто користуються сублимацією металів або їх сполук для відокремлення основного компоненту від домішок.

Сульфідні руди спочатку піддають випалюванню до оксидів або сульфатів, а також, складних сполук сульфатів, силікатів та оксидів металів. Утворенню сульфатів сприяє низька температура випалювання, а при вищих температурах, утворюються переважно оксиди.

Оксиди металів відновлюють дією карбону, СО, водню або іншими металами.

Карбон починає взаємодіяти з оксидами металів за температури більше 1000°C. За нижчих температур відновлення здійснюється карбон (II) оксидом, який утворюється при надлишку карбону в шихті:



Під час відновлення карбоном можуть утворюватись карбіди металів. Тому практично відбувається відновлення оксидів дією СО, при високих

температурах, коли рівновага процесу зміщена в бік утворення металу і вуглекислого газу.

Останнім часом поширене добування металів за допомогою металів Al, Mg, Ca, Na та неметалів Si і H₂. Відновна здатність цих елементів визначається хімічною спорідненістю з киснем. В залежності від температури процесу метали добувають в рідкому або порошкоподібному стані. При алюмотермії температура досягає 3000°C. Металотермію часто проводять під вакуумом, при чому відбувається сублімація отриманого металу. Для добування металів високої чистоти відновлення здійснюють воднем в атмосфері водню, потік якого виносить воду, яка утворилась.

Багато металів добувають з галогенідів, оскільки розчинні в металах гази погіршують технічні властивості металів. Відновлення Ti, V, Zr, Nb, Ta здійснюють з галогенідів, наприклад титан з TiCl₄ – дією магнію. Часто використовують *транспортні реакції* під вакуумом з галогенідів. Галогени реагують із забрудненим металом або сплавом, перетворюючи метал у газоподібні галогеніди, які за високих температур розкладаються на розжареному дроті, на якому залишається чистий метал. Найчастіше використовують йодиди металів, наприклад для Zr.

Електролізом водних розчинів солей металів можна отримати не лише метал, а й нанести покриття одного металу на інший – *гальваностегія*. При електролізі добувають не компактний метал, тому його часто переплавляють. Метали можуть спливати на поверхню електроліту (Na, K, Mg) або збиратись на дні електролізера (Al), залежно від густини металу та електроліту.

Під час виробництва тугоплавких металів, таких як вольфрам, молібден, титан, цирконій, використовують метод *порошкової металургії*, який полягає в тому, що під час відновлення оксидів металів отримують порошкоподібний метал, який пресують і спікають в електричних печах. Процес спікання пресованих порошків відбувається за температури приблизно на 33% нижчої за температури плавлення металу і перехід в рідкий агрегатний стан здійснюється швидше.

§ 9.2. Металургія чорних металів

Чорна металургія України є важливою галуззю важкої промисловості, однією з основних частин фундаменту всього народного господарства країни. Чорні метали – це основний конструкційний матеріал для виготовлення засобів та знарядь виробництва, від кількості та якості якого в значній мірі залежать рівень розвитку виробничих сил країни, темпи і масштаби технічного прогресу.

Чорна металургія впливає на розвиток усіх галузей виробництв, як найголовніший споживач палива, електроенергії та води. Процеси чорної

металургії передбачають видобуток, збагачення та агломерація залізних, марганцевих і хромітових руд, виробництво чавуну, сталі, прокату, труб, випуску концентратів залізної та марганцевої руд, електроферосплавів, *окатишів*, флюсових вапняків, вогнетривів, коксу як основного виду палива, феросплавів, вторинну переробку чорних металів та ін.

Чорна металургія, з повним технічним циклом виробництва, є важливим районотворчим чинником, так як її супроводжують ряд галузей промисловості, що використовують відходи, які утворюються в процесі виробництва металів. Найтипівішими з них є теплова електроенергетика і металомістке машинобудування. Потреба раціонального використання праці жінок в металургійних районах зумовлює розвиток легкої і харчової промисловості. Крім того, розвиток чорної металургії зумовлює і стимулює зростання виробництва в ряді галузей промисловості, особливо в залізорудній і кам'яновугільній, у видобутку мінеральної сировини.

Значення чорної металургії для економіки України важко недооцінити. Це пояснюється тим, що чорна металургія не тільки впливає на розвиток усіх без виключення галузей України і є базою їх формування, але й являється важливою експортоутворюючою галуззю, і значною мірою визначає експортний потенціал нашої країни (на продукцію чорної металургії припадає більше 40% експорту України).

Україна має досить сприятливі природні передумови для виплавки чорних металів. Так, наприклад, загальні запаси залізних руд України становлять 27,4 млрд. *t*, що становить 22% розвіданих запасів у країнах СНД (світовий запас залізних руд становить 160 млрд. *t*). Вони представлені головним чином докембрійськими залізистими кварцитами, де містяться магнетит, гематит та інші мінерали, які, власне, становлять сировину для чорної металургії України, та бурими залізняками осадового походження. За вмістом чистого металу розрізняють багаті (більше 60% заліза) та бідні (35-40% заліза) залізні руди.

Основна маса залізних руд у нашій країні зосереджена у 48 родовищах, сконцентрованих у Криворізько-Кременчузькому і Білозерсько-Кінському басейні на сході Криму та у Приазовському залізорудному басейні (Гуляйпільське, Базавлуцьке та інші родовища). Крім того, високоякісні залізні руди відкриті у чисельних окремих родовищах: Вовчанському (північ Харківської області), Матуському (Донецька область) та інших. Виявлені родовища залізної руди у Закарпатті та у верхів'ї річки Прут. Сьогодні ці руди не становлять господарського інтересу через низький вміст заліза (від 4 до 16%) та незначні запаси окремих родовищ.

Криворізько-Кременчуцький залізорудний басейн. Це є єдиний рудоносний масив, що вузькою (2-7 км) меридіанальною смугою простягнувся більш як на

100 км. Площа басейну становить 300 км², загальні запаси – 27,1 млрд. *t* (83% загальнодержавних), а промислові запаси – 24 млрд. *t*. Тут є всього 26 родовищ. Багаті руди добуваються шахтним методом, а бідні руди – відкритим способом. Зокрема, 75% залізної руди Кривбасу видобувається відкритим способом. Крім багатих залізних руд із вмістом заліза 50-67%, тут освоюються великі запаси порівняно бідних руд і залізистих кварцитів із вмістом заліза 28-35%. Їх збагачують на Південному Криворізькому, Центральному, Північному, Інгулецькому гірничо-збагачувальних комбінатах. Збагачена залізна руда перетворюється на концентрат із вмістом заліза близько 62% і надходить на агломераційні фабрики, а з них у домни.

Білозерсько-Кінський залізорудний басейн, що майже паралельно субмередіальною смугою простягнувся на 45 км. Загальні запаси – 1,4-1,7 млрд. *t*, промислові запаси – 0,7 млрд. *t*. Тут 60% багатих руд. Відкритий басейн та розробляється з 1955 р.

Керченський залізорудний басейн посідає особливе місце серед основних залізорудних осередків України (його запаси становлять 1,4 млрд. *t* руди). Тут концентруються переважно так звані коричневі руди осадового походження. Вони мають порівняно невисокий вміст чистого металу (30-40%), до того ж забруднені значним вмістом фосфору (до 1%) та арсену. На Керченський залізорудний басейн припадає 4,2% загального видобутку руди України. Основні споживачі керченських залізних руд – металургійні заводи Маріуполя.

Загальні запаси *марганцевих* руд складають 3,5 млрд. *t*, з них 2,5 млрд. *t* – промислові. За їх запасами Україна посідає 2 місце в світі, після ПАР, забезпечуючи 32% світового виробництва марганцевих сплавів. Особливе значення мають саме осадові марганцеві руди, що формувалися завдяки хімічним процесам. Щорічний видобуток марганцевих руд – 16-17 млн. *t* (85-98% припадає на легкозбагачувальні оксидні руди).

Марганцеворудною базою чорної металургії України є Придніпровський марганцеворудний басейн. Він склався з 3 великих районів: Нікопольського, Інгулецько-Дніпровського та Великотокмацького (зосереджує основні промислові запаси України – 1,4 млрд. *t*). Марганцеві руди залягають горизонтальними пластами на глибинах від 15 до 170 м, що дозволяє вести розробку як відкритим (2/5), так і шахтним способами, і містять 27-33% чистого металу. На збагачувальних комбінатах вміст марганцю в руді доводять майже до 50-60%.

У Токмацькому районі Запорізької області освоюються родовища марганцевої руди та споруджений, найбільший в Україні, Таврійський гірничо-збагачувальний комбінат. Перспективним є й Інгулецьке родовище на Дніпрі, загальні запаси якого становлять 500-600 млн. *t* з вмістом марганцю 8-33%.

Україна, на жаль, має незначні запаси хромітових руд, які не мають по суті промислового значення та імпортуються із Китаю і Казахстану.

На Донбасі є досить значні запаси коксового вугілля. Завдяки цьому у металургійних центрах Донбасу й Придніпров'я, де розміщені великі коксохімічні комбінати (Макіївка, Маріуполь, Горлівка, Кадіївка, Кам'янське, Запоріжжя, Кривий Ріг, Дніпро), виробляється кокс, який використовується як технічне паливо для виплавляння чавуну, і коксовий газ, що є висококалорійним паливом для металургійних процесів. Понад половину коксу дають коксокомбінати Донбасу, де зосереджено 13 з 18 коксохімічних комбінатів, оскільки розміщення коксохімічних комбінатів здебільшого прив'язане до коксового вугілля.

Флюси і вогнетривкі глини також є складовою частиною металургійного галузевого комплексу. Вогнетривкі глини видобувають у Новоросійському і Веселинівському родовищах (Донецька обл.), високоякісні флюсові вапняки, формувальний пісок і доломіти – у Донецькій (Докучаєвську, Горлівці, Первомайську), Дніпровській областях і автономній республіці Крим. Вогнетривкі матеріали є основою виробництва вогнетривкої цегли, будівництва *домн*. Флюси використовуються для виплавляння металу і вилучення шкідливих сполук з залізної руди. Щорічні потреби чорної металургії України у флюсах і вогнетривких глинах становлять кілька мільйонів тонн. Потужні заводи вогнетривких глин розміщені на Донбасі і Придніпров'ї.

Чорна металургія в Україні почала розвиватись досить давно. Перші спроби започаткувати цю галузь були зроблені ще за часів Київської Русі, але на сучасному рівні вона почала розвиватись лише з кінця ХІХ ст. З появою перших залізниць (1870 р.) починають відкриватися перші родовища руд чорних металів та вугілля. Залізниці дали змогу переправляти сировину до моря на експорт та пов'язали родовища між собою. Цим самим вони дали могутній поштовх для розвитку металургійної промисловості. Крім того вони самі були великим споживачем металу. З того часу Україна стала вугільною і металургійною базою, а Донбас і Кривий Ріг з прилеглим до нього районом Дніпром – центром зосередження важкої промисловості України. На основі виробництва власного металу в нашій країні починають розвиватись й інші галузі промисловості (виробництво сільськогосподарських знарядь і машин, транспортне, легке машинобудування, пов'язане з виробництвом устаткування і ремонтними підприємствами цукрової і спиртової промисловості).

Перший металургійний завод на коксі почав працювати у 1872 р. в Юзівці (зараз – Донецьк). А вже у 1913 р. в Україні діяв 121 металургійний завод. На основі величезних запасів залізної та марганцевої руд, а також коксівного вугілля.

Властивості заліза. Чисте залізо через фізичні властивості практичного використання майже не має, але наявність в ньому домішок карбону впливає на його основні властивості. Залізо може існувати в α -формі з кубічною об'ємноцентрованою кристалічною ґраткою за температури нижче 910°C , має магнітні властивості і майже не розчиняє карбон. Розчин карбону у такому залізі називається *феритом*.

При температурі 910°C відбувається перетворення в γ -залізо з кубічною гранецентрованою ґраткою, яке розчиняє більше карбону, і такі розчини називають *аустенітом*. За температури 1401°C відбувається перетворення у δ -залізо, яке має кубічну об'ємноцентровану ґратку, і зберігається до температури плавлення 1539°C . Сполука заліза з карбоном Fe_3C (ферум карбід) називається *цементит*.

На рисунку 50 представлена діаграма стану залізо-цементит. До 2% карбону містить взаємно розчинні у рідкому і твердому стані компоненти, і їм відповідає склад *сталей*. При вмісті карбону 2-6,76% міститься два компоненти, які розчинні в рідкому, але не розчинні в твердому стані – це є *чавуни*. При вмісті карбону 4,3% в розчині є евтектикою, з температурою твердіння 1130°C – *ледебурит*. Точка О, при вмісті 0,83% карбону і температурою 723°C – евтектоїдна, оскільки сплав утворюється з твердого розчину аустеніту, при зміні модифікації $\gamma\text{-Fe}$ на $\alpha\text{-Fe}$, ця суміш зерен називається *перлітом*. Тому при охолодженні нижче 723°C аустеніт розкладається на перліт. Якщо у чавуні значна частина карбону зв'язана у вигляді карбїду, то такий чавун називається білим (утворюється при швидкому охолодженні). При поступовому охолодженні частина ферум карбїду розкладається з виділенням вільного карбону і утворюється сірий чавун. Якщо сталь різко охолодити, то утворюється токтоголчаста структура – *мартенсит* (колоїдний розчин ферум карбїду в $\gamma\text{-Fe}$).

§ 9.3. Підготовка сировина для виробництва чавуну

Для виробництва чавуну використовують залізну руду, горючі матеріали і флюси. Залізо вважається досить поширеним у природі елементом. Його вміст у літосфері становить 4,2%. Воно входить до складу майже всіх гірських порід, але далеко не всі породи придатні для добування заліза. Найважливішими мінералами заліза є:

Гематит (Fe_2O_3) – безводний ферум (III) оксид, що містить 50-70% заліза. Утворена гематитом руда називається *червоним залізняком*. Це найбільш поширений тип залізних руд, та містить найбільшу кількість домішок сірки та фосфору, але легко відновлюється до заліза. Основне родовище гематитових руд – Криворізьке, запаси якого досягають 18 млрд. т.

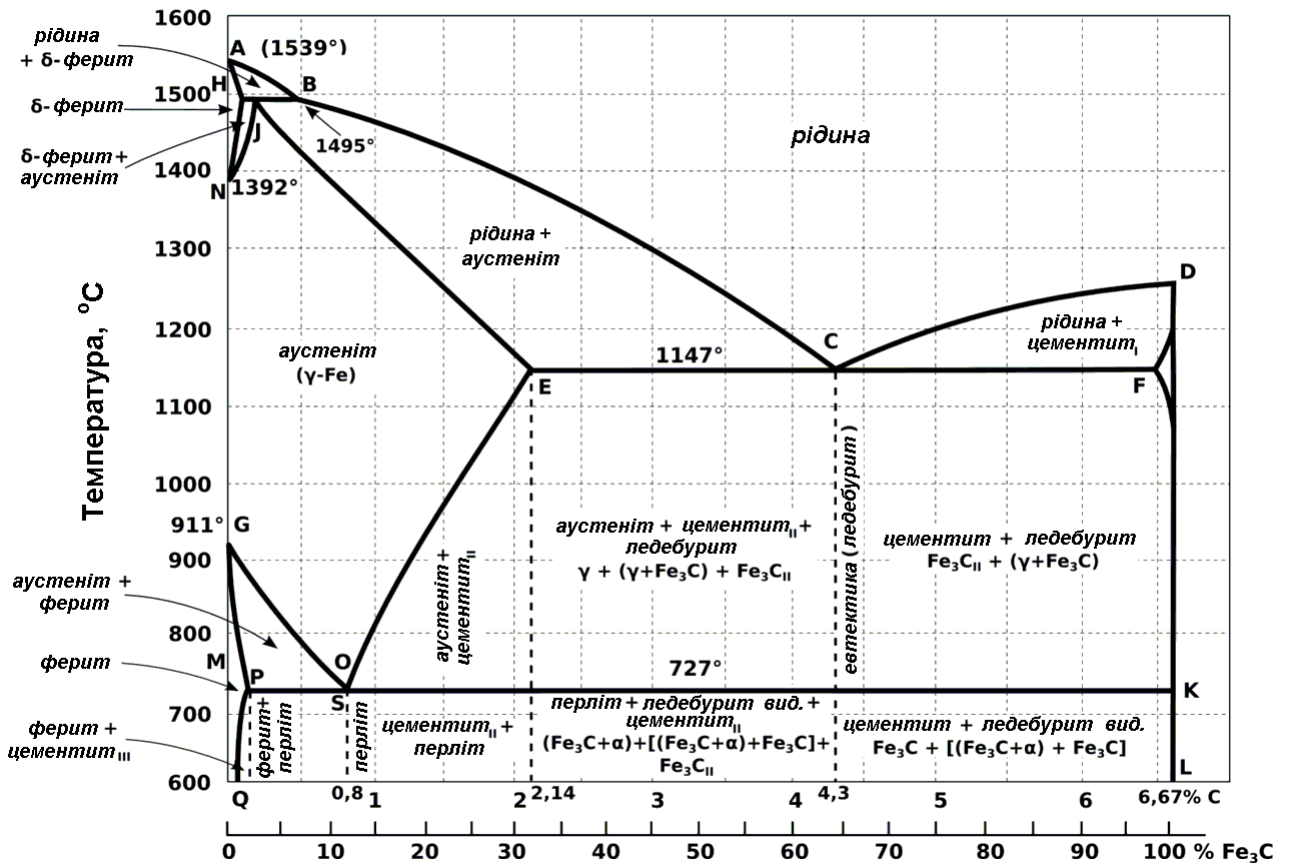


Рис. 50. Діаграма стану Fe – Fe₃C

Магнетит (Fe₃O₄) – магнітний ферум оксид, містить до 50-72,4% заліза. Відрізняється від інших промислових руд магнітними властивостями, які втрачаються при нагріванні вище 570°C. Утворені магнетитом руди називаються *магнітними залізняками*. Магнетит менш поширений, ніж гематит, важче відновлюється, часто містить найменшу кількість домішок сірки. Величезні поклади магнітних залізняків є на Уралі, в Сибірі, біля Курська.

Водні ферум оксиди (Fe₂O₃·nH₂O) залежно від величини *n* утворюють різні гідроксиди, а всі їхні руди називаються *бурими залізняками*. Якщо *n* = 0,1, то гідроксид називають *гідрогематитом*, при *n* = 1 – *гетитом*, а якщо *n* = 1,5 – *лимонітом*. Найбільш поширені бурі залізняки на основі лимоніту (2Fe₂O₃·3H₂O), їх ще називають лимонітовими. Бурі залізняки характеризуються меншим вмістом заліза (25-53%), пухкістю, наявністю марганцю, фосфору, сірки, арсену, мають велику пористість і добре відновлюються. Великі поклади бурих залізняків розміщені на півдні Уралу, біля Керчі, Тули, Липецька.

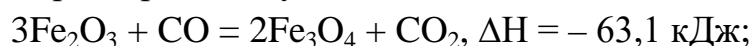
Сидерит (FeCO₃) – ферум (II) карбонат, містить 30-42,8% заліза. Руда називається *шпатовим залізняком*. Запаси сидериту невеликі і в основному вони є на Уралі. Ці руди не мають великого практичного значення, хоча в них

майже немає домішок сірки і фосфору. Для сидеритів характерні домішки мангану 1-10%.

Ільменіт (FeTiO_3) – ферум (II) титанат, містить 36,8% Fe і 31,8% Ti. Зустрічається завжди разом з магнетитом у вигляді $\text{FeTiO}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$. Руди мають назву *титаномагнетитів*, важко відновлюються, мають магнітні властивості, добре збагачуються і часто містять ванадій.

В залізних рудах завжди зустрічаються різні домішки, які поділяються на корисні та шкідливі. До *корисних* домішок належать: **Mn, Cr, Ni, V, W, Mo** та ін., а до *шкідливих* – **S, P, Ar, Zn, та Pb**.

Підготовка руди до переробки складається з подрібнення, грохочення, сортування, усереднення, збагачення та спікання (*агломерація*). Руду спочатку подрібнюють на щоківних і конусних дробарках на шматки розмірами 30-100 мм, а для отримання дрібніших фракцій застосовують валкові дробарки. Після грохочення руду сортують по класах. Шляхом мокрогрого збагачення від руди відмивають глину і пісок. Магнетитові руди піддають електромагнітному збагаченню. Бурі залізняка піддають відновлюваному випалюванню при 600°C в потоці доменного газу. У процесі агломерації, внаслідок реакцій відновлення і дисоціації, Fe_2O_3 перетворюється у Fe_3O_4 :



Агломерація – процес спікання концентрату руди, рудної крихти і пилу в крупні пористі шматки, що придатні для доменного виробництва. Перед агломерацією руди одночасно відбувається її офлюсовування шляхом додавання флюсів (3-6%) та також коксового дріб'язку (5-8%). Отриману суміш завантажують шаром 200-350 мм в агломераційну машину для спікання. Машина для спікання є стрічкою, з щільно розташованими одна біля одної прямокутних чавунних палет. При русі палети, пальники, що працюють на газоподібному або рідкому паливі, нагрівають верхній шар шихти до $750-850^\circ\text{C}$. Горіння шихти поширюється на весь шар суміші і температура досягає $1300-1600^\circ\text{C}$. Швидкість руху стрічки становить 0,5-2,0 м/хв, а потужність машин досягає 2500 т агломерату на добу. Офлюсований агломерат значно підвищує продуктивність домни і спрощує ведення доменного процесу. *Домна* – це піч для виплавляння чавуну.

Шихта, що використовується для виготовлення чавуну крім залізної руди містить *флюси* – породи осадового походження, такі як доломіт, вапняк, крейда, магнезит, мармур та інші породи, що містять кальцій карбонат. В якості палива та відновника в шихту додають *металургійний кокс*, що містить 80-86% карбону, 2-7% H_2O , 1,2-1,7% S та до 15% золи. Розміри шматків матеріалу, що

завантажується в домну, мають відповідні розміри: руди – 40-100 мм, коксу – 40-80 мм і вапняку-30-80 мм.

При виплавленні невеликих кількостей високоякісного чавуну, в якості відновника використовують деревне вугілля, оскільки в ньому немає домішок сірки і фосфору. Для видалення пустої породи (піску або глини) до шихти додають флюси. При взаємодії флюсів з пустою породою і золою коксу утворюються легкоплавкі *шлаки*, які складаються в основному з кальцій і магній силікатів та алюмінатів. Останнім часом шлаки використовують як будівельний матеріал. Основна маса чавуну (більш 80%) використовується для виплавки сталі.

§ 9.4. Процес доменної плавки

Комплекс процесів, які відбуваються в доменній печі під час її роботи, називається *доменним процесом*. Він складається з механічних, газодинамічних, хімічних, теплофізичних, фізико-хімічних і фізичних процесів, які проходять послідовно або одночасно у різних зонах печі при відповідних температурах і складі газової фази. Шлях від *колошника* до *горна* печі шихта проходить за 5-8 год, а гази протитоком – за 2-10 с. Під час руху матеріалу зверху вниз, він зустрічає нагріті потоки газів, що мають більшу відновну здатність, завдяки чому встигають пройти всі фізико-хімічні перетворення при виробництві чавуну і шлаку. Відновлення заліза є основним процесом доменної плавки, оскільки у чавуні міститься 93-95% заліза. Ферум оксиди відновлюються карбоном, СО і частково воднем. В доменній печі залізо відновлюється з трьох форм оксидів: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 і FeO .

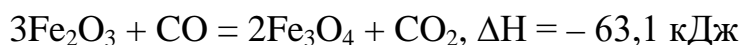
Нагріте повітря надходить в піч через *фурми*, розміщені у фурменній зоні горна. В цій зоні створюється окислювальна атмосфера, де карбон коксу згоряє. Спочатку утворюється CO_2 :



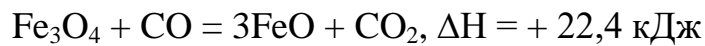
а далі CO_2 відновлюється надлишком розжареного коксу до СО;



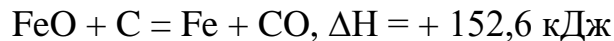
Карбон (II) оксид є основним відновником у доменному процесі. Завдяки міцності ферум оксидів реакція відновлення відбувається ступінчасто. При температурі 200-500°C Fe_2O_3 відновлюється до Fe_3O_4 , при 600°C Fe_3O_4 відновлюється до FeO , вище 700°C FeO відновлюється до вільного заліза, яке утворюється в твердому стані (так зване *губчасте залізо*):



Ця реакція відбувається найлегше у верхній частині печі. При більшій концентрації СО в нижній частині *шахти* і *розпарі*, реакція відновлення відбувається далі:



Для відновлення заліза з FeO потрібно створити більш концентроване відновлюване середовище і вищу температуру, тому що рівновага настає при 1175°C, коли в газовій суміші буде не менше 75% CO і 24,5% CO₂. Такі умови створюються в розпарі і *горні* доменної печі, де температура досягає 1800-1900°C, і коли в газовій фазі CO міститься більше, ніж це відповідає рівноважному стану. Відновлення FeO відбувається чадним газом і карбоном коксу:



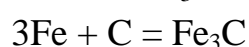
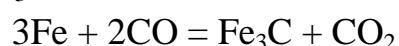
Пряме відновлення ферум оксидів карбоном може відбуватися лише при температурах понад 1000°C в зоні розпару і *заплічників* доменної печі. Відновлення заліза з руди закінчується при температурі 1000-1100°C. При цій температурі частково відновлюються й інші елементи із сполук, що входять до складу руди як домішки:



Значна частина Mn не відновлюється і переходить у шлак. Відновлені метали і кремній переходять в чавун. З алюміній, кальцій та магній оксидів, а також, з частини кремнезему і манган оксидів утворюється шлак. Сірка розподіляється між чавуном і шлаком. Вона тим більше переходить у шлак, чим більше буде у складі шлаку CaO:



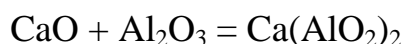
При цьому утворюється CaS, який добре розчиняється в шлаці і не розчиняється в металі. Підвищена основність шлаку потрібна для видалення також і фосфору з металу. Присутні *Ni* і *Cu* повністю відновлюються і переходять в чавун. Для відновлення *Cr*, *Ti* і *V* потрібна дуже висока температура, тому вони (особливо ванадій) переходять у шлак. Відновлене у процесі плавки, залізо частково взаємодіє з карбоном та чадним газом, утворюючи ферум карбід Fe₃C:



Навуглецеване до 1,8-2,0% C залізо має низьку (1150-1200°C) температуру плавлення і, розплавляючись, стікає краплями в *горно* доменної печі. Контактуючи з шматками розжареного коксу, воно додатково насичується

вуглецем, розчиняє в собі Fe_3C , карбон і всі інші відновлені прості речовини, утворюючи складний сплав – *чавун*. З підвищенням температури і збільшенням часу перебування чавуну в горні кількість карбону в ньому збільшується до 4,5%.

Пуста порода, що міститься в залізній руді, видаляється у вигляді шлаку. Вапняк, що додається до шихти як флюс, при 800-1000°C розкладається на кальцій оксид і карбон діоксид. CaO , що утворюється при термічному розкладі вапняків, як оксид з основними властивостями, взаємодіє з SiO_2 і амфотерним алюміній оксидом (що міститься в глині) з утворенням відносно легкоплавких кальцій силікату і кальцій алюмінату:



Шлак плавиться близько 1100°C і стікає в горно. Оскільки шлак легший від чавуну (густина шлаку 2,5 г/см³, а чавуну – 7,5 г/см³), він збирається над розплавленим чавуном і захищає його від окиснення. Розплавлений шлак, як і чавун, періодично випускають з домни через *льотки*. Доменний шлак використовують для виробництва будівельних матеріалів.

Для одержання 1 т чавуну витрачають 1,8 т руди, 0,7-0,8 т коксу, 0,25-0,40 т флюсу.

Чавун виплавляють у доменній установці, яка складається з доменної печі, похилого скіпового підйомника, для подачі шихти в піч, повітронагрівачів і ливарного двору, де розливається чавун, шлак і ведеться підготовка шихти.

Доменна піч (домна) являє собою вертикальну плавильну піч шахтного типу з корисним об'ємом печі 3000-5000 м³ і продуктивністю більше 5000 т чавуну на добу. Корисна висота таких печей досягає 30-35 м, а діаметр 12-16 м. Вона (рис. 51) зовні обшита сталевим кожухом, а всередині футерована вогнетривкою (шамотною) цеглою, і товщина стінок досягає 1,5 м. При цьому розрізняють зони печі колошник, шахту, розпар, заплічки і горно. Колошник обладнаний литими сталевими сегментами, що захищають вогнетривку футеровку від руйнування при ударах шихти, яка завантажується в піч. У верхній частині печі є завантажувальний пристрій, що складається з прийомної лійки, малого конуса, розподільного пристрою і великого конуса з лійкою. Сирі матеріали (шихта) подаються в колошник похилим підйомником кожні 5-10 хвилин двома *скіпами*, один з яких піднімається, а інший опускається. Зі скіпа матеріали спочатку попадають на малий конус, що набирає певну масу сировини. Для забезпечення більш рівномірного завантаження шихти у великий конус, малий конус повертається навколо осі штанги на кут 60° після кожної подачі матеріалу. Малий і великий конуси опускаються не одночасно, щоб запобігти викиду доменних газів з печі в атмосферу У великий конус через

малий конус засипають кілька скіпів шихтових матеріалів, що утворюють так звану *колошу*. У процесі опускання великого конуса колоша падає в піч. Рудну частину шихти з флюсами і кокс завантажують роздільно, тому в печі утвориться два шари – коксу і рудної частини.

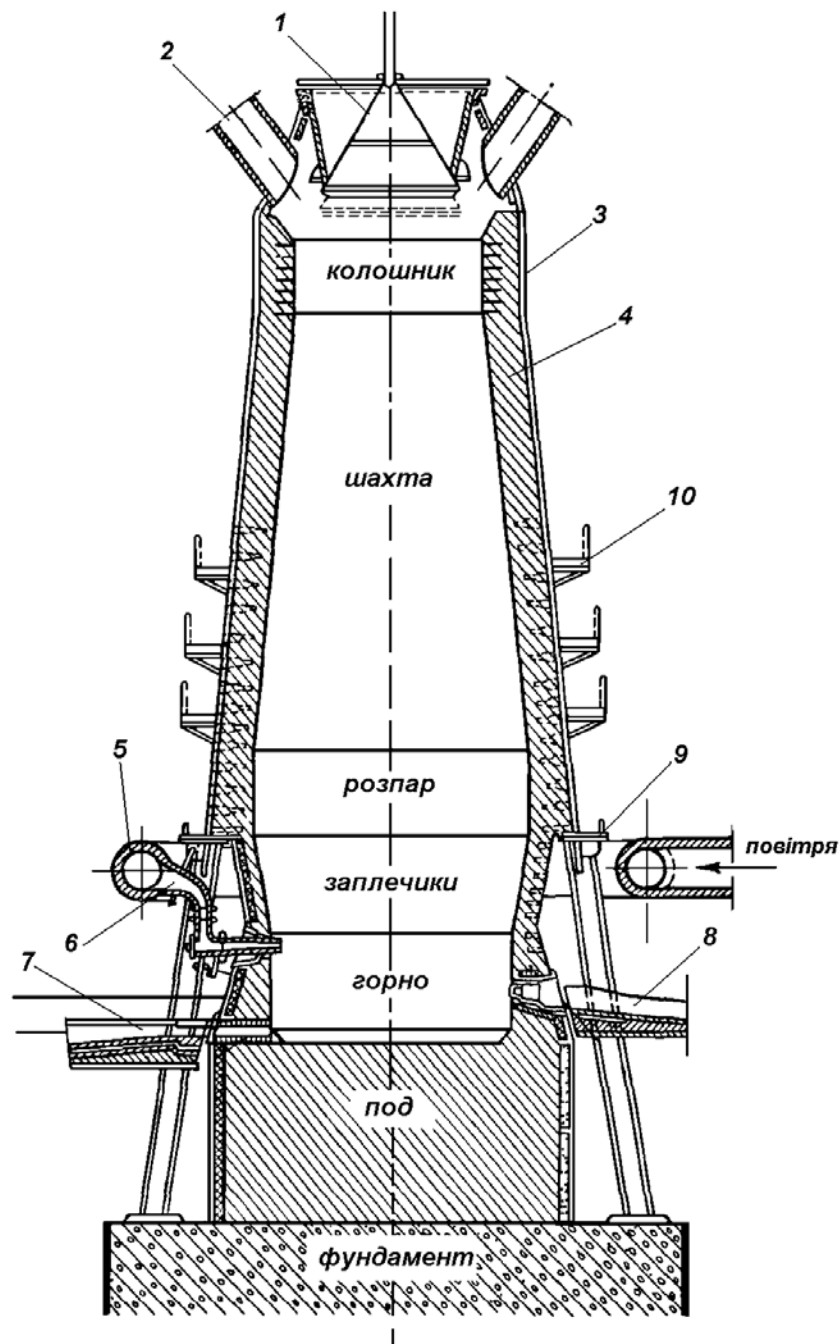


Рис. 51. Доменна піч: 1 – засипний апарат, 2 – газовідводи, 3 – сталевий кожух, 4 – футеровка, 5 – кільцевий повітряпровід, 6 – фурменний рукав, 7 – льотка для зливу чавуну, 8 – льотка для зливу шлаку, 9 – холодильник, 10 – кільцевий майданчик.

У нижній частині печі знаходяться фурменні пристрої (*фурми*), кількість яких коливається від 24 до 40 в залежності від об'єму печі. Через фурми вдувають у піч нагріте повітря або повітря, збагачене киснем, а також, іноді,

газоподібне, рідке або пилоподібне паливо, з метою економії коксу. Фурми виготовляють з міді, а також з алюмінію. Вони розташовані на однаковій відстані одна від одної, утворюючи *фурмений пояс*. Так як фурми працюють при високих температурах, то вони вставлені в амбразури, які безперервно охолоджуються водою. Чавун і шлак, які утворюються в процесі доменної плавки, періодично (6-24 разів за добу) окремо випускають з горна через отвори – *льотки* (10-18 шт), які пробивають перед випуском чавуну чи шлаку. Отвори льоток замурують вогнетривкою глиною за допомогою пневматичних або електричних машин з дистанційним керуванням. Нижче від фурм розташована *шлакова льотка*, а на рівні дна горна, що називається *подом* – *чавунна льотка*.

Відпрацьовані гази з печі, що нагріли повітрянагрівач, відводяться в димар. Температура в печі неоднакова, і зменшується від 2000-1800°C, в зоні фурм, до 150-200°C, в зоні колошника. Таким чином, піч працює за принципом протитоку, що, дозволяє більш повно використовувати тепло. При нормальній роботі доменної печі, у всіх її зонах встановлюється визначена температура.

Доменна піч після її пуску працює безперервно 5-6 років, а інколи, навіть, і до 10 років. Зупинка печі відбувається головним чином через вигорання вогнетривкої кладки. Потім її ремонтують і знову пускають у роботу. Операції з підготовки шихти, завантаженні її в домну, випуску чавуну і шлаку механізовані.

Перед початком роботи печі, кладку сушать, простір горна заповнюють дровами, фурми обкладають дерев'яними стійками, для захисту від ударів шихти, що падає. На дрова засипають кокс, заповнюють простір домни шихтою (шарами руди і коксу), потім починають кисневе дуття. В результаті контакту гарячого повітря з деревиною, самозаймаються дрова, а потім загорається і кокс. Протягом 3-4 діб досягається нормальна робоча температура, продуктивність печі та робочий режим.

Найважливішими техно-економічними показниками роботи доменної печі є:

Коефіцієнт використання корисного об'єму доменної печі (КВКО) – це відношення корисного об'єму печі V (m^3) до її середньодобової потужності P (t) виплавленого чавуну:

$$КВКО = \frac{V}{P}, [m^3/t]$$

Чим нижче КВКО, тим вище потужність печі. Для більшості доменних печей цей коефіцієнт становить 0,5-0,7, а для найбільш економічних – 0,45.

Питома витрата коксу (K) – це відношення витрат коксу за добу A (t) до кількості чавуну, що виплавлений за цей же час P (t):

$$K = \frac{A}{P}, [\text{т/т}]$$

Питома витрата коксу в доменних печах складає 0,5-0,7, а для передових економічних печей – 0,36-0,4. K – важливий показник, оскільки вартість коксу становить більше 50% вартості чавуну.

На 1 t чавуну утворюється 0,3-0,6 t шлаку та до 3000 m^3 доменного газу. Доменний газ, що виходить з печі, крім азоту, карбон діоксиду та інших газів, містить близько 30 об.% карбон монооксиду. Його спалюють у спеціальних печах – *кауперах* (повітронагрівачах), в яких нагрівається повітря, що вдувається у домну. Важливим фактором підвищення інтенсифікації роботи доменної печі є температура повітря, що подається в домну. Через високу ефективність нагріте дуття набуло дуже широкого застосування. У сучасних доменних печах повітря, потрібне для спалювання палива, перед подачею у піч, нагрівається у повітронагрівачах до 1100-1300°C. Доменні повітронагрівачі є апаратами регенеративного типу. *Повітронагрівач* (каупер) – це куполоподібний сталевий циліндр діаметром 6-10 м і висотою 45-52 м, футерований шамотною цеглою (рис. 52). Основний об'єм апарату заповнено цеглою, викладеною так, щоб утворювались вузькі вертикальні канали по всій його висоті. Внутрішній простір розділений на дві частини: камеру спалювання і камеру з насадкою з вогнетривкої цегли, у вигляді решітки з наскрізними каналами. Доменна піч, з корисним об'ємом 2000 m^3 має чотири повітронагрівачі з поверхнею нагріву 31 600 m^2 кожний. Для нагрівання повітря використовують доменний (колошниковий) газ. Доменний газ надходить із газопроводу і згоряє в камері, нагріваючи цегляну насадку до 1200-1400°C протягом 2-3 годин спалювання. Продукти згорання проходять через канали насадки згори донизу та виходять з каупера з температурою 150-200°C. Повітря, стикаючись з гарячою насадкою, нагрівається до 900-1350°C, а потім надходить у доменну піч. Для підтримання постійної температури в повітронагрівачах, використовують спалювання природного газу. При зниженні температури цегляної насадки нижче 900°C відбувається вимикання подачі повітря, що надходитиме в доменну піч, а подається суміш доменного, природного газу та повітря. В цей час повітря, що подається в домну під тиском $1,5-3,5 \cdot 10^5 \text{Па}$ надходить з іншого, нагрітого до робочої температури, каупера. Тому на обслуговування однієї домни, використовують не менше чотирьох повітронагрівачів, два з яких нагрівають повітря, що вдувається в домну, а в двох нагріваються насадки до робочої температури.

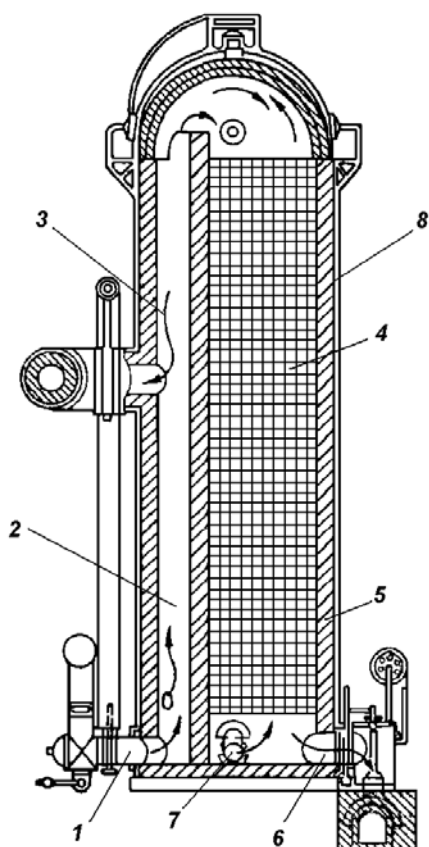


Рис. 52. Повітрянагрівач (каупер):

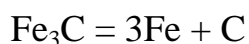
1 – пальник, 2 – камера згорання,
 3 – гаряче повітря, 4 – насадка,
 5 – футерування, 6 – димовий клапан,
 7 – повітропровід, 8 – сталевий кожух.

§ 9.5. Види і склад чавунів

В результаті доменного виробництва отримують чавуни, які поділяють на: *ливарні* – для виливання чавунних виробів; *переробні* – для виробництва сталі; *спеціальні* – які застосовують у машино- і апаратобудуванні як конструкційні матеріали.

Так званий білий чавун (*переробний*) на зломі має білий колір. У ньому карбон міститься частково в розчиненому стані, а частково у вигляді включень цементиту Fe_3C . Білий чавун дуже твердий і крихкий, через що механічній обробці він не піддається, а при ударі легко розбивається на шматки. Тому з білого чавуну ніякої продукції не виробляють, він переробляється на сталь і частково на сірий чавун. Переробний чавун містить до 1% марганцю, до 4,5% карбону, 0,6-0,8% кремнію, 0,3% фосфору та 0,07% сірки.

Сірий чавун (*ливарний*) має на зломі сірий колір, оскільки цементит частково розкладається:



і карбон виділяється у вигляді пластинок графіту, які пронизують собою весь об'єм металу і роблять його сірим. Сірий чавун одержують тривалим витриманням при температурі, близькій до температури плавлення білого чавуну, або при дуже повільному охолодженні розплавленого чавуну. Сірий чавун менш крихкий, ніж білий. Ливарний чавун має підвищений вміст

кремнію (2-4%) та біля 0,3% фосфору. Його виплавляють до 16% від загальної кількості. З сірого чавуну відливають різні деталі для машин, махові колеса, плити, станини для машин, каналізаційні труби тощо. Вироби з сірого чавуну механічній обробці не піддаються.

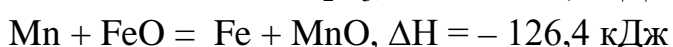
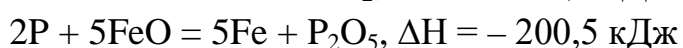
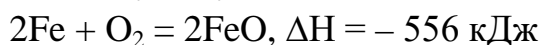
Спеціальні чавуни (близько 4% всіх чавунів) мають підвищений вміст окремих елементів: *Si*, *Mn*, *Ni*, *Cr* і *Cu*, які зумовлюють характерні властивості, необхідні при виготовленні з них сплавів кислото- і лужнотривких матеріалів, стійких проти тертя, змінних навантажень та ін.

На основі чавуну виготовляють велику кількість сплавів, які часто називають *феросплави*. Найбільш поширені феросплави: *феросиліцій*, що містить 9-95% *Si*, *феромарганець* – до 80% *Mn*, *ферохром* – до 60% *Cr*, *феровольфрам* – до 50% і більше *W*, *ферованадій* – 40% і більше *V*. Ще недавно феросплави виплавляли тільки в електродугах, нині для цього використовують переважно доменні печі, застосовуючи для дуття збагачене киснем повітря. Для добування безвуглецевих феросплавів руди відновлюють алюмінієм або феросиліцієм.

§ 9.6. Виробництво сталі

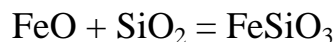
Переробка чавуну у сталь полягає у зменшенні в ньому вмісту карбону, видаленні залишків сірки та фосфору, і доведенні до необхідного вмісту марганцю, кремнію та легуючих елементів. Видалення карбону здійснюється окисненням його киснем повітря або ферум оксидами та оксидами інших елементів, що містяться в шихті. Залежно від методів окиснення вуглецю і нагрівання, виробництво сталі здійснюється *конверторним*, *мартенівським* та *електрометалургійним* способами. До недавнього часу конверторний спосіб поділявся на *бесемерівський* і *томасівський*.

За бесемерівським способом, запропонованим у 1856 р. англійським інженером Г. Бесемером, переробляли чавун з великим вмістом кремнію (2-3%) та марганцю (1-1,5%). При продуванні повітря через розплавлений метал окиснювалася тільки частина заліза, а утворений FeO окиснював карбон та інші домішки, що містилися у чавуні:

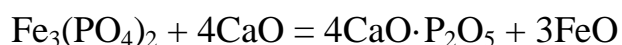
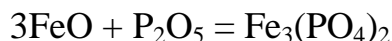


Необхідний температурний режим підтримувався внаслідок згорання Si, оскільки, при згорянні його 1% в чавуні, виділяється кількість тепла, здатна

нагріти всю масу чавуну на 200°C. Метал оксиди, взаємодіючи з SiO₂, утворювали шлак, який спливав на поверхню заліза:



За томасівським способом, запропонованим у 1878 р. англійським інженером Дж. Томасом, переробляли чавун з вмістом не менше 2% фосфору. Температурний режим роботи конвертору підтримувався в результаті окиснення фосфору FeO. Утворені P₂O₅ та Fe₃(PO₄)₂ реагували з CaO і переходили в шлак:



Для повного зв'язування фосфору, в розплавлений метал добавляли 10-15% CaCO₃, в результаті чого утворювався *томасшлак* 4CaO·P₂O₅, який використовували в якості добрива. Футеровка конвертору повинна бути основною (доломітова або магнезитова цегла).

За обома способами через отвори в днищі грушовидного *конвертору* під тиском 2-4·10⁵Па продували повітря. Оскільки ємкість конверторів була невеликою (40-60 т) і плавка тривала 15-20 хв, утворювалась низькосортна сталь.

Сучасний конверторний спосіб називається **киснево-конверторним**, тому що конвертори продуваються не повітрям, а технічним киснем з незначним вмістом азоту. 100-тонний конвертор має висоту 8 м, діаметр 4 м, а потужність досягає 750 тис. тонн на рік (рис. 53). При продуванні весь метал нагрівається до більш високої температури, а відсутність баластних газів сприяє утворенню в перегрійній сталі дрібнокристалічної структури з підвищеними фізико-механічними властивостями. Це дає можливість значно розширити асортимент сталей, які виплавляються киснево-конверторним способом.

Сучасні конвертори виготовляють ємкістю 300-750 тонн з глухим дном (рис. 1). Кисень подається через горловину фурму під тиском 9-14·10⁵Па. Фурма охолоджується водою і розміщена на відстані 1200 мм від поверхні розплавленого металу. Конвертор футерований основним вогнетривким матеріалом. Через горловину заливають розплавлений чавун при температурі більше 1200°C, а також, добавляють стальний брухт, вапно та різні феросплави для виготовлення сортових сталей. При завантаженні конвертор нахиляється за допомогою поворотного механізму та завантажується приблизно на третину всього внутрішнього об'єму печі. Потім горловина закривається *склепінням*, через яке, в конвертор опускається фурма. Тривалість плавки визначається кількістю завантаженого матеріалу та сортом сталі, яку потрібно виплавити. Вона коливається в межах від 15 до 60 хв. Після виплавки сталі, конвертор

нахиляється в один бік для зливання сталі через лютку, яка розташовується у верхній частині конвертора, а потім в інший бік – для виливання шлаку. В конверторі температура може досягати 2400°C. Киснево-конверторний спосіб виробництва сталі практично повністю витіснив томасівський, звів до мінімуму бесемерівський спосіб, і тепер успішно конкурує з мартенівським та електрометалургійним. Перевагами такого способу виробництва сталі є швидкість процесу та можливість контролювати склад майбутньої сталі. До недоліків можна віднести перервність процесу, що підвищує енергетичні затрати на нагрівання печі до робочої температури, та утворення сталі з порожнинами, які формуються за рахунок розчиненого газу.

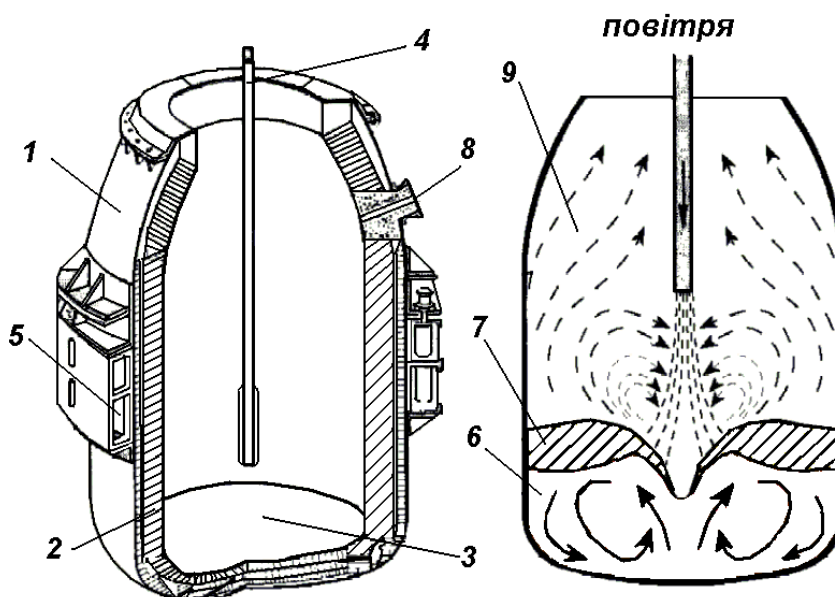


Рис. 53. Кисневий конвертор для виплавки сталі: 1 – сталевий кожух, 2 – футерування, 3 – глухе дно, 4 – фурма, 5 – охолоджуючий пояс, 6 – рідке залізо, 7 – шлак, 8 – оглядове вікно, 9 – окислювальна атмосфера.

Мартенівський спосіб запропонований у 1864 р. французьким інженером П. Мартеном, придатний для переробки у сталь чавунів різного хімічного складу. Для виплавки сталі, у мартенівську піч завантажують рідкий або твердий чавун, сталевий і чавунний скрап, залізну руду і вапняк, а наприкінці процесу плавки – різні легуючі домішки.

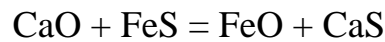
Залежно від складу шихти розрізняють: *рудний*, *скрапний* і *скрапно-рудний* мартенівські процеси. Найбільш поширені скрапний і скрапно-рудний процеси в печах з основним футеруванням печі.

Якщо застосовують *рудний* процес, та шихта складається з чавуну і 20-30% добавки скрапу. Для окиснення карбону і домішок у шихту додають 18-30% руди.

При *скрапному* процесі, тверда шихта, що надходить у піч, складається на 60-85% із сталювого скрапу і на 15-40% із чавуну. Іноді додають до 10% руди.

При *скрапно-рудному* процесі, шихта складається приблизно з рівних частин скрапу та чавуну, і 10-15% руди.

Для проведення плавки чавун у рідкому або твердому стані завантажують у нагріту до 1600-1700°C *мартенівську піч* (рис. 54). Туди ж додають скрап, руду і вапняк, що становить 20-25% маси чавуну. Процес окиснення спочатку відбувається за рахунок кисню повітря і горючих газів, а після утворення шлаку – за рахунок ферум (II) оксиду. Процес випалювання вуглецю і домішок постійно контролюється експрес-методами, які дають змогу визначати вміст карбону в сталі протягом кількох хвилин. Після доведення сталі до відповідного хімічного складу, шлак видаляють і додають розкислювачі (феросиліцій або феромарганець) для відновлення ферум оксидів, присутність яких у сталі значно знижує її якість. Утворені в процесі плавки оксиди SiO₂, MnO, P₂O₅ взаємодіють з флюсами і перетворюються в шлак. В шлак частково переходить сірка, так як кальцій сульфід не розчиняється в металі:



Мартенівський спосіб варіння сталі дає можливість легко регулювати її склад, а завдяки тому, що повітря не продувається через розплавлений метал, як у конверторах, метал не має розчинених бульбашок газу і сталь механічно міцнішає. Для проведення процесу плавки в мартенівських печах, тепло отримують від спалювання над металом суміші природного, коксового або генераторного газу з повітрям.

Мартенівська піч складається з ванни для варіння сталі, повітрянагрівачів, головок для спалювання газів і отримання необхідної температури. Піч має под, передню і задню стінку, бокові стінки та склепіння, що дозволяє виконувати процес варіння сталі за постійних умов. Розміри печі для об'єму 500 тонн становлять: довжина поду – 16 м, ширина – 6 м і глибина ванни – 1,2 м. Передня стінка печі містить 3-5 вікон для завантаження чавуну, флюсів, руди та іншої сировини. Задня стінка печі має отвори, для зливання утвореного шлаку, вони розташовуються дещо вище, та отвори для випускання готової сталі, розташовуються нижче. Бокові стінки мають повітряходи для введення газоподібного палива, повітря та виведення продуктів спалювання з температурою до 1600°C. В результаті спалювання горючої сировини досягається робоча температура печі 1800°C. Для регенерації тепла, піч має чотири камери з насадками з вогнетривкої цегли. Через одну пару нагрітих насадок в піч надходить паливо та повітря, а через іншу пару – виходять продукти спалювання, які нагрівають насадки. Через кожні 10-30 хвилин напрям потоку газів змінюється на протилежний. Спочатку в піч завантажують залізну руду. Після її прогріву подають вапняк та ще частину залізної руди. Після прогріву сипких матеріалів, завантажують сталевий брухт. Тверда шихта

нагрівається, і до печі заливають рідкий чавун. На початку плавлення утворюється багато шлаку, який періодично зливають. Після повного розплавлення шихти, в піч подають решту металобрухту.

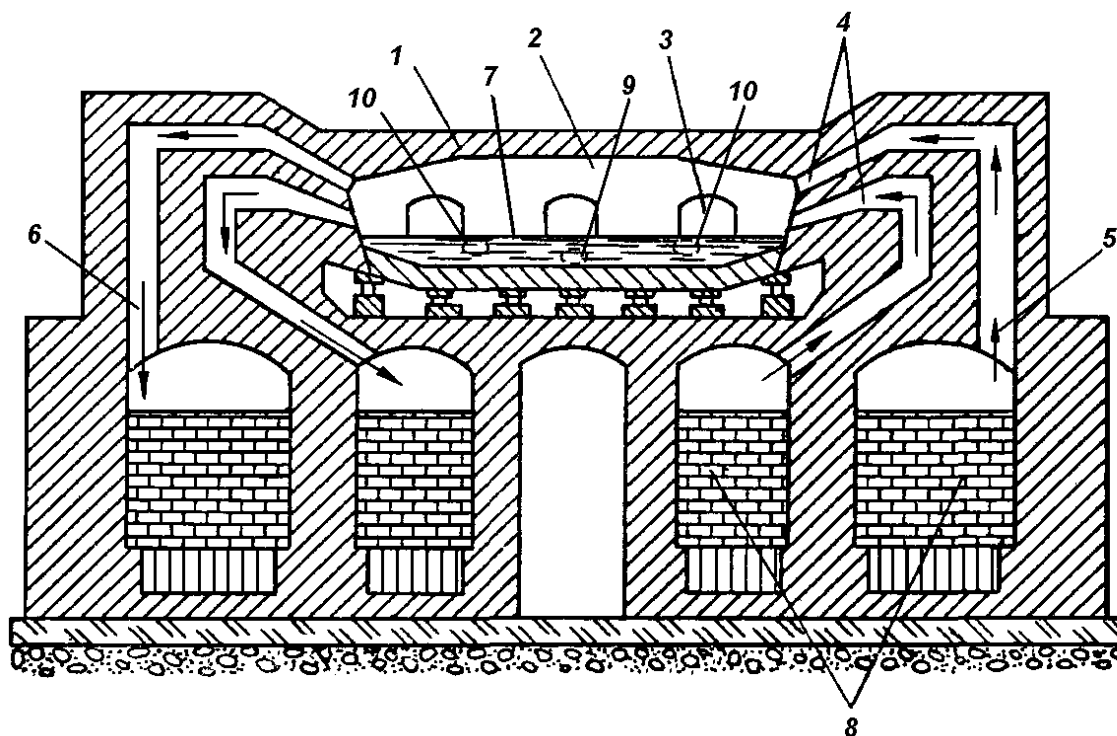


Рис. 54. Мартенівська піч: 1 – склепіння; 2 – плавильний простір; 3 – вікно для завантаження шихти; 4 – головка печі; 5 – гаряче повітря; 6 – продукти спалювання; 7 – ванна для варки сталі; 8 – регенеративна кладка; 9 – льотка для випуску сталі, 10 – льотки для випуску шлаку.

Процес варіння сталі мартенівським способом є безперервним. Сталь можна отримувати з сировини будь-якого складу. В якості палива можна використовувати різні матеріали. Недоліками цього методу є те, що час виплавки в десятки разів довший, і склад отриманої сталі важко контролювати через високий вміст домішок.

Продуктивність сучасних мартенівських печей становить 900 тонн сталі за одну плавку, яка в швидкісних печах триває 6-8 год. Щоб інтенсифікувати мартенівський процес, застосовують подачу кисню в полум'я або в метал. Це прискорює процес найбільш повільної стадії плавки – розплавлення металу, та підвищує продуктивність мартенівської печі на 50% і більше. Основним техно-економічним показником мартенівської печі є знімання сталі з 1 м² поду печі, який досягає 8-12 т/м². Печі, що працюють, вдосконалюють, перебудовуючи сталеплавильні ванни. Суть цих вдосконалень полягає в тому, що плавильна ванна ділиться на дві частини, які працюють по черзі, як плавильна ванна і ванна для підготовки металу до плавлення.

Виплавляння сталі в електричних печах – найдосконаліший сучасний спосіб виробництва високоякісної вуглецевої і спеціальних сталей, з яких

повністю видалено домішки сірки і фосфору. В електропечах (рис. 55) легко досягається висока температура (до 2000°C і більше), що дає змогу виплавляти тугоплавкі сталі і вести процеси на дуже основних шлаках. Оскільки в електричних печах немає окислювального полум'я, в них можна створювати відновну атмосферу, і добувати більш розкислену сталь, з різним вмістом карбону і легуючих елементів. В якості окисника домішок використовується залізна руда, а для видалення домішок що надходять разом з рудою в піч, додаються флюси для шлакоутворення, а також, можлива подача технічного кисню через фурму.

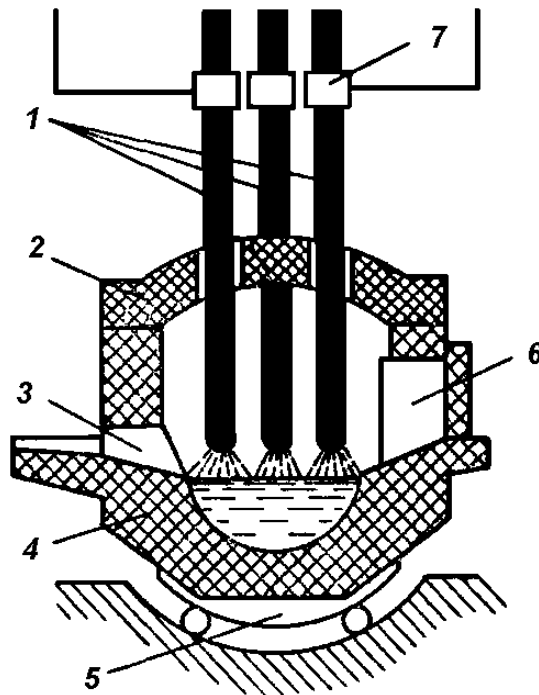


Рис. 55. Схема електропечі для виплавляння сталі: 1 – електроди; 2 – склепіння; 3 – отвір для виливання сталі; 4 – футеровка; 5 – пристрій для завантаження шихти; 6 – отвір для завантаження; 7 – шини для підведення струму.

Застосування електричних печей для виправлення і рафінування сталі і феросплавів – типовий приклад електротермічного виробництва. В таких процесах використання електричної енергії дає ряд переваг як з економічного, так і з технологічного погляду.

Найчастіше для виплавки сталі використовують електричні дугові трьохфазні печі, що працюють при напрузі $120\text{-}250\text{ В}$. Стальний кожух футерується магнезитовою цеглою, а в склепіння з хромомагнезитової цегли розміщують вугільні електроди. Склепіння печі постійно охолоджується водою. Піч обладнана робочим вікном, льоткою для випуску сталі та вікном для зливання шлаку. Піч розташована на *люльці*, яка дозволяє нахилити її, спочатку вправо – для випуску шлаку, а потім вліво – для випуску сталі, на 45° механізмом нахилу. Витрати електричного струму становлять $400\text{-}1000\text{ кВт}\cdot\text{год}$

на 1 тону сталі. В піч завантажують чавун, металобрухт, флюси, залізну руду, після чого закривають склепіння і опускають електроди. Спочатку завантажуються дрібні шматки брухту, щоб не пошкодити дно печі, всередині – великі, над ними укладають чавун. По мірі підйому рідкого розплавленого металу піднімають електроди, які повинні розташовуватись на відстані від сталі 120-150 мм, при чому температура електричної дуги досягає 4000°C. В кінці плавки сталь розкислюють, додають феросиліцій та феромарганець і легуючі матеріали.

Зварену сталь, з печей різних конструкцій, виливають у ковші ємкістю 150-200 т і дають трохи охолонути. Після чого сталь розливають у виливниці, де після охолодження (до 900-950°C), утворюються зливки масою 10-30 т. Ці зливки подають у прокатні цехи для виробництва різної продукції.

Сталі за складом поділяють на вуглецеві та леговані. У вуглецевих сталях вміст карбону визначає їх властивості. В залежності від вмісту карбону, вуглецеві сталі поділяють на:

- низьковуглецеві з вмістом карбону до 0,25%, з яких виготовляють сталеві листи, котельне залізо, покрівельне залізо, жерсть, м'яку проволочку і характеризуються пластичністю;
- середньовуглецеві, що містять 0,25-0,6% карбону, та слугують матеріалом для сталюого прокату (балки, рельси, труби, проволочка, листи) та лиття (деталі машин);
- високовуглецеві сталі (0,6-2,0% карбону), що використовуються для виробництва інструментів.

Леговані сталі містять крім карбону домішки легуючих елементів таких як W, Cr, Ni, V, Mo та ін., що підвищують певні фізико-хімічні властивості (твердість, міцність, жаростійкість, м'якість, кислото-, лугостійкість та ін.). Марки сталей позначаються цифрами та літерами. Цифри перед літерами означають вміст карбону в сотих відсотка, а літери – наявність легуючого компоненту (*X* – хром, *M* – молібден, *B* – вольфрам, *H* – нікель, *Φ* – ванадій, *T* – титан). Якщо вміст легуючої домішки перевищує 1%, то після відповідної літери ставлять цифру, яка показує відсотковий вміст цього компоненту. Наприклад, *20XH2B* означає сталь, що містить 0,15-0,25% карбону, біля 2% нікелю та хрому і вольфраму до 1%.

Виготовлення сталевих виробів. Більшу частину сталі переробляють у виробі шляхом механічної обробки. Сталь розливається з ковша в чавунні форми – *виливниці*, в яких вона затвердіває у вигляді злиwkів. В *обжимних станах* зливки прокатом перетворюються в шматки відповідної форми – заготівку, яка поступає в прокатні стани, які формують *прокат* у вигляді рельс, балок, листів. Якщо валки станів гладенькі, то утворюються листи, а стани

називаються *листпрокатними*. Якщо валки мають певний фігурний контур, то утворюється прокат певного профілю (балка, дрiт тощо) і прокатний стан називається *сортовим*. Заготовка перероблюється у виробі також штамповкою і ковкою. Великим досягненням виявилось широке використання способу *неперервного розливу сталі* (рис. 56). Сталь неперервно поступає в вертикальний канал прямокутного кристалізатору, стінки якого зроблені з міді та охолоджуються водою. Зливочок витягують роликми або механічно до зони вторинного охолодження. Після повного затвердіння, зливочок розрізають на частини потрібної довжини ацетиленовим різачком, або механічно. В утвореному зливку майже немає раковин, тріщин та інших дефектів. Внаслідок цього вихід прокату зростає на 6-12%.

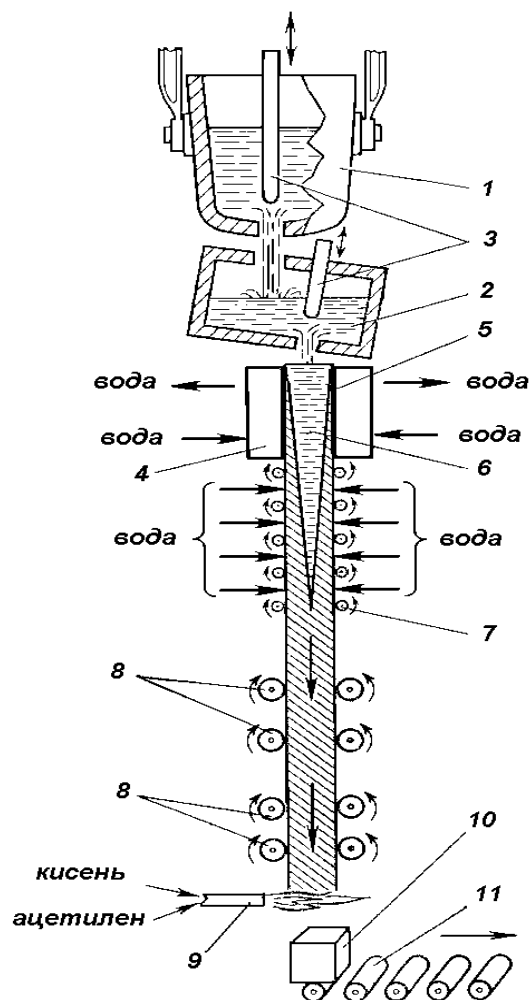


Рис. 56. *Неперервний розливу сталі*:
 1 – ківш зі сталлю; 2 – проміжний ківш;
 3 – стопори з вогнетривів; 4 – кристалізатор;
 5 – мідні стінки; 6 – рідка частина зливку;
 7 – роликми; 8 – витягаючі роликми;
 9 – ацетиленовий пальник; 10 – заготовка для прокату;
 11 – рольганг для його переміщення.

Найбільш широко використовують *електрошлаковий переплав* сталі (рис. 57), при якому зливочок сталі, який є електродом, плавиться в *синтетичному шлаці*. Краплі металу проходять через шлак і очищаються, стікають в кристалізатор, де утворюється зливочок рафінованої сталі.

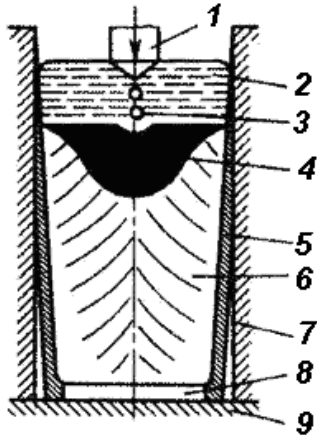


Рис. 57. Електрошлаковий переплав сталі:
 1 – електрод із сталі; 2 – синтетичний шлак;
 3 – рідка сталь; 4 – кристалізатор; 5 - зливоч
 рафінованої сталі.

Контрольні питання та завдання

1. За яким принципом метали поділяють на чорні та кольорові?
2. Чому в якості сировини для виробництва чавуну не використовують пірит?
3. Яке значення кауперів під час доменного виробництва чавуну?
4. Чим відрізняється чавун від сталі та чистого заліза? Як отримати з чавуну сталь? Які основні хімічні реакції при цьому відбуваються?

Розв'яжіть задачі:

1. Яку масу заліза можна отримати з 1 т червоного залізняку, що містить 0,55 масової долі заліза? Виробничі втрати становлять 0,05 масової долі.
2. В результаті спалювання зразка сталі масою 5 г в потоці кисню утворилось 50,9 мл оксиду карбону (IV). Який відсоток карбону містився в сталі?
3. При добовій виплавці чавуну 6000 т з доменної печі виділяється 12,7 млн. нм^3 газу, що містить 0,24 об'ємної долі CO, 0,22 – CO₂ та 0,06 – H₂, інше – азот повітря, що подається в домну. Скільки повітря використовується на 1 т чавуну та подається в домну за хвилину?
4. Скільки бурого залізняку потрібно для виплавки 2000 т чавуну, який містить 0,96 масової частки заліза, якщо в склад руди входить 0,80 масової частки червоного залізняку (Fe₂O₃)?
5. Скільки руди (Fe₂O₃), коксу та флюсу (CaCO₃) необхідно для виплавки 1500 т чавуну, що містить 94,1% Fe? До складу шихти для виплавки чавуну входить 0,625 масової частки руди, 0,25 – коксу та 0,125 – флюсу. Масова частка заліза в руді 0,58.

Розділ 10. Кольорова металургія

§ 10.1. Виробництво алюмінію

Алюміній – найбільш поширений у природі (близько 8% земної кори) легкий метал, густина якого при 20°C дорівнює 2,7 г/см³, температура плавлення – 659°C, температура кипіння – 2500°C. Він має високу електро- і теплопровідність. Важливою властивістю алюмінію є те, що в окислювальному середовищі, зокрема на повітрі, алюміній вкривається тонкою щільною оксидною плівкою, яка надає йому великої корозійної стійкості. Алюміній стійкий проти дії нітратної і органічних кислот. Поєднання легкості з міцністю, високою електро- і теплопровідністю з привабливим зовнішнім виглядом, зробило алюміній і його сплави важливими конструкційними матеріалами в літако- і автобудуванні, транспортному машинобудуванні, в електротехніці, у будівництві і конструюванні двигунів внутрішнього згорання. Алюміній і його сплави з магнієм, міддю, силіцієм, марганцем широко використовуються в хімічній промисловості для виготовлення труб, резервуарів, апаратури тощо.

Вперше алюміній в чистому вигляді добуто в 1825 р. датським фізиком Ерстедом при дії амальгами калію на алюміній хлорид, а в 1827 р. німецький хімік Велер використовував для цього уже чистий калій. У 1854 р. Сент-Клер Девіль у Франції почав використовувати спосіб Велера в промислових масштабах, використовуючи замість калію натрій. У 1865 р. російський фізико-хімік Бекетов запропонував відновлювати алюміній магнієм з розплаву кріоліту, внаслідок чого, у 1888 р. запрацював перший німецький завод з виробництва алюмінію. За всі роки виробництва алюмінію до 1890 року було отримано лише 20 тонн алюмінію. У 1886 р. француз Еру та американець Хол, незалежно один від одного запропонували здійснювати електроліз кріоліт-глиноземної суміші, і цей спосіб використовується в даний час.

Сировиною для електролітичного виплавлення алюмінію є *глинозем* (Al₂O₃), який добувають із різної мінеральної сировини: бокситів, нефеліну, алуніту тощо. В родовищах алюмінію міститься 30-60% алюміній оксиду, а силіцій (IV) оксиду до 20%.

Відрізняють *боксити* діаспарові і бемітові (Al₂O₃·H₂O), гідраргідритові (Al₂O₃·3H₂O) і змішані, що містять 36-80% алюміній оксиду. Головними домішками бокситів є кремнезем і ферум оксиди, від вмісту яких залежить колір мінералу, який може бути від світло-рожевого до рожевого. В бокситах міститься від 2 до 20% кремнезему і від часток до 30% ферму (III) оксиду. *Нефелін* – лужний алюмосилікат ((Na, K)₂O·Al₂O₃·SiO₂), комплексна сировина. Великі поклади його є на Уралі, Кольському півострові, у Сибіру, і Закавказзі.

У нефеліновому концентраті, добутому флотацією апатито-нефелінової руди, міститься близько 30% Al_2O_3 , 43% SiO_2 , 12-15% Na_2O і 5-7% K_2O . *Алуніти* ($(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_2$) – це комплексні руди, з яких добувають алюміній, сульфатну кислоту, солі калію і натрію та містить близько 20% алюміній оксиду. *Каоліни і глини* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – це низькосортна, але найбільш поширена, і тому, перспективна сировина.

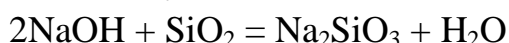
Технологічний процес виробництва алюмінію містить три етапи: отримання глинозему з алюмінієвих руд, отримання алюмінію з глинозему в результаті електролізу, рафінування отриманого алюмінію.

Глинозем для виробництва алюмінію не повинен мати більше 0,2% SiO_2 і 0,04 % Fe_2O_3 , тому добування чистого глинозему є найважливішою і найбільш трудомісткою стадією виробництва алюмінію. Залежно від складу сировини застосовуються різні способи її переробки – лужний, кислотний, електротермічний. Основним промисловим способом переробки сировини для добування глинозему є лужний, який в свою чергу, поділяється на мокрий (спосіб Байєра) і сухий.

Способом Байєра (рис. 58) переробляють боксити, що містять не більше як 3-5% кремнезему. Після подрібнення та тонкого помелу в шарових млинах, сірий боксит завантажують в автоклави, де він обробляється розчином натрій гідроксиду або соди при температурі 230-250°C Процес відбувається під тиском $4-15 \cdot 10^5 \text{Па}$ протягом 4-6 год:



Натрій алюмінат розчиняється, а ферум (III) оксид випадає в осад у вигляді червоного шламу разом з титан діоксидом. Кремнезем частково переходить у розчин, а частково випадає в осад у вигляді $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$:



Розчин натрій алюмінату з бокситом (*T*), що не розклався, розбавляють водою (*P*) до співвідношення $P : T = 19,5 : 1$, знижуючи температуру до 100°C. Отриману пульпу згущують протягом 1 год, а потім фільтрують (освітлення розчину). Шлам, що випав в осад, використовують як добавку до цементу. Його утворюється 0,6-1,0 тонн у вигляді сухого залишку на 1 тонну алюміній оксиду. Після фільтрації, чистий розчин натрій алюмінату направляють в апарати, де при повільному перемішуванні мішалками (*декомпозиції*) відбувається процес гідролізу. Цей процес, через використання мішалок, називається "*викручуванням*" і здійснюється при охолодженні з 60°C до 40°C протягом 60-90 годин. Для прискорення осадження, у розчин додають кристали $\text{Al}(\text{OH})_3$, які утворюють центри кристалізації. Викручування проводять в батареї сталевих баків діаметром 6-8 м, при чому в осад переходить до 50% алюміній гідроксиду. Осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ відфільтровують, сушать і прожарюють

(кальцинують) в обертових печах при 1200°C, внаслідок чого, утворюється чистий глинозем:



Ступінь вилучення алюміній оксиду з бокситу при цьому становить 85-92%.

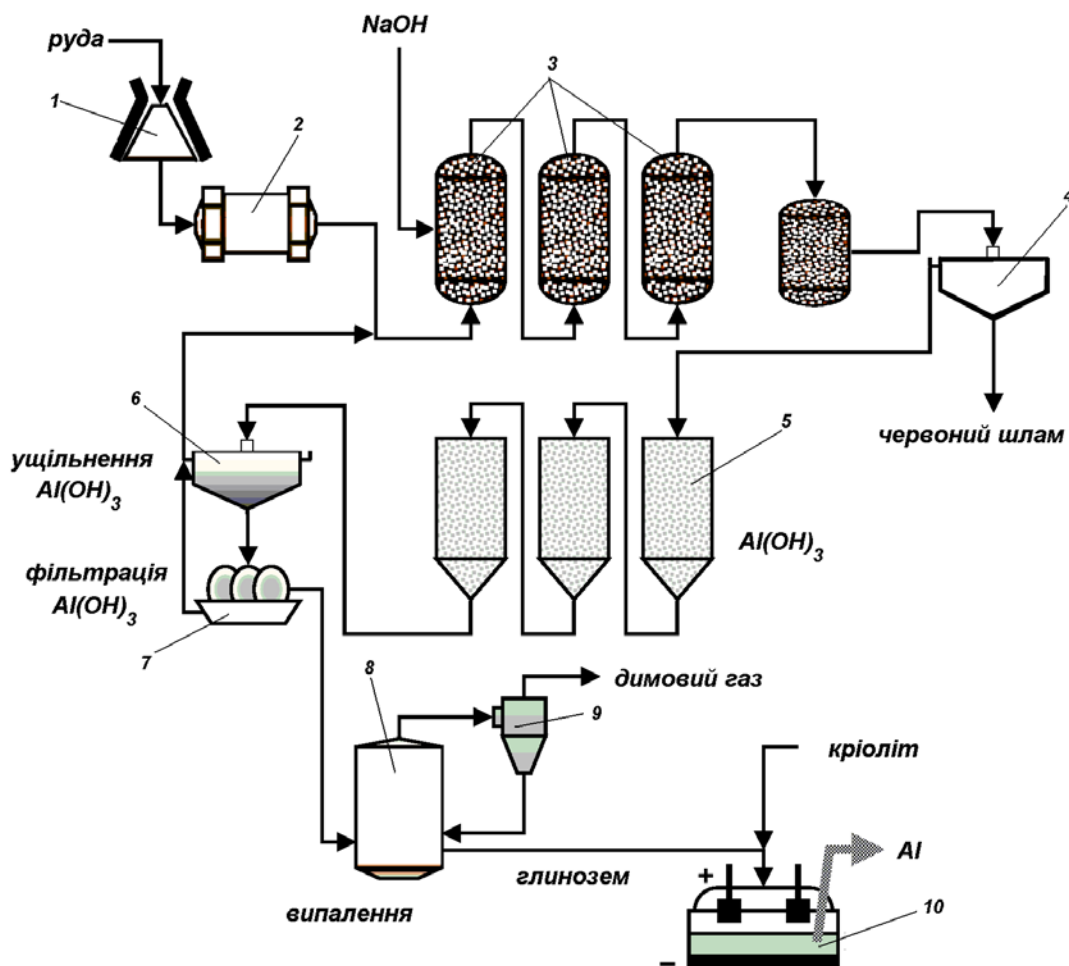
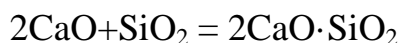
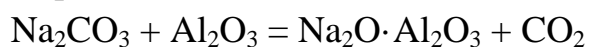


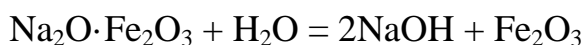
Рис. 58. Отримання бокситу лужним мокрим способом (способом Байера): 1 – відстійник, 2 – шаровий млин, 3 – автоклави, 4 – фільтр, 5 – гідролізатор, 6 – ущільнювач, 7 – фільтр, 8 – обертова піч, 9 – фільтр газу, 10 – електролізер.

Сухий лужний спосіб застосовують для переробки бокситів з підвищеним вмістом кремнезему. Боксит, розмелений у шарових млинах, змішують з водою, содою і вапняком. Суміш прожарюють в обертових печах довжиною 150 м і діаметром 5 м. Під час прожарювання пульпи при 1000-1200°C утворюються натрій метаалюмінат і нерозчинний кальцій силікат:

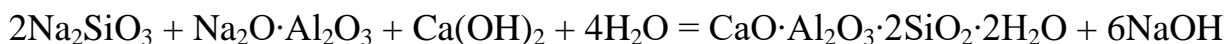


Частина алюмінію зв'язується у вигляді малорозчинного кальцій алюмінату і втрачається для виробництва. Охолоджений пек вилуговують

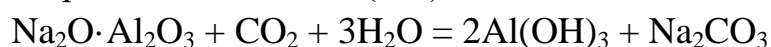
проточним способом у дифузорах, зрошуючи водою, або у баках при енергійному перемішуванні. У розчин переходить натрій алюмінат і рідкий натрій гідроксид, який утворюється як побічний продукт від розкладання $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ водою:



Щоб виділити кремнезем з утвореного розчину, до нього добавляють $\text{Ca}(\text{OH})_2$, і нагрівають гострою парою в автоклавах при 150-160°C.

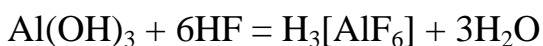


Кремнезем випадає в осад у вигляді кальцій або натрій алюмосилікатів (якщо вапно не добавлялося). Осад алюмосилікатів – *білий шлам* відфільтровують, а освітлений алюмінатний розчин карбонізують, щоб полегшити і прискорити осадження $\text{Al}(\text{OH})_3$:



При цьому витрачена на спікання сода регенерується. Відфільтрований і висушений алюміній гідроксид кальцинують, як і за способом Байера. Вихід алюміній оксиду досягає 80%. На 1 *t* алюміній оксиду додатково отримують близько 1 *t* соди і поташу та 7-8 *t* цементу.

Щоб добути алюміній, здійснюють електроліз 8-15%-вого розчину алюміній оксиду у кріоліті (Na_3AlF_6). Кріоліт як розчинник глинозему має ряд істотних переваг перед іншими речовинами. Його добувають з алюміній гідроксиду дією флуоридної кислоти та соди:



Він добре розчиняє глинозем, утворюючи досить електропровідний розчин. Водночас розчин створює опір, достатній для того, щоб виділилась необхідна для розплавлення електроліту кількість тепла. Кріоліт утворює з глиноземом сплави, температура плавлення яких 938°C, що нижче від температури плавлення чистого глинозему (2050°C).

Електроліз здійснюють у прямокутних ваннах, футерованих вугляними або графітовими блоками, до дна яких підведені катодні шини, а зверху підвішені на алюмінієвих штангах випалені вуглецеві аноди (рис. 59). Температура розплаву дорівнює 950-1000°C, а масова частка алюміній оксиду в кріоліті підтримується на рівні 10-12%. Через розплав пропускається струм напругою 4,2-4,5 *B*, і силою струму 80-150 тис. *A*, при цьому вихід алюмінію за струмом становить 85-90%. Потужність однієї ванни досягає 1100 кг алюмінію на добу. На виробництво 1 *t* алюмінію витрачається 15-20 тис. *кВт·год*. Для зниження температури плавлення кріоліт-глиноземної суміші в сплав добавляють 8-10% алюміній, кальцій та магній флуоридів.

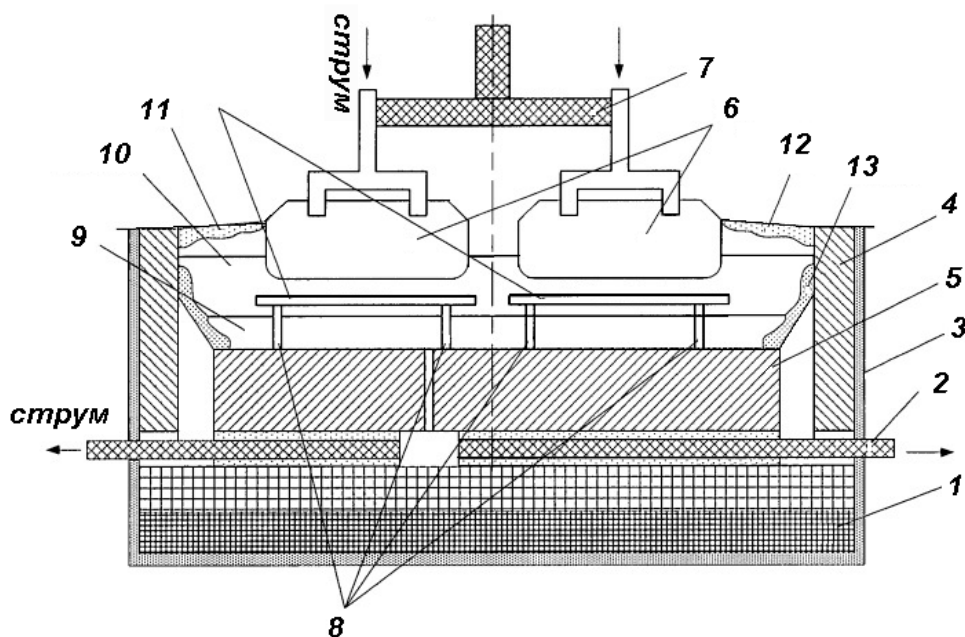
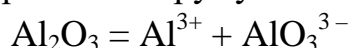


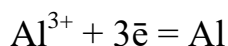
Рис. 59. Схема ванни електродолізу для виробництва алюмінію: 1 – вогнетривкий шар, 2 – катодна шина, 3 – сталевий кожух, 4 – футерування електродолізу, 5 – вугільний под, 6 – вугільні аноди, 7 – анодна штанга, 8 – електроди, 9 – рідкий алюміній, 10 – електроліт (кріоліт-глиноземний розплав), 11 – глинозем, 12 – корка з глинозему, 13 – настил.

Ванни з самонарощуваними анодами (масою близько 1,1 т) майже повністю витіснили ванни із знімними анодами (у вигляді хлібців – брикетів, що складаються на 25-35% з кам'яновугільного пеку). Кожух ванни футерований вогнетривкою цеглою і вугляними блоками. До дна ванни підведено катодні сталеві шини, до них прикріплені сталеві стержні, верхні кінці яких трохи вищі за вугляні блоки. Над ванною підвішений на рамі анод, що безперервно працює. Аноди такого типу складаються із тонкої алюмінієвої ошиновки, в яку систематично подають анодну масу, до якої входять антрацит, кокс, кам'яновугільна смола і пек. По мірі згоряння електроду, з анодом автоматично опускається і анодна маса. Під дією високої температури маса спікається, перетворюючись на компактний блок. Алюмінієва ошиновка періодично нарощується. Струм до аноду підводиться шинами через сталеві штирі, занурені в анод. При згорянні аноду, нижній ряд штирів виймають, і занурюють у новий ряд зверху. На заводі будують серії ванн, які утворюють батареї.

Під час пропускання електричного струму алюміній оксид дисоціює:



До катоду, яким є дно електролітичної ванни, надходять катіони алюмінію:



а до аноду рухаються алюмінат-аніони



Отриманий в результаті окиснення атомарний кисень реагує з графітовими анодами, утворюючи вуглекислий газ, який видаляється з ванни, а бульбашки газу перемішують розплав, створюючи відчуття кипіння.

При 1000°C алюміній в рідкому стані має густину 2,35 г/см³, а криоліт-глиноземний розплав з вмістом алюміній оксиду 10% має густину 2,03 г/см³. В результаті різниць густин чистого металу та розплаву алюміній опускається на дно електролітичної ванни та слугує катодом для подальшого електролізу. Отриманий алюміній з масовою часткою 99,5-99,8% відкачують вакуумними ковшами і розливають у виливниці.

Рафінування алюмінію здійснюють методом тришарового електролізу, при цьому видаляються домішки заліза та кремнію. Ванна для рафінування складається з вугільного поду і теплоізоляційного магнезитового футерування. Електроліт складається з чистих флуоридів або суміші 55% барій хлориду і 26% алюміній та 14% натрій флуоридів, а також 5% натрій хлориду. Анодом слугує розплавлений рафінуючий метал, що містить до 30% міді. Алюміній, який розчиняється з анодного шару (густина 3,0-3,2%) виділяється над електролітом у так званому верхньому катодному шарі, густина якого 2,7 г/см³. Чистий метал слугує катодом. Підведення струму до катодного шару здійснюється графітовими електродами. Ванна працює за температури 750-800°C, а витрати електроенергії становлять 20 кВт·год на 1 кг чистого алюмінію, і вихід за струмом перевищує 95%. В результаті рафінування отримують чистий алюміній з вмістом металу 99,996%.

§ 10.2. Виробництво міді

Мідь – світло-рожевий метал, має велику в'язкість, пластичність, тепло- і електропровідність. Температура плавлення дорівнює 1083°C, густина 8,96 г/см³, розплав міді добре поглинає кисень і сульфур (IV) оксид. Близько половини міді, яка виготовляється використовується в електротехніці.

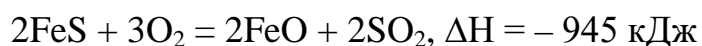
Для отримання міді використовують мідні руди, відходи міді, мідний брухт та сплави, що містять мідь. Вміст міді у руді, яка придатна для використання, становить 1-6%. Зазвичай купрум знаходиться в природі у вигляді сполук з сульфуром (мідний колчедан або *халькопірит* – CuFeS₂, *халькозин* – Cu₂S, *ковелін* – CuS), з киснем (куприт – Cu₂O, *тенорит* – CuO) або у вигляді карбонатів (*малахіт* – CuCO₃·Cu(OH)₂, *азурит* – 2CuCO₃·Cu(OH)₂). До складу пустої породи входять пірит, кварц, кальцій і магній карбонати, глинозем, алюмосилікати та ферум оксиди. Мідь добувають з поліметалічних руд, до складу яких часто входять цинк, олово, нікель, золото, срібло та інші кольорові метали. Руди міді поділяються на сульфідні (первинного походження), окисненні та змішані (утворені переважно в

результаті окиснення сульфідних руд). Також зустрічаються самородні руди, в яких мідь знаходиться у вигляді простої речовини.

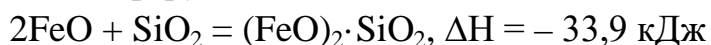
Мідь добувають *гідрометалургійним* та *пірометалургійним* способами. Перший використовує бідні окисненні та самородні руди. Таким способом добувають біля 10% всієї міді. Другий – використовується для переробки збагачених концентратів, і одночасно, видалення інших кольорових металів. Пірометалургійний спосіб включає концентрування руди, плавлення руди на штейн, переплавку штейну на чорнову мідь та рафінування чорнової міді.

Мідні руди піддають флотаційному збагаченню, при чому отримують мідний концентрат з вмістом купруму 8-35%, сульфур 40-50% та феруму 30-35%. Мідний концентрат піддають випалюванню у *ватержакетних печах* (рис. 60) або печах в киплячому шарі при температурі 750-850°C, продуваючи повітря через піч. Пічні гази відправляються на очистку в електрофільтрах, циклонах та використовують для виробництва сульфатної кислоти. Багаті мідні концентрати (25-35% Cu) плавлять без випалювання, а бідні (8-25% Cu) – з випалюванням.

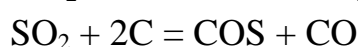
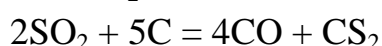
Сульфідні руди містять пусту породу з Si, Al, Fe, Ca та ін., які під час виплавки видаляються в шлак. У шахтну піч завантажують мідний концентрат, вапняк, кокс і оборотні продукти розміром шматків 2-15 см. В процесі плавлення шихти сировина опускається донизу. В зоні фурм досягається температура 1500-1600°C, а пічні гази виходять з температурою 1200-1300°C. Шахтні печі оснащені знизу водяною сорочкою, для недопущення розплавлення сталі, тому мають назву ватержакетних. Виготовлені печі лише з листової сталі, без футеровки, так як на стінках утворюється щільна кірка з ферум силікату, який має назву *гарнісаж*, та захищає стінки печі від дії кислотних оксидів. Інші матеріали футеровки за таких умов не витримують агресивного середовища і руйнуються. В процесі виплавляння штейну кокс згорає, а сульфурвмісні сполуки випалюються та підтримують високу температуру в печі:



Також утворюються ферум силікати



Пічні гази відновлюються коксом:



У верхніх шарах печі, пірит розкладається на сульфур та ферум сульфід. При температурі близькій до 1000°C плавляться FeS та Cu₂S, внаслідок чого

утворюється пориста маса шихти. В порах відбувається утворення сульфідів, силікатів та сірки:

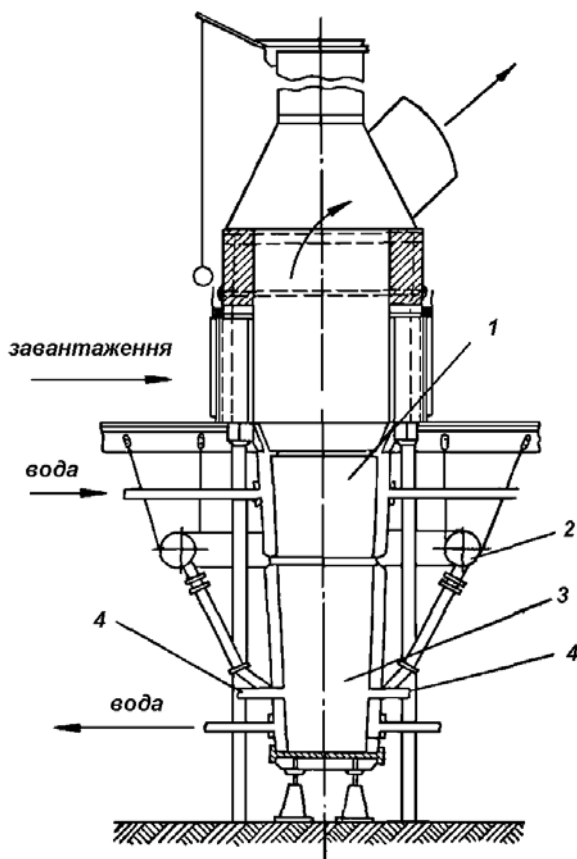
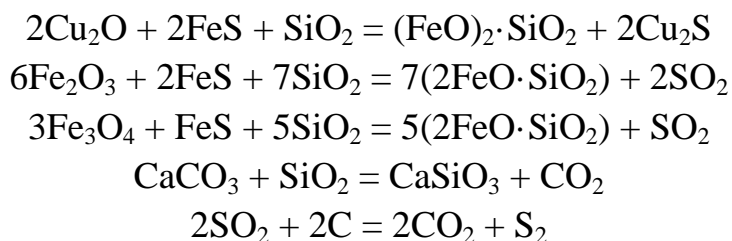
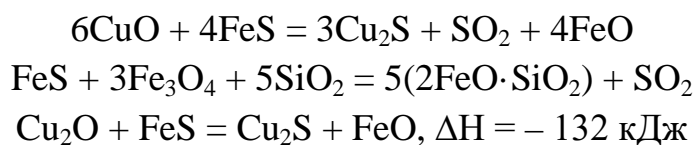


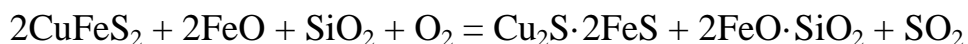
Рис. 60. Ватержакетна піч: 1 – шахта печі, 2 – повітропровід, 3 – горно, 4 – фурми.

Після плавлення руди, відбувається розшарування на нижній шар, що містить сполуки сульфуру з густиною близько 5 г/см^3 (штейн), та верхній – сплав оксидів з густиною біля 3 г/см^3 (шлак). Штейн, що виходить з печі, містить 8-15% купруму, а шлак складається з ферум та кальцій силікатів. Для підвищення вмісту міді в штейні, його повторно виплавляють в таких же печах. Штейн, після першої плавки, завантажують шматками розміром 3-10 см з кварцовим піском, вапняком та коксом (7-8%). В результаті другої плавки отримують збагачений міддю штейн та шлак:

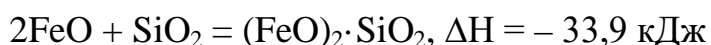
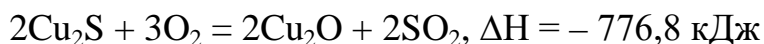
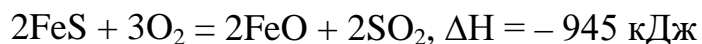


Кольорові метали, що містяться в руді, майже повністю розчиняються в штейні. Штейн складається на 80-90% з купрум та ферум сульфідів: 15-55% Cu, 15-50% Fe, 20-30% S, а також близько 2% цинку, невелику кількість золота та

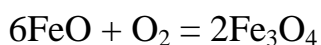
срібла. В процесі плавки намагаються відділити купрум сульфідів від ферум оксидів. Цей процес засновано на більшій спорідненості купруму до сульфуру ніж до кисню.



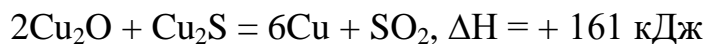
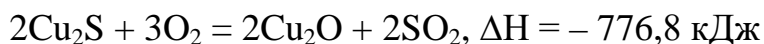
Штейн переплавляється в чорнову мідь в кисневих конверторах (рис. 61) по типу бесемерівських, але з боковим дуттям. Конвертор має довжину 5-10 м та діаметр – 3-4 м, футерований магнезитовою цеглою та обшитий листовою сталлю. Всередині міститься 46-52 фурми по бокам циліндру. Для виливання продуктів та завантаження штейну, конвертор повертається за допомогою роликів на 90° у дві сторони. Продуктивність конвертора дорівнює 80-100 т за одну плавку. Конвертор заповнюється на 1/3 об'єму рідким штейном з 70-80%-ами кварцового піску від загальної маси розплаву. Після чого проводять дуття повітрям протягом 6-24 год до отримання білого штейну, при цьому відбувається окиснення сульфідів:



При нестачі кремнезему, ферум (II) оксид окиснюється до магнетиту:



Температура в конверторі підвищується з 1100-1200°C до 1250-1350°C, внаслідок екзотермічних реакцій окиснення сульфідів. Для підтримання температури 1250-1350°C і охолодження розплаву, додають штейн та мідних брухт. На поверхню білого штейну спливає шлак, який складається з ферум оксидів, силікатів, кремнезему, кальцій, алюміній та магній оксидів, а також 1,8-3,0% міді, та зливається. Зливши шлак, проводять подальше дуття киснем повітря ще протягом 2-3 годин, в результаті чого утворюється *чорнова мідь*:



Для видалення газів з розплаву міді, в нього занурюють сиру деревину (здійснюється дражніння на густину) при цьому водяна пара, що утворюється захоплює газоподібні молекули і видаляє з чорнової міді. Отриману мідь розкислюють, для відновлення Cu_2O сухими дерев'яними жердинами (дражніння на ковкість):



Чорнова мідь містить 98,4-99,4% міді та невеликі домішки цинку, нікелю, олова, миш'яку, срібла, золота.

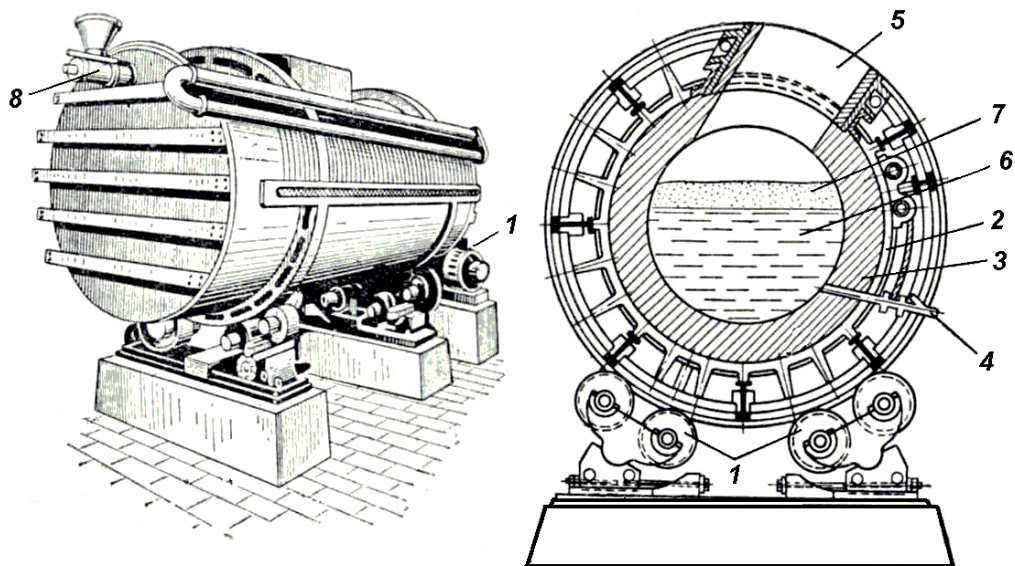


Рис. 61. Кисневий конвертор для виробництва чорнової міді: 1 – тягові ролики, 2 – сталевий кожух, 3 – футеровка з магнезитової цегли, 4 – фурма, 5 – горловина для завантаження, 6 – штейн, 7 – шлак, 8 – шнек для завантаження флюсу.

Для отримання більш чистої міді, чорнову мідь піддають вогняному та електролітичному рафінуванню. При *вогняному рафінуванні* відбувається окиснення домішок та сірки повітрям. Домішки переходять в шлак, а частина – видаляється у вигляді газу з повітрям (As, Sb, Zn, Pb). Процес здійснюють у відбивних печах за температури 1300°C. Кисень окиснює мідь до Cu_2O , який взаємодіє з домішками. Оксиди металів, що утворюються спливають на поверхню міді. Для розкислення міді також використовують фосфорні сплави. При вогняному рафінуванні чистота міді досягає 99,0-99,7%

Електролітичне рафінування міді здійснюється в електролітичних ваннах (рис 62) з довжиною 2,5 м, висотою 1,2 м та шириною 1 м. Анодами слугують пластини чорнової міді 1000X1000X59 мм, масою до 300 кг, а катодами – листи чистої міді товщиною 0,5 мм. Електроліт – це водний розчин сульфатної кислоти (200 г/л) та купрум (II) сульфату (30-40 г/л). Створюється напруга 0,2-0,35 В з густиною струму 100-400 А/м², а температура електроліту підтримується 45-55°C. Анод розчиняється протягом 30 діб. Домішки що містяться у чорновій міді або розчиняються в електроліті (катіони цинку, феруму, кобальту, нікелю), або осідають на дно ванни (срібло, золото, селен, платина, арсен, стибій, бісмут, олово, телур), утворюючи шлак, який переробляють для отримання благородних металів. Чистота рафінованої міді досягає 99,9-99,95%

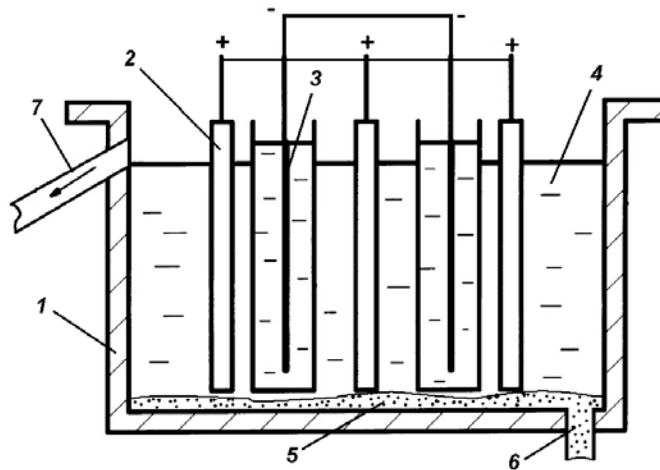
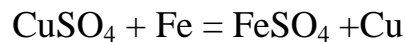


Рис. 62. Схема ванни для електролітичного рафінування міді: 1 – корпус ванни, 2 – мідний катод, 3 – мідний анод, що розчиняється, 4 – електроліт, 5 – шлам, 6 – отвір для випуску шламу, 7 – отвір для зливу електроліту.

Останнім часом мідь добувають за допомогою підземного вибуговування руди (*гідрометалургійним способом*). При цьому використовуються слабкі розчини кислот (H_2SO_4) та лугів (NH_3 або $(NH_4)_2CO_3$), які під землею вступають у реакцію з рудою, і збагачуються міддю. Концентрований розчин підіймається на поверхню, і чиста мідь виділяється за допомогою екстракції органічними речовинами, або за допомогою металів, переважно, залізом:



Після екстракції міді, водний розчин збагачується кислотою і повертається у свердловини.

§ 10.3. Виробництво титану

Титан відкрито в 1791 р. Д. Мак-Грегоров (англійським мінералогом) у чорних магнітних залізистих пісках Корнуела і названо спочатку менакєнітом. У 1795 р. німецький хімік М.Г. Клапрот, досліджуючи мінерал рутил, встановив, що він є оксидом нового елемента, який названо титаном. Металічний титан було добуто лише в 1910 р. Хантером. У роки другої світової війни титан застосували як важливий конструкційний матеріал. На початку 50-х років минулого століття було організовано промислове виробництво титану і сплавів на його основі.

Титан досить поширений в земній корі, вміст якого становить 0,61 мас.%. За зовнішнім виглядом титан подібний до сталі. Чистий метал пластичний і ковкий, легко піддається механічній обробці тиском. Температура плавлення титану $1668 \pm 4^\circ C$, кипіння $3300^\circ C$, густина $4,51 \text{ г/см}^3$. Характерною властивістю рідкого титану є його здатність поглинати гази – кисень, азот, водень. Тому повністю видалити гази з титану нагріванням при високому вакуумі не

вдається. Незначні домішки кисню і азоту знижують пластичність металу, а водню – помітно підвищують крихкість. Титан практично стійкий проти дії нітратної кислоти будь-якої концентрації на холоді і при нагріванні. Сульфатна кислота діє на титан по-різному, залежно від концентрації: 5%-ва H_2SO_4 за кімнатної температури на титан не діє, при підвищенні концентрації кислоти швидкість корозії зростає, досягаючи максимуму у 40%-вій H_2SO_4 , потім знижується до мінімуму при 50-65%-вій і знову досягає максимуму в 75-80%-вій H_2SO_4 , після чого знову знижується.

Титан міститься у великій кількості мінералів, яких виділяють до 70, але найбільш важливими є: *Рутил* (TiO_2) має алмазно-металічний блиск, прозорий, червоно-коричневого кольору, іноді жовтуватий, синюватий, фіолетовий або чорний. *Ільменіт* – *ферум метатитанат* ($FeTiO_3$), бурого або буро-чорного кольору, найбільш поширений мінерал титану. Мінерал вперше було знайдено на Уралі в Ільменських горах. Він часто зустрічається разом з магнетитом в титаномagnetитах і разом з гематитом в гематитоільменітах. *Перовскіт* – *кальцій титанат* ($CaTiO_3$), часто містить домішки ніобію, ітрію, марганцю, магнію. Великі родовища перовскіту відомі на Кольському півострові. *Сфен або титаніт* – це кальцій титаносилікат ($CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$). До комплексних мінералів титану належить *ліпарит*.

Найбільш високоякісною сировиною для виробництва основної кінцевої титанової продукції – металу титану і пігментного титан діоксиду, є рутил і *анатаз*, що містять відповідно 92-98% і 90-95% титан діоксиду. На відміну від ільменіту, вони не вимагають попереднього збагачення. В рудах титану міститься від 6 до 35% TiO_2 , ільменітові концентрати мають до 60-62% TiO_2 . Деякі титаномagnetити не піддаються звичайним методам збагачення, оскільки є твердими розчинами TiO_2 у Fe_3O_4 . У цьому разі застосовують металургійний метод збагачення – плавку в електропечах з утворенням чавуну і багатого титаном шлаку. Сировиною для отримання титану є також титаномagnetитові руди ($FeTiO_3$), з яких виділяють ільменітовий концентрат, що містить 40-45% TiO_2 , близько 30% FeO , 20% Fe_2O_3 і 5-7% пустої породи.

Україна має найбільші в Європі ресурси і запаси титану. Родовища розташовані в межах Київської, Дніпровської, Харківської, Житомирської областей і приурочені до Українського щита та Дніпровсько-Донецької западини. Іршанське родовище (Житомирська область), на базі якого працює Іршанський гірничо збагачувальний комбінат (*ГЗК*) із збагачення ільменіту, є одним з наймогутніших. Значний інтерес становить родовище титанових руд у Дніпровській області (у басейні р. Самоткан), де запаси їх практично необмежені. Сировинний потенціал України оцінюється в 900 млн. *t* ільменіту і рутилу, що відповідає близько 30% зафіксованих світових запасів.

Відомо декілька способів отримання титану з руд. Одна з часто застосовуваних схем наведена на рис. 63. Титанові руди піддають збагаченню, в результаті якого одержують концентрати з підвищеним вмістом TiO_2 . Еталонний склад ільменітового концентрату: 50,8% TiO_2 , 36,40% FeO , 7,86% Fe_2O_3 , 1,18% Al_2O_3 , 0,05% Cr_2O_3 , 1,86% SiO_2 , 0,69% MgO , 0,68% MnO , 0,18% CaO .

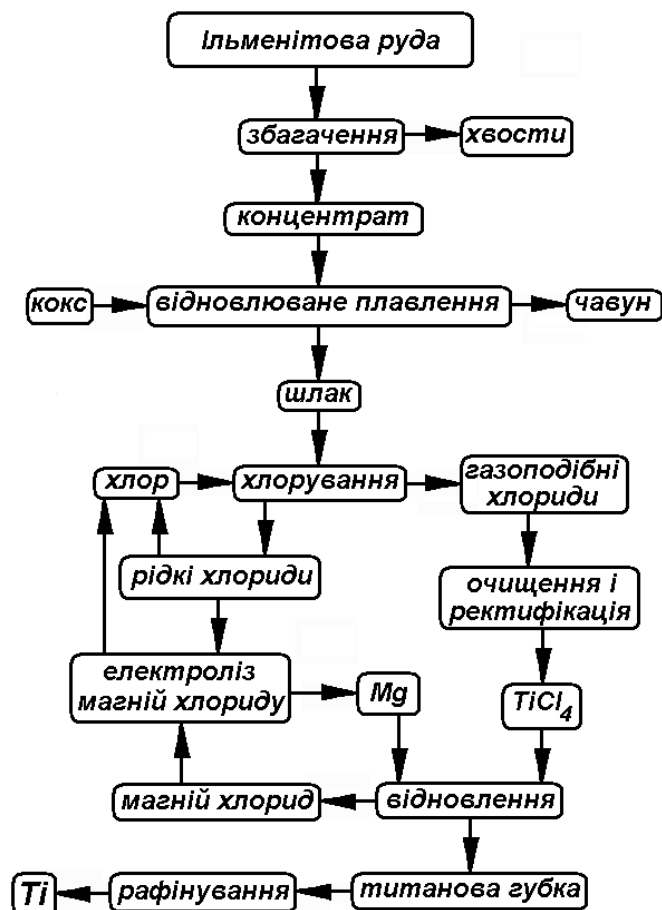
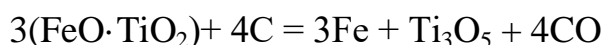


Рис. 63. Схема отримання титану з ільменітової руди

Одержаний після збагачення руди електромагнітним або гравітаційним способом концентрат, піддають відновному плавленню в електродуговій печі з метою видалення ферум оксидів. Для цього концентрат, у суміші з деревним вугіллям, антрацитом або з коксом, плавлять і витримують в печі при 1700°C . У результаті контакту з вуглецевими матеріалами ферум і титан оксиди відновлюються за реакцією



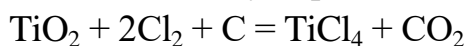
При цьому залізо відновлюється, науглецьовується і утворює побічний продукт – чавун, який збирається на дні ванни печі, відділяючись від решти маси шлаку. Титан діоксид TiO_2 при цьому переходить у шлак. Чавун і шлак розливають окремо у виливниці. Основний продукт цього процесу – титановий шлак – містить 80-90% TiO_2 , 2-5% FeO і домішки SiO_2 , Al_2O_3 ,

CaO та ін. Побічний продукт цього процесу – *чавун*, використовують у металургійному виробництві.

Отриманий титановий шлак піддають хлоруванню. Використовують три способи хлорування титанової сировини: *брикетів, в розплаві солей і киплячому шарі*. При хлоруванні брикетів титановий шлак брикетують з коксом і піддають хлоруванню у спеціальних шахтних печах електроопору – *шахтних хлораторах* (рис. 64) діаметром до 2 м і висотою до 10 м. Перед початком хлорування шахту печі розігрівують і в піч завантажують нагріті до 500-600°C брикети. Після початку хлорування процес відбувається автотермічно. Основним недоліком хлорування брикетів є великі витрати на їх виготовлення, що підвищує собівартість титан тетрахлориду на 10-15%.

Для виготовлення брикетів подрібненні компоненти шихти змішують, брикетують і прожарюють перед хлоруванням. Як в'язучий матеріал для утворення брикетів застосовують сульфітно-целюлозні луги, кам'яновугільний пек, смолу та ін. Для виготовлення брикетів найбільш придатні *вальцьові преси*. Щоб збільшити міцність брикетів, з них видаляють вологу, леткі речовини і збільшують пористість. Брикети прожарюють при 800-850°C без доступу повітря. У нижній частині печі розташовують вугільну насадку, що нагрівається при пропусканні через неї електричного струму. Через фурми всередину печі вдувається хлор.

За наявності вугілля титан з діоксиду переходить в тетрахлорид:



Титан тетрахлорид плавиться при температурі -23°C і кипить при $+136^\circ\text{C}$. Тому, в умовах печі, він інтенсивно випаровується і, захоплюючи за собою леткі хлориди домішок (SiCl_4 , MgCl_2 , FeCl_3 та ін.), прямує в конденсаційну установку. Наявність в установці ряду секцій з різним перепадом температур дозволяє розділити хлориди завдяки відмінності температур кипіння. Виділений титан тетрахлорид піддають очищенню методом ректифікації у спеціальних установках. Малолеткі магній, кальцій хлориди та хлориди інших металів утворюють рідину, з якої електролізом одержують магній і хлор.

Більш удосконалений і економічно вигідний, спосіб хлорування в розплаві хлоридів лужних і лужноземельних металів було розроблено в СРСР. Його використовують для хлорування титанових шлаків. Шихта подається шнеком на поверхню розплаву, а хлор або хлор-повітряна суміш (анодні гази магнієвих електролізерів) надходить у нижню частину хлоратору через фурми. Недоліком хлорування в розплаві є втрати титану з відходами хлоридів.

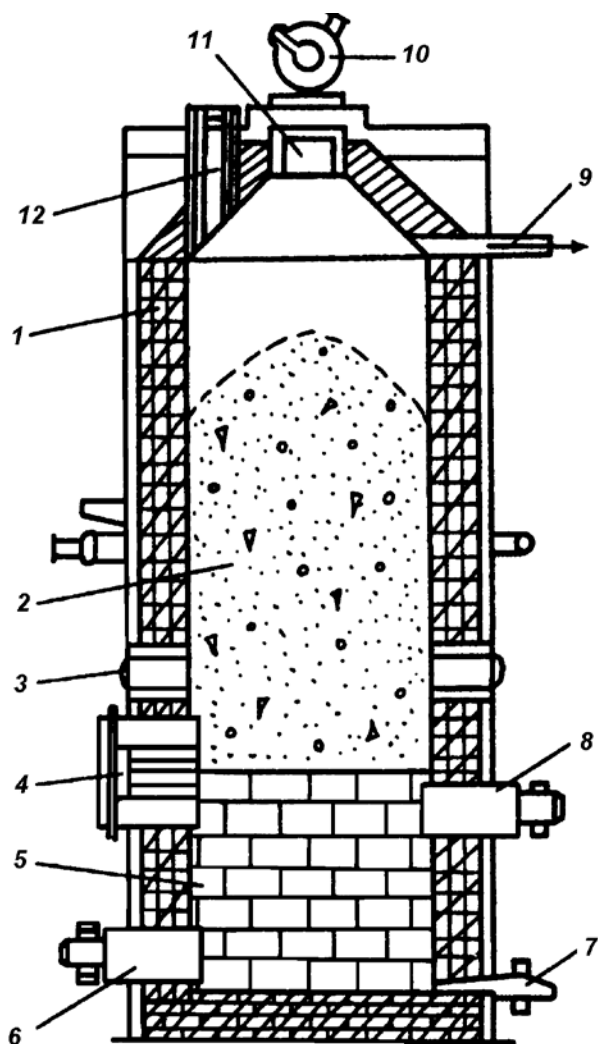
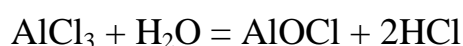


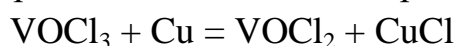
Рис. 64. Схема електронечі для хлорування титану: 1 – корпус з шамотним футеруванням, 2 – брикети шихти, 3 – графітові електроди, 4 – патрубок для подачі хлору, 5 – вугільна насадка електроопору, 6,8 – графітові електроди, 7 – отвір для зливання хлоридів, 9 – патрубок для відводу газоподібного титан тетрахлориду, 10 – пристрій для завантаження брикетів шихти, 11 – засипний конус, 12 – патрубок для видалення паро газової суміші.

У хлораторах з киплячим шаром (КШ) внаслідок інтенсивної циркуляції часточок здійснюється інтенсивний тепло- і масообмін, швидке вирівнювання температури по всьому об'єму шару, що забезпечує високу швидкість перебігу реакцій, простоту регулювання, безперервність процесу (рис. 65). Крім того, усувається необхідність виготовлення брикетів.

Технічний титан тетрахлорид містить домішки у вигляді тонкої механічної зависі, які перед переробкою видаляють. Від механічних домішок позбавляються фільтруванням його через пористі керамічні фільтри або через шар активованого вугілля. Більшість домішок титан хлориду усувають вводячи дозовану кількість води, потрібну для утворення малорозчинного алюміній оксихлориду:



Ванадій оксихлорид відділити ректифікацією важко, оскільки температури кипіння його і титан тетрахлориду близькі, тому його спочатку відновлюють мідним порошком до малорозчинного ванадил хлориду:



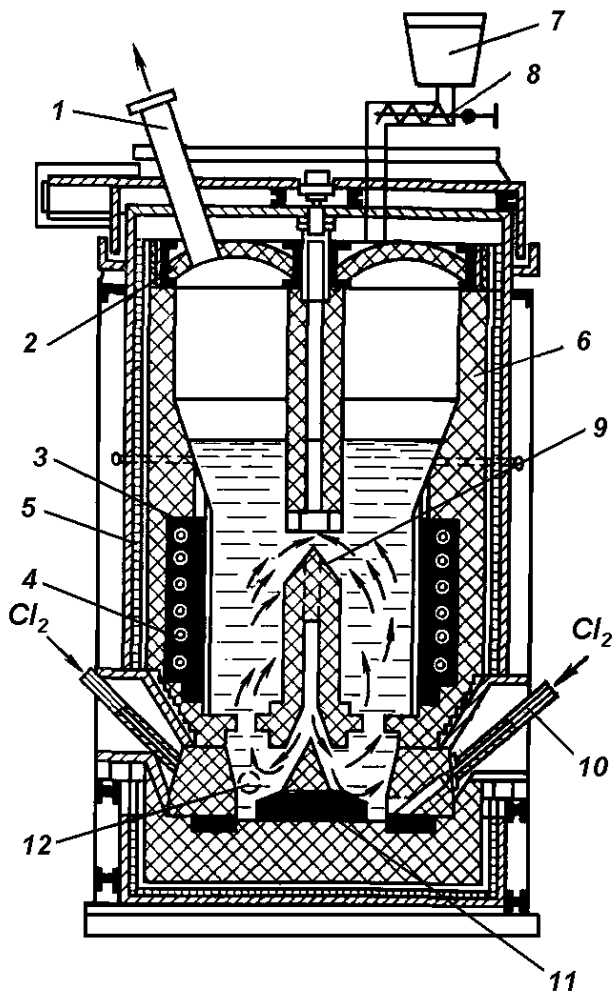
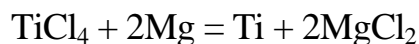


Рис. 65. Хлоратор для хлорування в розплавлених солях: 1 – газопровід, 2 – склепіння, 3 – графітовий електрод, 4 – сталеві труби для відведення тепла проточною водою, 5 – кожух хлоратора, 6 – шамотна футеровка, 7 – бункер з шихтою, 8 – шнековий живильник, 9 – перегородка для створення циркуляції розчину, 10 – фурма, 11 – донний графітовий електрод, 12 – нижній злив розплаву.

Високий ступінь очищення титан тетрахлориду від ванадію досягається при використанні як відновника порошку алюмінію або гідроген сульфід:



Найважливішу технологічну операцію – отримання металевого титану, здійснюють розкладанням титан тетрахлориду натрієм або магнієм, відновленням титан діоксиду і тетрахлориду кальцієм, електролізом хлористих і фтористих сполук титану. У даний час металевий титан досить часто одержують відновленням титан тетрахлориду магнієм. TiCl_4 відновлюють у сталевих ретортах діаметром до 1,5 м заввишки до 3 м (рис. 66). Реторта встановлюється в електрич опору, з якої відкачується повітря і подається аргон. Піч нагрівають до $750\text{-}800^\circ\text{C}$ і в реторту заливають рідкий титан тетрахлорид та магній. Титан відновлюється за реакцією



Після інтенсивного проходження реакції вимикають нагрів і підтримують температуру в межах $750\text{-}850^\circ\text{C}$, регулюючи швидкість подачі тетрахлориду титану, оскільки реакція є екзотермічною, і теплоти реакції достатньо для підтримання необхідної температури. Тверді частинки відновленого титану спікаються в пористу масу – губку, яка відкладається на гарячих стінках

реторти. Рідкий магній хлорид періодично випускають через патрубок у дні реторти, оскільки його об'єм в 10 разів перевищує об'єм титанової губки. За один раз зливають 100-200 кг магній хлориду, який направляють в електролізний цех для отримання металевого магнію і хлору.

Після введення розрахункової кількості $TiCl_4$ і загасання реакції, включають обігрів і витримують реторту ще протягом 1 години при температурі $900^\circ C$ для завершення відновлення. Весь процес відновлення у заводських умовах триває 30-35 годин. Реторту витягують з печі краном і охолоджують на окремому стенді декілька годин до температури $20-40^\circ C$.

Для розділення продуктів реакції, що складаються з титанової губки (50-70%), залишку магній хлориду (15-20%), що заповнює пори губки, і надлишку магнію (30-35%), користуються різницею тиску їх парів. Тиск пари титану дуже малий, тиск пари магній хлориду – близько $1 \cdot 10^3 Pa$, металевого магнію – близько $10 \cdot 10^3 Pa$. Дистиляцію магнію і магній хлориду проводять при температурі $900^\circ C$ і залишковому тиску близько $0,1 Pa$ протягом декількох десятків годин. Відокремлений дистиляцією магній знову використовують як відновник титану. Кришку реторти знімають і закріплюють замість неї охолоджуваний водою конденсатор. Пневматичними зубилами вибивають з реторти титанову губку, оскільки вона часто щільно приварюється до стінок реторти.

Титанову губку дроблять і ретельно сортують. Найчистішу губку спрямовують на переплавлення, а низькосортну, що містить включення хлоридів, брикетують і використовують як розкислювач сталі у чорній металургії. Для отримання виробів з титану і його сплавів дуже важливі його пластичність, зварюваність, а також термостійкість. Тому в титановій губці не повинно бути більше $0,012\% Cl_2$, $0,1\% O_2$ і $0,04\% N_2$.

Крім магнійтермічного відновлення титану застосовують ще натрій-, кальцій- і алюмотермічне відновлення та відновлення кальцій гідридом. Алюмотермічне відновлення з використанням теплоти реакції значно здешевлює процес.

Для отримання компактних зливоків титану губку плавлять у *вакуумній дуговій печі*, щоб уникнути забруднення титану газами повітря. Матеріал тигля також може забруднити титан, тому плавлення ведуть у мідному кристалізаторі, стінки якого охолоджуються водою. Твердіючи близько холодних стінок, титан не сплавляється з міддю.

Зливок титану, поміщений на піддон кристалізатору, служить одним полюсом дуги постійного струму, а електрод, що витрачається, з пресованої губки титану служить іншим полюсом, який опускають в кристалізатор

зверху. Титановий електрод плавиться, і тому називається тим, що витрачається.

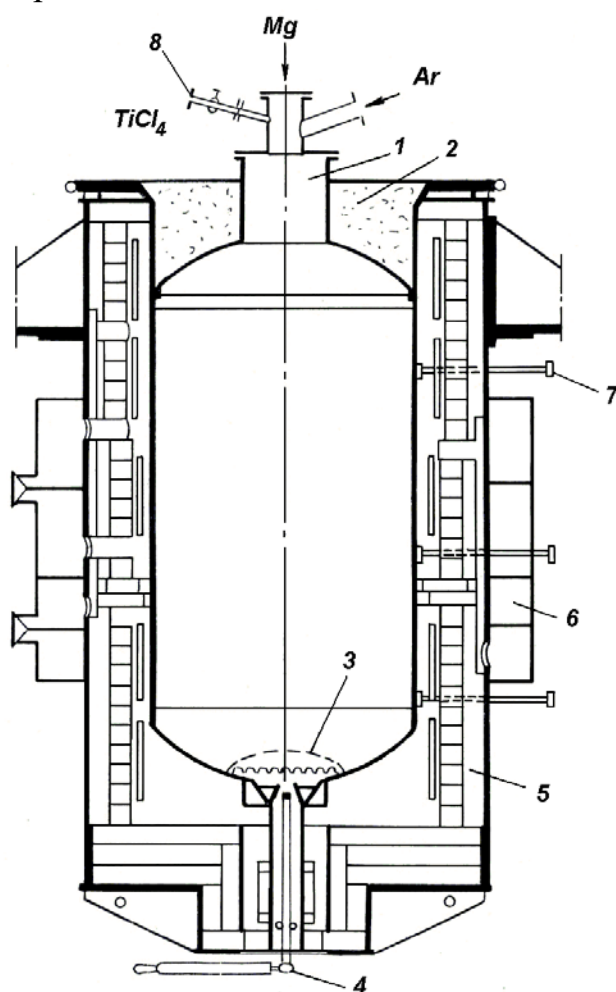


Рис. 66. Електропеч і реторта для відновлення титан тетрахлориду: 1 – реактор; 2 – кришка з теплоізоляцією; 3 – перфороване дно; 4 – патрубок для заливання магній хлориду; 5 – електропеч опору; 6 – колектори для подачі охолодженого повітря; 7 – термошуп; 8 – труба для введення титан тетрахлориду.

Стабілізацію дуги в печі і перемішування рідкого металу здійснюють за допомогою *соленоїду*, що оточує плавильний простір кристалізатора. Схема вакуумної дугової печі (ВДП) для плавлення з електродами, що витрачаються, показана на рис. 67. Вона має пристрій для вертикального переміщення електроду, а іноді і опускання дна піддону мідного кристалізатору. Перед початком плавлення, електрод, що витрачається, ретельно сушать, і з плавильного простору печі відкачують повітря до залишкового тиску, що дорівнює приблизно 7 Па . Опускаючи електрод, запалюють дугу і розтягують її полем соленоїда, проводячи плавлення при густині струму $7-10 \text{ А/см}^2$ (діаметр зливка $300-500 \text{ мм}$). Повільно опускаючи електрод, що витрачається, одержують зливки титану більшого перетину, який приварюють до тримача електроду іншої печі, і повторюють переплавлення.

Як при першому, так і при другому плавленні з електродом, що витрачається, довжину дуги витримують $20-35 \text{ мм}$, а напругу 30 В . Для отримання сплавів титану з алюмінієм, марганцем, ванадієм, хромом та іншими металами, легуючі добавки домішують до губки, що надходить на виготовлення електроду для першої плавки. При другому плавленні вони

остаточно і досить рівномірно розподіляються в об'ємі зливка. Звичайна чистота титану, що отримують переплавленням губки, становить 99,6-99,7%. Для отримання чистішого металу потрібне додаткове рафінування. Маса отриманого зливка від 500 до 5000 кг. Зливки використовують для вальцювання, кування або штампування.

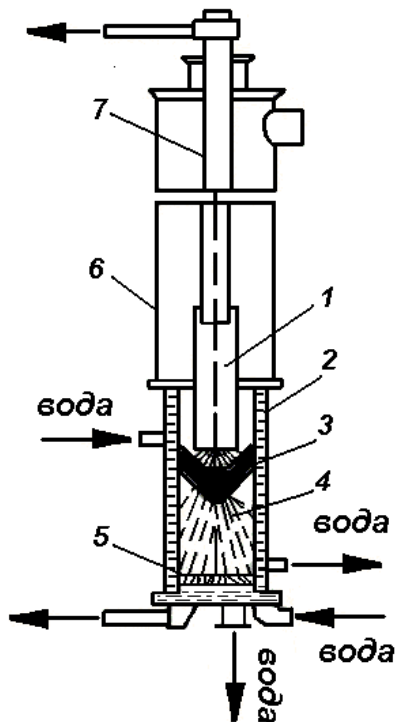
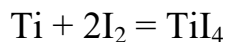


Рис 67. Схема вакуумно-дугової печі з електродом, що витрачається: 1 – електрод, що витрачається, 2 – кристалізатор, що охолоджується водою, 3 – зливочник титану, 4 – розплавлений титан, 5 – мідний піддон; 6 – вакуумна камера; 7 – провідник струму.

Виробництво титану й магнію здійснюють на одному заводі, оскільки магній хлорид, що є побічним продуктом при виробництві титану, служить основною сировиною під час добування магнію. Водночас хлор з виробництва магнію використовують для хлорування титану.

Часто потрібен і чистіший метал ніж отриманий з титанової губки, що містить близько 99,9% титану. Чистий титан отримують у невеликих кількостях переробкою губки йодидним способом, що використовує оборотність реакції



При температурі 100-200°C рівновага реакції зміщена вправо, а при 1300-1500°C – вліво.

Титанову губку завантажують в кільцевий простір між стінкою *реторти* і молібденовою сіткою (рис. 68). На молібденових тримачах зигзагоподібно закріплюють дріт з чистого титану діаметром 3-4 мм і завдовжки близько 10 м. Після герметизації кришки і відкачування повітря до залишкового тиску 0,1-0,001 Па, реторту поміщають в термостат з температурою 100-200°C і всередині її особливим пристроєм розбивають ампулу з йодом. Пари йоду, заповнюючи весь простір реторти, реагують з титановою губкою, утворюючи пари титан тетрайодиду. Титановий дріт нагрівають до 1300-1500°C, пропускаючи через нього струм. На розжареному дроті ці пари розкладаються,

утворюючи кристали чистого титану, і вивільняють йод, який знову реагує з холоднішою титановою губкою. На поверхні дроту поступово нарощується чистий титан. Такий метод очищення металів називається *методом транспортних реакцій*. Компактний пластичний титан добувається з титанової губки або порошку вакуумною дуговою плавкою і способами порошкової металургії.

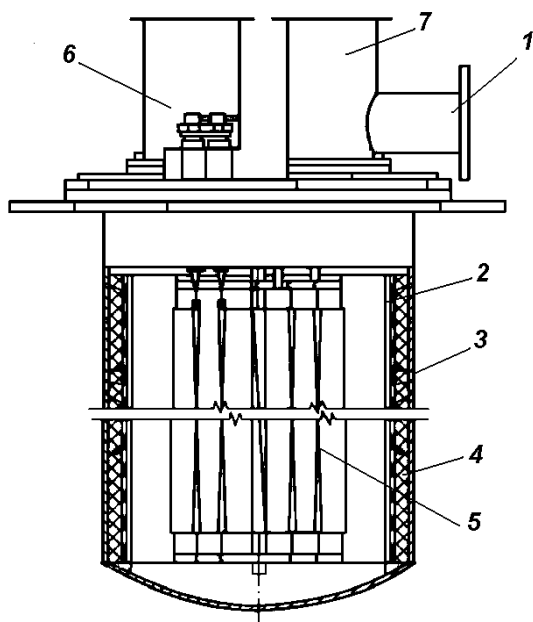


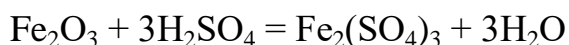
Рис. 68. Схема установки отримання титану високої чистоти: 1 – фланець для приєднання до вакуумної системи, 2 – молибденова сітка, 3 – стінка реактора, 4 – титанова губка, 5 – багатопетльовий нагрівач з чистого титану, 6 – випарник для йоду, 7 – вентиль вакуумного насоса.

§ 10.4. Отримання титан діоксиду

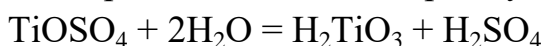
Велика частина титанових руд відправляють на отримання титан діоксиду. Найбільшу кількість титан діоксиду добувають з ільменітових концентратів сірчаноокислотним способом. Розкладання ільменіту ведуть концентрованою сульфатною кислотою при 180-200°C протягом 5-10 хв. Внаслідок розкладання утворюється плав, який складається з дрібнокристалічних титаніл сульфатів ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ферум сульфатів і залишків сульфатної кислоти. Процес відбувається за такою схемою:



Ферум (III) оксид, що завжди міститься в ільменіті, реагує з сульфатною кислотою:

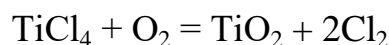


Для очищення розчину від сполук феруму спочатку ферум (III) відновлюють залізною стружкою до ферум (II), а потім проводять кристалізацію залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, використовуючи значне зменшення його розчинності при охолодженні розчину. Розчин фільтрують від залісної стружки, охолоджують, кристали купоросу відокремлюють в кристалізаторах, а очищений розчин піддають гідролізу:



Для утворення тонкодисперсного титан діоксиду, придатного в якості пігменту, гідроліз слід проводити з розчинів, в яких міститься 180-200 г/л TiO_2 і pH не більше 2. З розчинів, що містять 120-150 г/л TiO_2 , виділяється метатитанатна кислота, при прожарюванні якої утворюється крупнодисперсний титан діоксид. Осад метатитанатної кислоти фільтрують, промивають і прожарюють при 1000-1100°C, що забезпечити повне видалення SO_3 . На добування 1 т TiO_2 витрачається 3 т ільменіту, 5 т сульфатної кислоти і близько 0,25 т залізної стружки. Недоліком сульфатнокислотного способу переробки ільменітового концентрату є велика витрата сульфатної кислоти.

В останні роки поширюється виробництво титан діоксиду з титан тетрахлориду. Для добування титан діоксиду з тетрахлориду найчастіше застосовують спосіб «спалювання» – взаємодію парів TiCl_4 з киснем при високих температурах:



Ця реакція відбувається з достатньою швидкістю при 900-1000°C і здійснюється безперервно. Добутий хлор повертається на хлорування.

Застосування титану і його сполук. Сьогодні титанові сплави широко застосовують в авіаційній техніці. Титанові сплави в промисловому масштабі вперше були використані в конструкціях авіаційних реактивних двигунів. Застосування титану в конструкції реактивних двигунів дозволяє зменшити їхню масу на 10-25%. Титанові сплави незамінні для надзвукових літаків. Поступово розширюється застосування титану в гелікоптерах, головним чином, для деталей системи несучого гвинта, приводу, а також системи керування. Важливе місце займають титанові сплави в ракетобудуванні. Завдяки високій корозійній стійкості в морській воді, титан і його сплави знаходять застосування в суднобудуванні для виготовлення гребних гвинтів, обшивання морських судів, підвідних човнів, торпед і т.д. На титан і його сплави не налипають черепашки, що зменшує опір судна при його русі.

Титан і його сплави застосовують у хімічній, нафтохімічній, целюлозно-паперовій і харчовій промисловості, кольоровій металургії, енергомашинобудуванні, електроніці, ядерній техніці, гальванотехніці, при виробництві озброєння, для виготовлення броньових плит, хірургічного інструменту, хірургічних імплантатів, опріснювальних установок, деталей гоночних автомобілів, спортінвентарю (ключки для гольфа, спорядження альпіністів), деталей ручних годинників і навіть прикрас.

Із сполук титану найбільше широко застосовується титан діоксид. У 1908 р. у США і Норвегії почалося виготовлення білила з TiO_2 . Такими білилами можна пофарбувати в кілька разів більшу поверхню, чим тою же кількістю свинцевого чи цинкового білила. До того ж, у титанового білила

більша відбивна здатність, воно не отрутне і не темніє під дією гідроген сульфїду. Титан діоксид входить до складу деяких медичних препаратів, зокрема мазей проти захворювань шкіри. Також він є складовою порцелянових мас, тугоплавкого скла, керамічних матеріалів з високою діелектричною проникністю. Як наповнювач, що підвищує міцність і термостійкість, TiO_2 вводять у гумові суміші.

Серед нових матеріалів, яким наука приписує велике майбутнє, слід зазначити сполуки титану з алюмінієм, нікелем і карбоном. Інтерметаліди Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$ передбачається використовувати при робочих температурах до $700^\circ C$. Титан карбіди мають дуже високу твердість і зносостійкість, що дозволяє використовувати їх замість алмазних насадок ріжучого інструменту.

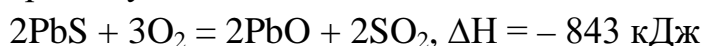
§ 10.5. Виробництво свинцю

Свинець, як і мідь, застосовувався в побуті за кілька тисячоліть до нашої ери. Він не мав такого культурного значення як мідь, що пояснюється фізичними властивостями свинцю: м'якістю і малою міцністю. Ці властивості свинцю робили його непридатним для виготовлення знарядь виробництва, а також засобів ведення війни. Крім металічного свинцю були відомі деякі його сполуки (*глет* і *свинцеве білило*). Металічний свинець широко використовується при виготовленні хімічної апаратури, акумуляторів, кабелів, для захисту від радіоактивного випромінювання та для багатьох інших цілей.

Свинець має температуру плавлення $327^\circ C$, густину $11,3 \text{ г/см}^3$, помітно випаровується при $600-700^\circ C$, має погану електро- і теплопровідність, добре піддається механічній обробці. Він зустрічається в природі у вигляді різних мінералів, з яких найважливішими є плюмбум сульфід (PbS) – *галеніт*, або свинцевий блиск, і плюмбум карбонат ($PbCO_3$) – *церусит*, або біла свинцева руда. Крім того, плюмбум зустрічається у вигляді сульфатів, хлоридів, хроматів, арсенатів та інших солей. Свинцеві руди завжди є поліметалічними і містять: *Zn, Cu, Sn, Ag, Au, Cd, Se, Te* та ін. Родовища свинцевих руд є в Казахстані, Узбекистані, Киргизії, Таджикистані, у Сибірі, Забайкаллі та в інших районах Росії. У рудах міститься не більш як 6-18% свинцю, 6-24% цинку, 1-3% міді, 1-14 г/т золота і 100-500 г/т срібла. Поліметалічні руди, зокрема свинцеві, піддаються збагаченню, причому утворюються окремо свинцеві і цинкові концентрати, в яких міститься від 40 до 75% свинцю.

В металургії свинець добувається пірометалургійним способом. Типовим пірометалургійним способом добування свинцю є *відновлювальна плавка у шахтних печах* окиснених природних або випалених сульфідних концентратів, які попередньо піддаються агломерації. Процес складається з двох стадій: випалювання PbS до PbO , і відновлення PbO до металічного свинцю.

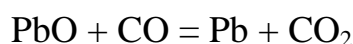
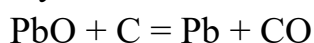
Випалювання здійснюють у механічних печах або агломераційних машинах, застосовуючи повітряне дуття:



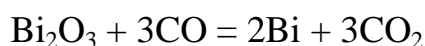
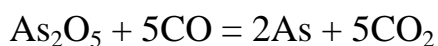
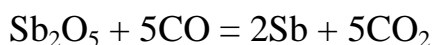
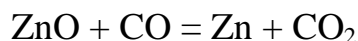
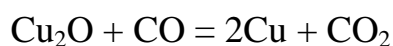
Реакція може відбуватись при температурі близько 380°C, але здійснюють її при 700°C, щоб запобігти утворенню плумбум сульфату і прискорити процес випалювання. Для того щоб утворилась пориста маса пеку, яка буде придатна для подальшої переробки у шахтних печах, у шихту вводять вапняк, вапно або кварц, залежно від складу пустої породи руди. Якщо руда містить мідь, то випалювання ведуть так, щоб сірки було досить для утворення штейну при плавці у шахтних печах, тобто щоб можна було відділити свинець від міді. Якщо в рудах є арсен і стибій, то випалювання потрібно вести при температурі, яка забезпечить їх сублімацію у вигляді As_2O_3 і Sb_2O_3 . Сірчистий газ (SO_2), що утворюється при випалюванні, після очистки від пилу використовується для виробництва сульфатної кислоти.

Другу стадію процесу добування свинцю – відновлення, проводять у *ватержакетних печах*. Відновником і паливом є кокс, а флюсами – вапняк, кварц і залізна руда, яка потрібна для розкладання PbS , що залишився після випалювання, а також для утворення шпейзи (*штейза* – суміш арсенітів металів).

Відновлення відбувається при взаємодії PbO з вуглецем і CO , що утворюється під час кисневого дуття:



При цьому використовується більша, ніж у свинцю, спорідненість феруму до кисню. Відновлення здійснюють, регулюючи температуру плавки і концентрацію CO , так, щоб свинець відновлювався, а ферум переходив у шлак. Щоб процес плавки був ефективним, у зоні фурм потрібно підтримувати температуру 1250-1300°C, у *горні* – 900-1100°C і у зоні *колошників* – 250-400°C. В умовах плавки разом з свинцем відновлюються домішки:



В результаті плавки утворюється металічний свинець (*веркблей*), в якому міститься 92-99% Pb і домішки благородних та інших металів, що були в руді до переробки. Купрум сульфід утворюють штейн, сполуки арсену і стихію – шпейзи, а силіцій, кальцій, алюміній оксиди та інші сполуки переходять у шлак. Гази і пил шахтної плавки свинцю пропускаються через пиловловлювач

для затримання і використання цінних металів (Cd, Zn, Pb), а газу, що містить 50-80% CO, використовують як паливо.

Для добування свинцю з багатих сульфідних концентратів п्लомбуму застосовується *метод горнової плавки*, яка ґрунтується на реакціях між п्लомбум сульфідом, оксидом і сульфатом. Якщо змішати у відповідних пропорціях PbS і PbO або PbS і PbSO₄, то при нагріванні ці речовини реагують між собою з утворенням металічного свинцю і сульфур діоксиду:



У зв'язку з успіхами селективної флотації, внаслідок якої добувають багаті свинцеві концентрати, що містять до 75% свинцю, і легкістю добування свинцю з сульфідних концентратів способом горнової плавки, цей спосіб став досить поширений. Простота апаратури (*горн* – проста коритоподібна піч), невеликі витрати палива і порівняно чистий веркблей, що при цьому утворюється, сприяють промислому застосуванню горнової плавки. Але горнова плавка має і ряд істотних недоліків, що стримують її поширення – відсутність використання печей великої продуктивності, великий винос пилу, важкі умови праці, необхідність використання концентратів з високим вмістом свинцю.

Рафінування свинцю. Веркблей, що утворюється при виплавленні свинцю, має домішки **Cu, Sn, As, Sb, Bi, Au** і **Ag**, які погіршують механічні властивості свинцю, роблять його крихким, зменшують корозійну стійкість проти дії сульфатної кислоти. Тому подальша переробка металу полягає у вилученні дорогоцінних металів і очистці свинцю від домішок. Процес рафінування веркблею поділяється на видалення міді, олова, арсену і стибію, срібла, цинку та вісмуту.

Для рафінування свинцю застосовують два способи: пірометалургійний і електролітичний. Більш поширений є пірометалургійний спосіб. Видалення міді із свинцю здійснюють у котлах або у відбивних печах *ліквацією* (розшаруванням), з наступною обробкою розплаву сіркою. Під час ліквації міді використовується обмежена її розчинність у свинці при низькій температурі. Із зниженням температури до 340-360°C значна кількість міді, заліза, сірки у вигляді сульфідів і тугоплавких сполук металів з стибієм і арсеном спливає на поверхню розплавленого свинцю у вигляді кристалів, які знімають сітчастими ложками (*шумівками*). Разом з міддю збирають частину свинцю і благородних металів. Вміст міді знижується до 0,1%. Для більш повного видалення міді (до тисячних часток відсотку) у розплав додають сірку. Купрум сульфідів, що при цьому утворюються, спливають на поверхню металу, а благородні метали залишаються у свинці.

Мідь також можна видаляти *методом зейгерування*. Твердий сплав свинцю нагрівають до температури плавлення свинцю, внаслідок чого рідкий свинець відділяється від сполук міді, які при цій температурі залишаються твердими. Сполуки міді з домішками свинцю знову повертають у вихідну сировину для виплавляння штейну, веркблею і шлаку.

Після видалення міді із свинцевого сплаву видаляють олово, арсен і сурму (стибій), окисненням або обробкою розплавленого свинцю NaNO_3 , NaOH і NaCl (*спосіб Гартіца*). Окислювальний процес здійснюють при $800\text{-}900^\circ\text{C}$ у відбивних печах, використовуючи кисень повітря, що міститься у пічних газах, а також окисген плюмбум (II) оксиду, який утворюється у розплаві. Оксиди частково випаровуються, а частково утворюють різні сполуки з глетом і плюмбумом, які спливають на поверхню розплавленого свинцю. Ці сполуки збирають, і з них потім вилучають олово, арсен і сурму. Вищі станум, арсен і стибій оксиди при дії розплавленого NaOH утворюють натрій арсенати, станати і антимоніти (стибати), які легко відділяються від свинцю. Цей процес відбувається у дві стадії: спочатку домішки переводяться у вищі оксиди, а потім вони реагують з NaOH , утворюючи з ним відповідні сполуки, що нагромаджуються у розплаві. Для прискорення процесу окиснення застосовують натрієву селітру. Процес відбувається при $400\text{-}420^\circ\text{C}$. Щоб знизити температуру плавлення лужного плаву і полегшити наступне вилучення металів, до сплаву вводять NaCl . Плав переробляють гідрометалургійним способом, який ґрунтується на різній розчинності утворених солей у воді і розчинах NaOH , залежно від температури і концентрації лугу. Внаслідок лужного рафінування веркблею вилучаються домішки у вигляді промислових продуктів, і утворюється свинець високої чистоти.

Видаливши олово, миш'як і сурму, із свинцю видаляють благородні метали. Є два способи очистки свинцю від срібла і золота: спосіб купелювання і спосіб Паркеса.

Спосіб купелювання (назва походить від форми печі – *купелі*) застосовується при очищенні багатого на благородні метали свинцю. Внаслідок дії кисню на рідкий сплав свинцю з сріблом, свинець окиснюється і перетворюється на глет, який поглинається стінками купелі, а на купелі залишаються благородні метали із незначними домішками міді, вісмуту, свинцю тощо. Цей спосіб тепер майже не застосовують.

Нині у металургії загальноприйнятим способом вилучення срібла є *спосіб Паркеса*. В розплавленій свинець добавляють цинк, який утворює з сріблом і золотом тугоплавкі сполуки, що спливають на поверхню розплаву. Спосіб Паркеса дає змогу вилучати благородні метали навіть при дуже малому вмісті

їх у свинці і без перетворення його у глет. Щоб вилучити благородні метали за способом Паркеса, свинець розплавляють, і при температурі близько 500°C добавляють у розплав цинк у вигляді чушок, а також оборотну цинкову піну від попередніх операцій, і перемішують протягом 20-30 хв. Далі ванну охолоджують до 350°C і знімають застиглу піну шумівкою вручну або за допомогою пресу. З отриманої піни відганяють цинк, а залишок піддають купелюванню, щоб відділити благородні метали від свинцю і цинку. Обробку свинцю цинком залежно від умов ведуть у три стадії: спочатку знімають піну золота, потім піну срібла і піну з цинком, в якій міститься невелика кількість срібла. Піну з цинком використовують для обробки наступної порції свинцю. Весь процес триває 30-60 хв. Частина цинку, що залишився в розплавленому свинці, видаляють окисненням киснем повітря або водяною парою, а також хлоруванням. Залишки цинку можна видаляти і за способом Гарріса, не застосовуючи селітри, оскільки для окиснення цинку досить і лугу.

Щоб очистити свинець від вісмуту, розплавлений свинець обробляють кальцієм або магнієм. Вісмут з лужноземельними металами утворює нерозчинні у свинці сполуки (Bi_2Ca_3 і Bi_2Mg_3), які спливають на поверхню. Для видалення залишків кальцію і магнію, свинець обробляють лугами за способом Гарріса.

Електролітичне рафінування свинцю аналогічне електролітичному рафінуванню міді. Анодом є неочищений свинець, а катодом – чистий свинець. Найчастіше на електроліз надходить заздалегідь рафінований свинець, в якому міститься тільки вісмут. Якщо в свинці багато вісмуту, електролітичне рафінування відбувається у більш складних умовах із застосуванням електролітичної ванни з гексафлуоридосилікатної кислоти ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$) у суміші з плюмбум гексафлуоридосилікатом ($\text{Pb}[\text{SiF}_6]$). Електролітичне рафінування за таких умов малопродуктивне, потребує великих затрат коштів і шкідливе, у зв'язку з виділенням при електролізі гідроген флуориду.

Свинець випускають чотирьох марок. Для акумуляторних батарей застосовується свинець марки C_1 , в якому його не менш як 99,98%. Кислотостійкий (марка C_2) – містить не менш як 99,95% свинцю, і не більше 0,01% стибію, 0,05% заліза і 0,003% вісмуту. Марка C_3 з вмістом 99,7% свинцю застосовується для виготовлення припоїв, бабітів, типографського сплаву, оболонки для кабелів тощо, а марка C_4 з вмістом 99,5% свинцю – для виготовлення невідповідальних виробів.

Свинець є промисловою отрутою, що легко потрапляє в організм людини через дихальні шляхи і травний тракт. Найбільш небезпечні аерозолі, які утворюються при випаровуванні розплавленого свинцю. У шлунковому соці добре розчиняються плюмбум карбонат (PbCO_3) і сульфат (PbSO_4). Плюмбум

погано видаляється з організму і з часом накопичується у кістках, печінці і нирках. Тому робота з отриманням свинцю є досить шкідлива для людського організму.

§ 10.6. Виробництво олова

Олово – один з небагатьох металів, відомих людині ще з доісторичних часів. Олово і мідь були відкриті раніше заліза, а їхній сплав, *бронза* – це, очевидно, найперший «штучний» матеріал виготовлений людиною. Результати археологічних розкопок дозволяють вважати, що ще за п'ять тисячоліть до нашої ери люди уміли виплавляти й чисте олово. Відомо, що стародавні єгиптяни олово для виробництва бронзи возили з Персії. *Каситерит* – найважливіший з мінералів олова (SnO_2). Інший важливий мінерал – *станин*, або олов'яний колчедан (Cu_2FeSn_4).

У сучасних умовах процес одержання олова багатоступінчастий і трудомісткий. Руди, з яких виплавляють олово, складні за складом, у них присутні *Si, Fe, Pb, Cu, Zn, As, Al, Ca, W* та інші елементи. Олов'яні руди рідко містять більше 1% Sn. Виробництво олова з руд і розсипів завжди починається з гравітаційного збагачення. Методи збагачення олов'яних руд досить різноманітні.

Основний компонент олов'яного концентрату залежить від сировини, і ще від того, яким способом цей концентрат одержували. Вміст олова в ньому коливається від 40 до 70%. Концентрат направляють у печі для випалу (при 600-700°C), де з нього віддаляються відносно легкі домішки арсену та сульфур. А велику частину заліза, стибію, вісмуту і деяких інших металів, уже після випалу виділяють хлоридною кислотою. Остання стадія виробництва *чорного олова* – плавка з вугіллям і флюсами у *відбивних* або *електричних печах*. З фізико-хімічної точки зору цей процес аналогічний доменному.

У чорновому олові міститься 5-8% домішок. Щоб одержати метал сортових марок (96,5-99,9%), використовують вогневе або рідше електролітичне рафінування. А потрібне напівпровідниковій промисловості олово, чистотою – 99,99985% одержують переважно методом зонної плавки.

Олово отримують також регенерацією відходів білої жести. Для того щоб одержати кілограм олова, потрібно 2000 старих консервних банок. Всього лише 0,5 г олова приходиться на кожен банку. Але помножені на масштаби виробництва ці 0,5 г перетворюються в десятки тонн. Частина "вторинного" олова становить приблизно третину загального виробництва. Найчастіше залізо обробляють газоподібним хлором. Залізо під час відсутності вологи з ним не реагує. Олово ж сполучається з хлором дуже легко. Утворюється паруюча рідина – *хлорне олово* SnCl_4 , що застосовують у хімічній і текстильній

промисловості, або відправляють у електролізер, щоб одержати там з нього металічне олово і хлор.

Одна третина олова йде на виготовлення припоїв. *Припої* – це сплави олова, в основному зі свинцем, у різних пропорціях в залежності від призначення. Сплав, що містить 62% Sn і 38% Pb, називається евтектичним і має найнижчу температуру плавлення серед сплавів системи Sn–Pb. Він входить до складу припоїв, які використовуються в електроніці та електротехніці. Інші свинцево-олов'яні сплави, наприклад 30% Sn і 70% Pb, що мають широку область затвердіння, використовуються для пайки трубопроводів і як присадний матеріал. Застосовуються також олов'яні припої без свинцю. Сплави олова з сурмою і міддю використовуються як антифрикційні сплави (бабіти, бронзи) в технології підшипників для різних механізмів.

§ 10.7. Виробництво магнію

Магній – один з найпоширеніших у земній корі елементів, він посідає VI місце після окисгену, силіцію, алюмінію, феруму і кальцію. У літосфері (за А.П. Виноградовим) вміст магнію становить 2,1%. У природі магній зустрічається тільки у вигляді сполук. До найважливіших із таких мінералів відносять *магнезит* $MgCO_3$ і *доломіт* $MgCO_3(CaCO)_3$, *карналіт* $MgCl_2(KCl \cdot 6H_2O)$, *кізерит* $MgSO_4$, *енсоміт* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, *каїніт* $MgSO_4(KCl \cdot 3H_2O)$.

У компактній формі і у значних кількостях магній був уперше отриманий у 1828 р. Антуаном Олександром Брутусом Бюссі шляхом нагрівання суміші безводного $MgCl_2$ з калієм у скляній трубці. З цих дослідів почався перший етап металургії магнію, який повністю ґрунтувався на хімічних методах. За технологією, схожою з методом Брутуса Бюссі, у Франції, Англії і Сполучених Штатах працювали невеликі заводи, що виробляли металевий магній. Таке виробництво існувало до кінця минулого століття, поки не був створений електролітичний спосіб отримання магнію.

У 1830 р. Майкл Фарадей отримав декілька грамів металічного магнію, шляхом пропускання електричного струму через розплав $MgCl_2$. У 1852 р. цей метод був детально досліджений і вдосконалений Робертом Бузенем, який також здійснив перше масове виробництво магнію. Для електролізу використовувались два вугільних електроди пілкоподібної форми, що занурювались зверху в розплав зневодненого магній хлориду. Пілкоподібна форма електродів була необхідна для утримання крапель магнію, щоб уникнути їх підйому на поверхню і самозаймання. Принципове значення для підвищення продуктивності грало повне зневоднення магній хлориду. Сучасне апаратне оформлення електролітичного виробництва магнію принципово мало

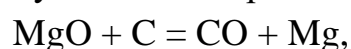
чим відрізняється від першого магнієвого електролізера промислового типу на 300 А, розробленого Гретцелем в 1883 р.

Найпоширеніший спосіб отримання магнію – *електролітичний* – складається з двох процесів: отримання магній хлориду і його електролізу. Основна сировина для отримання магнію – карналіт $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. З метою збагачення, подрібнений карналіт обробляють гарячою водою. Хлориди $MgCl_2$ і KCl переходять в розчин, охолоджуючи який, одержують кристали штучного карналіту. Для видалення вологи його спочатку обпалюють у печах з киплячим шаром, а потім плавлять в електропечах. У випадку використання як сировини магнезиту і доломіту, їх спочатку обпалюють, а потім піддають хлоруванню в присутності карбону, одержуючи $MgCl_2$.

Електроліз магній хлориду здійснюють у футерованих шамотом електролізерах, що складаються з ряду комірок. Вони містять вугільний анод і два катоди у вигляді сталевих пластин. У верхній герметизуючій частині комірки анодний простір відокремлений від катодного шамотною перегородкою, для збирання і відведення хлору, який виділяється в ході електролізу. Електролітом для отримання магнію служить розплав солей, що містить 5-17% $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, KCl з додаванням NaF і KF . Електроліз проводять при температурі 670-720°C, напрузі струму близько 3 В і силі – 30-50 кА. Витрата електроенергії на отримання 1 т магнію становить 15-17 тис. кВт·год.

Катіони магнію, що утворюються у результаті електролізу, розряджаються на катодних пластинах, збираються у краплі і спливають на поверхню електроліту. Рідкий магній періодично, 2-3 рази на добу видаляють вакуумковшом. Йони хлору розряджаються на аноді і виходять на поверхню під перегородку, звідки відкачуються насосом. На дні ванни утворюється шлак.

Карбтермічний спосіб базується на оборотності реакції

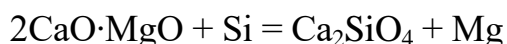


рівновага якої при температурах вище 2000°C зміщено вправо. Пароподібний магній і СО розводять великим об'ємом холодних відновних газів при різкому зниженні температури з 2500°C до 200°C. Таким чином здійснюється «гартування» продуктів реакції, що запобігає їх зворотній взаємодії, і в конденсаторі утворюється твердий порошкоподібний магній, так звана *пусьєра*. Отриманий таким чином метал характеризується високою чистотою (99,97%). Електролітичний процес безперервний на всіх стадіях, тоді як карбтермічний періодичний.

У 1917 р. Гросвенон запропонував відновити MgO елементарним кремнієм при нормальному тиску в атмосфері водню. Відновлення MgO кремнієм

і кремній-алюмінієвими сплавами у вакуумі вперше досліджували в 1925 р. П.Ф. Антипін і А.А. Моїсєєв.

Силіційтермічний спосіб виробництва магнію так само, як і карбтермічний, почав запроваджуватися у промисловості перед Другою світовою війною, і став широко застосовуватися під час війни, коли необхідно було швидко вводити в експлуатацію нові магнієві заводи. Цьому сприяли поширеність дешевої сировини для такого виробництва, і порівняна простота технології силіційтермічного способу. У технології, прийнятій для промислового здійснення цього процесу, вихідною сировиною служить обпалений доломіт, а відновником – феросиліцій із вмістом не менше 75% Si. Суміш цих речовин розжарюють під вакуумом за температури вище 200°C:



Єдиним летким продуктом є пари магнію.

Отриманий чорновий магній містить до 2-5% різних домішок. Тому його піддають рафінуванню – переплавленню з флюсами, що містять магній, барій, калій, натрій хлориди. Переплавлення здійснюється в електропечах при температурі 720°C протягом 0,5-1 год. Перемішування розплаву сприяє розчиненню домішок у флюсі, в результаті чого домішки спливають і переходять в шлак. Піч охолоджують до 670°C і отриманий магній розливають у виливниці, та формують магнієві чушки. Чистота рафінованого магнію досягає 99,9 %. Глибше очищення магнію можна здійснити сублимацією у вакуумі.

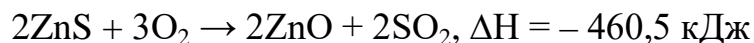
§ 10.8. Отримання цинку

Початок виробництва цинку відносять до XV ст. в Європі в м. Гарц. Близько половини цинку витрачається на покриття виробів з заліза від корозії. Інша частина використовується на виготовлення сплавів з алюмінієм і міддю. Температура плавлення цинку 419,4°C, а густина 7,1 г/см³. Цинкові мінерали, з яких добувають цинк, численні: *сфалерит* або цинкова обманка (ZnS), *смітсоніт* (ZnCO₃) і *каламін* (Zn₂SiO₄·H₂O). Інші мінерали трапляються рідко і промислового значення не мають. Цинкові руди містять 2,0-12,0% Zn, а також мідь, свинець і ряд інших цінних металів. Цинкові концентрати містять 47-60% Zn, 1,5-2,5% Pb, до 3,5% Cu, 3-10% Fe, до 0,25% Cd і 29-33% S, а також талій, індій, галій, германій, селен і телур. Цинкові концентрати є порошками, 50-95% частинок яких менше 0,07 мм, а вміст зерен більше 0,6 мм не перевищує 0,1-0,3%. При збагаченні окиснених руд виходять концентрати, що містять цинк переважно у вигляді смітсоніту і каламіну.

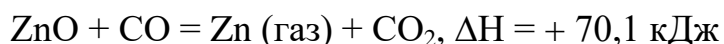
У даний час для добування цинку застосовують два способи: пірометалургійний (*дистиляційний*) і гідрометалургійний. Перший з них був

освоєний значно раніше другого. Близько половини усього цинку одержують саме дистиляційним способом.

Дистиляцію виконують у горизонтальних і вертикальних *ретортах*. У горизонтальних ретортах цинковий концентрат обпалюють при 650-1000°C для перетворення сульфідів в оксиди:



Щоб отримати повністю випалений цинк оксид, використовують двоступеневе випалювання при температурах вище 750°C. Суміш обпаленого цинкового концентрату з дрібним антрацитом або дрібним коксом завантажують у *реторти* з шамоту (рис. 69), горизонтально встановлені у печі та нагріті до 1200-1400°C. У реторті цинк відновлюється:



До основи реторти приєднується *конденсатор* з вогнетривкої глини. В ньому утворюється рідкий цинк, який по мірі накопичення вичерпують. Однак у конденсаторі не всі пари цинку встигають сконденсуватися, і частина їх надходить в залізний *алонж*, надітий на основу конденсатора. У алонжі цинк добувається у вигляді тонкого пилу – *путьєри*. Обігрів реторти здійснюється ззовні, а завантаження і вивантаження відбувається періодично 1 раз на добу. У реторті можуть відновлюватися й інші метали, що містяться у шихті, наприклад, кадмій, свинець, мідь. Однак, тільки кадмій і свинець випаровуються у значній кількості, і можуть забруднювати цинк. Після закінчення дистиляції, конденсатор прибирають, а з реторти вивантажують залишок від дистиляції, що спікся (*раймування*). У раймуванні міститься 6-12% Zn, для добування якого потрібна переробка іншим способом.

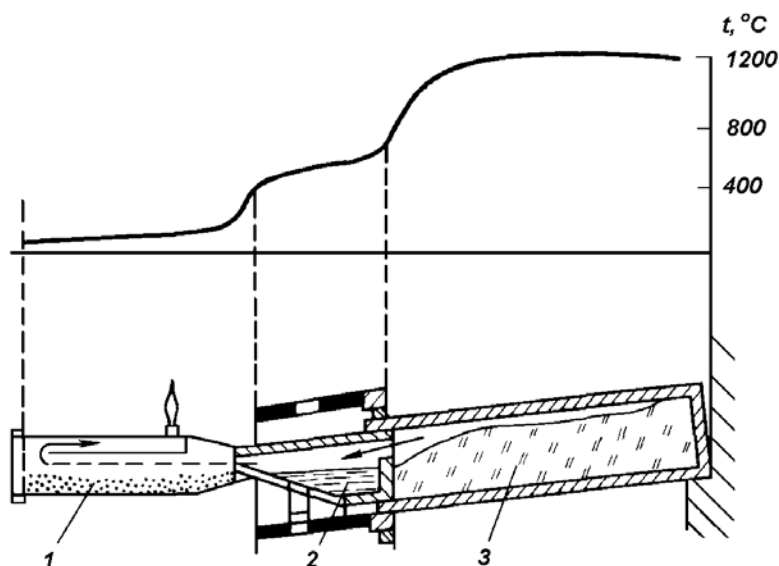


Рис. 69. Установка для дистиляції цинку в горизонтальній реторті: 1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – алонж.

Поперечник горизонтальної реторти не може перевищувати 300-370 мм, а товщина її стінки 30-50 мм. Із збільшенням цих розмірів значно погіршуються передача тепла всередину шихти і швидкість дистиляції. Довжина реторти не повинна перевищувати 1700-1900 мм, інакше при 1400°C вона не витримає навантаження на згин. Реторта заданих розмірів вміщує 80-90 кг шихти, що містить близько 30 кг цинку. При тривалості циклу дистиляції 24 години і виході рідкого цинку 80-83% одна реторта дає не більше 25 кг цинку за добу. Тому на середньому за потужністю сучасному заводі, необхідно мати у дії декілька тисяч реторт. Обслуговуються реторти вручну, а спроби механізувати цю роботу не вдалися.

Електротермічним способом цинк одержують безперервним способом у високих шахтних печах (12-14 м), виготовлених з високосортної вогнетривкої цегли. Шихта складається із пеку, обпаленого концентрату і коксу. Струм підводиться графітовими електродами, встановленими на відстані 8-10 м один від одного по висоті, і проходить через кокс. Між шматками коксу виникають численні електричні дуги, що нагрівають шихту в середньому до 1200°C. Раймування вивантажують безперервно, воно містить 15-16% Zn. Крім цинку, в раймуванні завжди залишаються свинець, мідь і благородні метали, тому воно вимагає додаткової переробки.

За іншим способом дистиляцію в електропечах проводять при повному розплавленні шихти. Обпалений концентрат плавлять у суміші з вугіллям і флюсами при 1300-1350°C, отримуючи рідкий шлак, що служить тілом нагрівання, в нього занурені зверху графітні електроди.

При високій температурі ванни, ще до початку плавлення шихти з неї відновлюють не лише мідь і цинк, але й залізо. Залізо, розчиняючи в собі карбон і мідь, утворює на поді шар мідного чавуну. Загальне перетворення цинку в газу досягає 95%, але лише 80% його вдається отримати у вигляді металу, інша частина переходить в пил і оксиди. Витрата енергії тут вища, ніж при дистиляції з твердої шихти, та досягає 3300 *кВт·год* на 1 т цинку замість 2550-2900 *кВт·год* за першим способом. Переваги дистиляції з розплавленням шихти, у менших вимогах до якості сировини, і більшої комплексності її використання. Для отримання цинку без домішок кадмію, використовують повторну дистиляцію в ректифікаційній колоні при температурі 800°C, при чому утворюється майже чистий цинк 99,96%.

У Англії на заводі Евонмаут були знайдені умови плавлення, що дозволяють отримати цинк у вигляді металу. Шихту і кокс перед завантаженням у піч підігрівають до 800°C, а повітря – до 600°C. Плавлення проводять з підвищеною витратою коксу. В результаті цього в газу переходить до 90% цинку, який не окиснюється. Температура колошникових газів

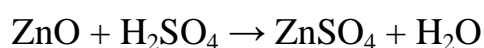
підтримується на рівні 1000°C, за рахунок спалювання частини оборотного конденсаторного газу. Гарячі гази, що містять 8-10% CO₂ і 5-6% парів цинку, надходять у великі конденсатори, де різко охолоджуються. Щоб попередити конденсацію цинку у вигляді пилу, в конденсаторах, інтенсивно розбризкують рідкий свинець встановленими мішалками, які обертаються. Конденсуючись на дрібних краплях свинцю, цинк утворює з ним сплав (2,26% Zn), який безперервно перекачують насосами в роздільну ванну. Під час охолодження, сплав розділяється на два шари: у нижньому з них 2,02% Zn, інше – свинець, а у верхньому близько 99,5% Zn. Нижній шар повертають у конденсатори, а верхній відправляють на рафінування.

Для отримання 1 т цинку потрібно розбризкувати близько 400 т свинцю. При нормальному режимі роботи до 90% цинку одержують з газів у вигляді рідкого металу, а інші 10% у вигляді порошку і оксидів, які повертають в шихту. У шлаках шахтної плавки міститься 0,5% Pb і до 5% Zn.

Рафінування чорного цинку. У цинку, який отримано дистиляцією, звичайно містяться 1-3% Pb, 0,03-0,5% Cd, 0,05-0,3% Fe, 0,05-0,1% Cu, 0,0003-0,05% As. Найпростіше і найдешевше рафінування цинку ліквідацією базується на зниженні розчинності домішок при охолодженні металу до 430-450°C. Після відстоювання протягом 24-36 годин рідкий чорновий цинк ділиться на три шари: нижній містить до 96% Pb, середній складається з твердих кристалів FeZn₇ та включає основну кількість домішок заліза, а верхній за складом продукційний – у ньому залишається до 1% Pb і 0,03-0,04% Fe, що відповідає маркам Ц2 і Ц3.

Ліквідацію проводять у відбивних печах місткістю до 150 т. На поверхні ванни від окиснення цинку пічними газами утворюються порошкоподібні оксиди, що повертаються на дистиляцію. Чорновий цинк періодично завантажують у ванну, і зливають з неї верхній відстій. Відходи ванни, що накопичуються в нижніх шарах, періодично видаляють. Свинцевий сплав придатний для рафінування свинцю від благородних металів, а продукт, що містить залізо, повертають на дистиляцію. Кадмій цим способом не відділяється, а залишається у цинку і втрачається.

Для гідрометалургійної переробки цинкові концентрати теж обпалюють, а потім вилуговують розбавленою сульфатною кислотою, при чому цинк переходить у розчин:



Вилуговування здійснюють у послідовно сполучених чанах з повітряним перемішуванням пульпи. Отримана пульпа відправляється на згущування, фільтрування, очищення та електроліз. Більша частина домішок видаляється під

час першого – нейтрального вилуговування, а решта в процесі додаткового очищення.

Кремнезем і основна маса ферум оксидів залишаються у нерозчинному залишку (*кек*). Одержаний розчин очищають від домішок і піддають електролізу. При цьому на катодах осідає чистий цинк, на анодах виділяється кисень. В розчині накопичується сульфатна кислота, знову придатна для вилуговування обпаленого концентрату. Кількість H_2SO_4 , що виділяється при електролізі, повинна відповідати витраті її на вилуговування недопалку. Цей баланс регулюють умовами відпалу, залишаючи частину сульфуру у вигляді $ZnSO_4$ у недопалку, що не вимагає витрат кислоти при вилуговуванні і під час електролізу. Електроліз проводять при густині струму $350-450 A/m^2$, напрузі $3,5 V$ і температурі $30-50^\circ C$, а кислотність відпрацьованого електроліту становить 10-12% сульфатної кислоти. В якості анодів слугують свинцеві пластини, а катодами – алюмінієві. Вихід за струмом залежить від концентрації цинк-катіонів, густини струму, температури та складу електроліту (в середньому 91-94%). Електроліт містить 120-150 г/л цинку, 50-100 г/л сульфатної кислоти. Для утворення щільного металу в розчин добавляють столярного клею або желатину (100-1000 г на 1 т цинку). Знімають цинк кожні 24 години вручну не припиняючи електролізу.

Гідрометалургійним способом отримують цинк марок *ЦВ, ЦО, ЦІ*, що містить відповідно 99,99; 99,975 і 99,95% Zn.

Контрольні питання та завдання

1. Чому для отримання алюмінію використовують розплав глинозему в кріоліті, а не чистий глинозем?
2. Чому під час випалювання штейну отримують мідь, а не купрум оксид? Яка реакція це підтверджує?
3. Більшість процесів при виробництві титану ведуть в атмосфері аргону. Чому?
4. На яких фізичних властивостях базується очистка свинцю від домішок?

Розв'яжіть задачі:

1. Скільки часу потрібно проводити електроліз електроліту для повного виділення міді при силі струму 0,3 А, якщо вміст міді в електроліті 0,2 г, а вихід за струмом міді 90%.
2. При добуванні алюмінію електролізом глинозему при силі струму 150000 А за добу утворюється 1050 кг Al. Розрахуйте вихід за струмом.
3. Над 50 г п्लомбум (II) оксиду пропустили карбон (II) оксид, об'єм якого при н.у. становить 7л. Таким способом було відновлено 98% маси PbO.

Складіть матеріальний баланс відновлення плюмбум (II) оксиду до вільного металу.

4. Скільки цинку виділиться на катоді при електролізі розчину цинк сульфату, якщо час електролізу 30 хв., сила струму 0,5 А, а вихід за струмом 85%.
5. При повному розчиненні наважки технічного алюмінію масою 1,8 г у надлишку розчину натрій гідроксиду виділився газ об'ємом 2,14 л (н.у.). Визначте масову частку неактивних домішок у цьому зразку алюмінію.

Розділ 11. Хімічна переробка палива

Потреби людства у використанні різних видів енергії завжди стояла досить гостро. Ще за часів початку розвитку суспільства основним способом добування енергії було спалювання різної сировини для отримання тепла. На даний час джерела енергії стали досить різноманітні, серед яких з'явилась атомна енергетика, гідроелектростанції, сонячна енергетика та інші.

Існуючі джерела енергії можна поділити на відновлювану – сонячну, вітрову, геотермальну енергію, гідроенергію, енергію приливів та відливів океанів, та не відновлювану – паливо, атомну енергетику.

На даний час промислові, транспортні та побутові потреби в енергії забезпечуються переважно різним паливом. *Паливо* – горюча речовина, основною складовою частиною якої є С і Н, при згорянні яких виділяється тепло.

Паливо, яке використовується для спалювання називається *робочим паливом*. Крім горючої маси в паливі містяться шкідливі домішки – *баласт*. До них відноситься вода та мінеральні речовини (глина, вапняк та ін.), які перетворюються в золу або виділяються у вигляді газів. Найважливішою характеристикою палива є *теплотворна здатність* – це кількість тепла, що виділяється при згоранні 1 кг палива. З метою полегшення визначення калорійної здатності різних видів палива, введено поняття *умовного палива* з теплотворною здатністю 29300 кДж/кг.

Природне паливо за агрегатним станом поділяється на:

- тверде (деревина, торф, горючі сланці)
- рідке (нафта)
- газоподібне (природні та попутний газ).

Найбільш молодим твердим паливом є торф, який утворюється внаслідок перетворення органічних речовин під впливом анаеробних бактерій, що функціонують під шаром води. В складі торфу містяться залишки рослин, переважно гумусові кислоти. Вік торфу становить сотні та тисячі років. Його добувають фрезерним шляхом, в результаті подрібнення палива фрезою. Під впливом тиску і високої температури торф перетворюється у вугілля, наймолодшим з яких є буре вугілля. Самим давнім вугіллям є антрацит. Поступово відбувалось утворення високомолекулярних сполук з великим числом конденсованих ядер з декількома бензеновими кільцями, а іноді, і гетероциклічних ядер, при чому знижувалась кількість кисню та водню у зв'язку з відщепленням вуглекислого газу та води.

Тверде і рідке паливо містить горючу та мінеральну частину. Мінеральна або неорганічна частина містить вологу, переважно ферум, кальцій, магній, алюміній, калій та натрій силікати, сульфід, фосфат. У золі після спалювання містяться оксиди відповідних металів. Разом з пічними газами виділяється сульфур (IV) оксид. До складу палива входять *леткі речовини* – це газоподібні або рідкі продукти, які при високих температурах знаходяться в газоподібному стані. Їх отримують при нагріванні палива без доступу повітря. Вміст летких речовин визначають при 850°C протягом 7 хв за різницею маси палива з відніманням вологості палива.

§ 11.1. Виробництво водню

Гідроген є дуже поширеним у природі елементом. У земній корі, включаючи атмосферу, гідросферу й літосферу, його вміст становить 0,15 мас.% або 3,0 ат.%. Водночас він найпоширеніший елемент у Всесвіті. Спектральним аналізом доведено, що у фотосфері Сонця міститься близько 84% водню. Він є головним компонентом поверхневих речовин великих планет Сонячної системи – Юпітеру, Сатурну, Урану, а також білих і блакитних зірок. Гідроген – це «космічне атомне паливо», джерело енергії Сонця і зірок. За приблизними оцінками поширеності елементів у Всесвіті, його вміст перевищує 70 мас.%.

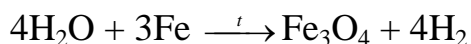
Водень – це проста речовина, яку утворює гідроген. Він володіє надзвичайно низькою температурою кипіння –252,8°C. У значних кількостях сконденсований водень вдалося одержати лише у 1898 р. (через 130 р. після його відкриття) англійському фізику Дж. Дьюару, чийм ім'ям було названо посудину для зберігання газів з низькими температурами кипіння.

Воднева енергетика сформувалася як один із напрямків розвитку науково-технічного прогресу в середині 70-х років минулого століття. При спалюванні водню в чистому кисні єдині продукти горіння є високотемпературне тепло і вода. Таким чином, при використанні водню не утворюються парникові гази і не порушується колообіг води в природі.

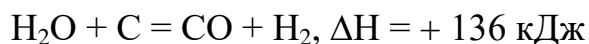
Запаси водню, зв'язаного в органічних речовинах і у воді, практично невичерпні. Розроблено численні процеси з розкладання води на складові, так при нагріванні понад 2500°C вода розкладається на водень і кисень (*прямий термоліз*). Переважна більшість способів добування водню ґрунтується на його відновленні з хімічних сполук.

Водень можна отримати конверсією метану і його гомологів з подальшою конверсією чадного газу, конверсією чадного газу водяною паром і напівводяного газу, розділенням коксового газу шляхом зрідження всіх компонентів крім водню, електролізом води.

Залізонаровий спосіб був розроблений у 1783 р. французьким хіміком А. Лавуазьє, й історично є першим способом добування водню. Він полягає у відновленні водню з водяної пари залізом за високої температури:

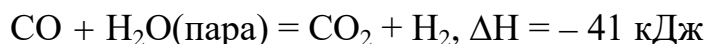


Відновлення води вугіллям. За температури понад 1000°C водяна пара взаємодіє з розжареним коксом з утворенням *водяного газу*, який є сумішшю водню з карбон (II) оксидом:



Водень відокремлюють від домішок (CO₂, N₂, CO) охолодженням одержаної газової суміші зрідженим повітрям за температури –200°C. При цьому водень залишається у газоподібному стані, оскільки має значно нижчу температуру конденсації, а інші складові газової суміші переходять у рідкий стан або твердий. За цим способом добувають дуже чистий водень, який використовують у харчовій промисловості для гідрогенізації жирів.

Найчастіше водяний газ разом з водяною парою за температури 400-500°C пропускають над каталізатором (ферум, купрум, нікель чи кобальт оксидом), внаслідок чого карбон (II) оксид взаємодіє з водою, і перетворюється на вуглекислий газ (так звана *конверсія чадного газу*):



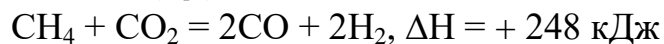
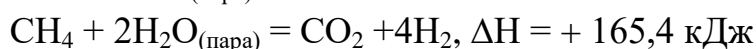
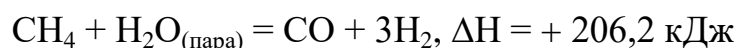
При конверсії чадного газу використовують конвертований газ, що містить 20-40% CO. В якості каталізатора використовують ферум оксиди з додаванням хром, алюміній, калій і кальцій оксидів. Температура при цьому становить 450-500°C, що забезпечує отримання газової суміші на виході з вмістом 2-4% CO. Зараз розроблені низькотемпературні каталізатори (Zn-Cr-Cu) з робочою температурою 250-300°C, при чому вміст CO на виході знижується до 0,2-0,4%. Низькотемпературний каталізатор чутливий до сульфурвмісних домішок, тому суміш повинна бути добре очищена від цих домішок. В промисловості конверсію CO проводять при атмосферному або підвищеному тиску. Конверсію проводять в *конверторах поличного типу* з радіальним рухом газу.

Реакція здійснюється автотермічно. Для здійснення процесу, газ з CO подається в *сатураційну башту*, що зрошується водою з температурою 90°C. Газ поглинає близько 50% вологи, нагрівається до 80-85°C і надходить в теплообмінник. Співвідношення *газ : пар* становить 1,2-1,4 : 1 та в міжтрубному просторі теплообмінника нагрівається до 370-400°C, за рахунок тепла газів, що вийшли з контактного апарату. Далі суміш надходить в конвертор, проходить через шар каталізатору та підігрівається до 480-520°C. *Конвертор* має дві сходинки каталізатору на кожній з яких міститься по три шари каталізатору товщиною відповідно 300, 700 та 300 мм. Він має діаметр

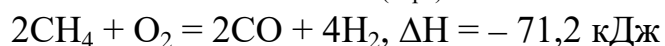
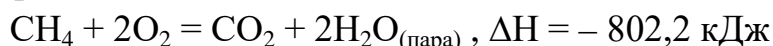
3,2 м, висоту 7 м з пропускною здатністю біля 6000 м³/год та об'ємною швидкістю 300 год⁻¹. Охолоджена в теплообміннику до 160-180°C, суміш газів надходить до водонагрівальної башти та нагріває воду з сатураційної башти з 55-65 до 90°C, а сама охолоджується до 85-90°C. Вуглекислий газ легко відокремлюють від водню пропусканням газової суміші крізь воду під тиском, а залишки СО поглинають амоніачним розчином купрум (І) хлориду. Останнім часом конверсію проводять під тиском 10-30·10⁵Па, який не впливає на зміщення рівноваги. Після очистки газ повинен містити 75% водню та 25% азоту, що відповідає співвідношенню газів при синтезі амоніаку.

Конденсація коксового газу. Коксовий газ утворюється під час високотемпературного процесу коксування кам'яного вугілля, яке разом із вуглецем містить значну кількість різноманітних вуглеводнів. За температури коксування відбувається розклад (*піроліз*) вуглеводнів і утворюється велика кількість вільного водню. Коксовий газ містить (за об'ємом): 55% водню, 25% метану, 2% етану, 4-6% карбон (ІІ) оксиду, 2% вуглекислого газу і 10-12% азоту. Чим вища температура прожарювання вугілля, тим більше утворюється водню і менше залишається вуглеводнів. За цим способом одержують водень, що йде на синтезу амоніаку.

Взаємодія метану з водяною парою. Для синтезу амоніаку і гідрування вугілля водень добувають також за реакцією при високій температурі взаємодії метану з водяною парою (*конверсія метану водяною парою – ПКМ*) за сталого тиску. При цьому спочатку відбувається гідрування сульфурвмісних органічних сполук, що містяться в природному газі, до гідроген сульфід на кобальт-молібденовому каталізаторі. Отриманий гідроген сульфід поглинається адсорбентами на основі цинк оксиду. Природний газ піддається конверсії та проходить ряд стадій:



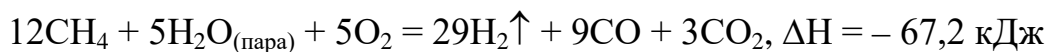
Ці реакції ендотермічні та потребують затрат теплоти. Водень одержують, застосовуючи *внутрішнє згорання*. До суміші газів додають кисень, щоб частина метану згоріла до СО₂:



Конверсію метану проводять при атмосферному тиску ($p = 1,7-1,9 \cdot 10^5 \text{ Па}$) або при підвищеному тиску ($p = 17-30 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Температура проведення реакцій 800-1100°C за наявності каталізатору і 1350-1400°C без каталізатору. В якості каталізатора використовують нікель нанесений на алюміній оксид або магній

оксид. При конверсії метану використовують суміш природного газу, водяну пару і збагачене киснем повітря (40-50 об.% O₂).

Співвідношення між компонентами реакційної суміші добирають таким, щоб процес був слабо екзотермічним:



Процес конверсії метану ведуть в дві стадії: спочатку при високій температурі, а потім збільшують концентрацію водяного пару та дещо знижують температуру. Для прискорення реакції при нижчих температурах використовують нікелеві каталізатори з активаторами алюмінію, хрому, мангану, що нанесені на глинозем. Конверсію проводять каталітичним, високотемпературним (некаталітичним) способом та під тиском.

При каталітичній одностадійній конверсії метан під тиском $0,7-0,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ проходить *сатураційну башту*, яка зрошується водою з температурою 85-90°C, та насичується водяним паром до співвідношення *пар : газ = 0,7 : 1*. Потім вміст водяного пару в суміші доводиться до співвідношення *1,1 : 1* та нагрівається в теплообміннику до 500-600°C. Суміш надходить в *змішувач*, куди подають кисень або збагачене киснем повітря, та відправляється в *шахтний конвертор* з нікелевим каталізатором з температурою 450°C. Температура у верхніх зонах реактора підтримується в межах 1050-1100°C, а на виході з реактора 800-900°C. Суміш газів, що має залишок метану 0,5-2,0%, надходить в *зволожувач* та *теплообмінник*, де охолоджується до 400°C. Далі газ направляється в *конвертор* з каталізатором ферум оксидом для конверсії CO. В *котлі-утилізаторі* газ охолоджується до 180°C. Тепло газу використовується для підігрівання води та остаточно охолоджується до 25-35°C в конденсаційній башті, після чого очищається від домішок CO та CO₂. Ступінь конверсії метану при цьому становить приблизно 70%.

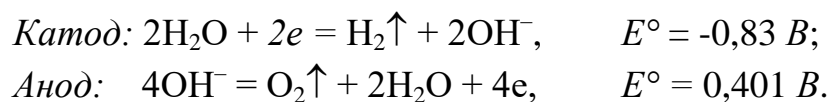
Низькотемпературна конденсація. Зазвичай процес здійснюється при тиску газу $40 \cdot 10^5 \text{ Па}$ за температури -158°C, при чому отримують 93-94%-вий водень. При концентрації водню у вихідному газі більше 40% ступінь його вилучення може досягати 95%. Витрата енергії на концентрування водню від 70 до 90% становить приблизно 22 кВт·год на 1000 м³ водню.

Адсорбційне вилучення водню. Цей процес здійснюється за допомогою молекулярних сит в циклічно працюючих адсорберах. Його можна проводити під тиском $30-35 \cdot 10^5 \text{ Па}$ зі ступенем вилучення водню 80-85% у вигляді 90%-вого концентрату. У порівнянні з низькотемпературним методом для проведення цього процесу потрібно приблизно на 25-30% менше капітальних і на 30-40% експлуатаційних витрат. Адсорбційне виділення водню може здійснюватись за допомогою рідких розчинників. У ряді випадків метод придатний для отримання чистого H₂. За цим методом може бути вилучено

80-90% водню, що міститься у вихідній газовій суміші, і досягнута його концентрація в кінцевому продукті 99,9%. Витрата енергії на вилучення складає 68 кВт·год на 1000 м³ водню.

Отримання водню електролізом води. Електроліз води один з найбільш відомих і добре досліджених методів одержання водню. Він забезпечує одержання чистого продукту (99,6-99,9% H₂) в одну технологічну стадію. Цей метод отримав застосування в ряді країн, що володіють значними ресурсами дешевої гідроенергії. Найбільш великі електрохімічні комплекси знаходяться в Канаді, Індії, Єгипті, Норвегії, а також створені і працюють тисячі дрібніших установок у багатьох країнах світу. Важливий цей метод і тому, що він є найбільш універсальним щодо використання первинних джерел енергії. У зв'язку з розвитком атомної енергетики можливе здійснення електролізу води на базі дешевої електроенергії атомних електростанцій. Ресурси сучасної електроенергетики недостатні для одержання водню як продукту для подальшого енергетичного використання.

Вода має дуже низьку електропровідність, тому з метою зменшення енерговитрат у промисловості для проведення електролізу використовують лужні розчини (30%-вий натрій гідроксид або 40%-вий калій гідроксид). При цьому на електродах, які виготовляють із заліза або нікелю, відбуваються такі процеси:



Процес електрохімічного розкладу води дуже енергоємний. Теоретично для добування 1 м³ водню за нормальних умов потрібно затратити близько 2,8 кВт·год електроенергії. Насправді ж її затрати майже вдвічі більші, внаслідок перенапруги на електродах та омичного опору електроліту й діафрагми. За цим способом у промисловості добувають близько 20% усієї кількості водню.

§ 11.2. Технології хімічної переробки твердого палива

До твердого палива відноситься деревина, торф, горючі сланці, буре та кам'яге вугілля. Деревина майже не використовується в якості палива в промислових масштабах, оскільки використовується в якості будівельного матеріалу і сировини для хімічної переробки. Торф, горючі сланці та буре вугілля через низьку теплотворну здатність використовуються як місцеве паливо, а кам'яне вугілля, антрацит, в разі потреби, можуть перевозити на великі відстані. При використанні дрібнозернистого палива, його перетворюють в брикети. Кам'яне вугілля подрібнюють, змішують з пеком і нагріту суміш пресують.

наприкінці XVIII – початку XIX ст. (виробництво кам'яновугільного коксу, одержання облагороженого вугілля для бездимного спалювання, виробництво світильного газу та ін.). Значна частина процесів термічної переробки палива, що використовуються у наші дні, особливо коксохімічне виробництво, сформувалася в результаті тривалої еволюції технічних і апаратурних рішень і відрізняється відносно сприятливими витратами, енергетичними й екологічними показниками. У будь-яких варіантах процесу одержують тверді, газоподібні й рідкі багатокомпонентні продукти, склад яких обумовлюється елементним складом вихідного вугілля. Рідкі продукти термічної переробки твердих горючих копалин містять велику кількість органічних сполук, що містять кисень, нітроген і сульфур, і тому не можуть бути безпосередньо використані як синтетичне рідке вуглеводневе паливо.

Піроліз деревини – одне з найдавніших виробництв. Його здійснюють для виробництва деревного вугілля. Цей процес не втратив свого значення і в наш час, оскільки деревне вугілля має дуже цінні властивості: малий вміст сульфуру та фосфору, високу реакційну здатність, можливість використання у транспортних газогенераторах. Деревне вугілля застосовують як відновник різних металів, каталізатор та для виготовлення активованого вугілля. Сировиною для переробки деревини слугують стовбури дерев. Поряд з вуглевипалюванням здійснюють суху перегонку деревини для переробки відходів деревообробної промисловості та добування метанолу і оцтової кислоти. Хімізми цих процесів однакові.

Розкладання деревини починається при температурі, вищій за 100°C. До 155°C він відбувається повільно, а потім прискорюється. В температурному інтервалі 170-270°C виділяється CO і CO₂, а також метанол та оцтова кислота. До 270-280°C відбувається ендотермічний розклад, який пов'язаний з руйнуванням хімічних зв'язків в органічних речовинах, а при 280-380°C – екзотермічний процес, під час якого виділяється найбільша кількість летких продуктів, що містять метанол, оцтову кислоту, і смоли. З підвищенням температури збільшується кількість несконденсованих газів і зменшується вихід смоли за рахунок її піролізу.

Вуглевипалювання проводять в *тунельних печах* (рис. 71). У піч подається 35 вагонеток, з яких 15 перебувають у камері висушування, 5 – у камері піролізу (екзотермічних реакцій) і 15 – у камері охолодження. Кожна вагонетка вміщує 8 м³ дров. У камеру висушування подаються пічні гази, а в камеру піролізу – нагріті несконденсовані гази, які виносять леткі продукти піролізу деревини. Через кожні 2 години відбувається переміщення на одну вагонетку. Весь процес триває близько трьох діб.

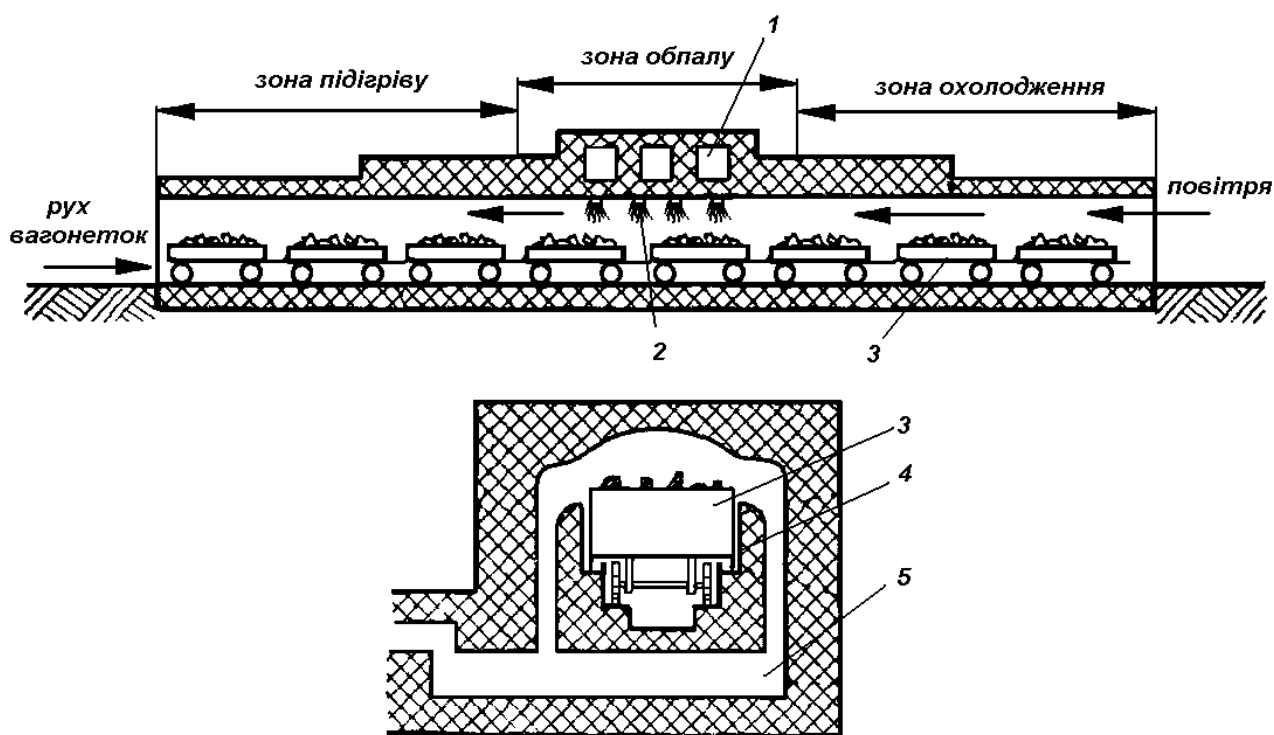


Рис. 71. Тунельна піч для піролізу деревини: 1 – канали для подачі повітря, 2 – пальники, 3 – вагонетки з деревиною, 4 – піщаний заслін, 5 – димохід.

Також процес піролізу деревини здійснюється у *шахтних печах* (рис. 72), де аналогічні процеси відбуваються на різній висоті печі. Подрібнена сировина подається шнеком у піч (*реторту*), рідкі компоненти виливаються через нижній штуцер. Реторта має висоту 13 м і діаметр 2,75-3,0 м та працює в автоматичному режимі. Леткі продукти після охолодження містять смолу, надсмольну та підсмольну воду, і несконденсовані гази. До складу смоли входять феноли, спирти, карбонові кислоти, вуглеводні, гетероциклічні сполуки (фурани і сільван). У водному конденсаті присутні спирти, кетони і кислоти з 1-4 атомами карбону. Несконденсовані гази містять 50% CO₂, 34% CO, 14% CH₄ та 1-2% H₂.

§ 11.3. Коксування кам'яного вугілля

Для отримання коксу використовують коксове кам'яне вугілля, яке приблизно при 350°C спікається та перетворюється в пластичну масу, що при вищих температурах густішає і склеює дрібні частинки вугілля. Запаси такого вугілля є обмежені, тому для коксування його змішують додатково з газовими, жирними, прісними, видами вугілля що спікаються.

Процес коксування починається при температурі, яка вища за 100°C. До 200°C виділяється волога і поглинуті вугіллям гази (CO₂, CH₄), а до 350°C починають розкладатись органічні речовини з виділенням CO, H₂O та інших сполук. Під час подальшого нагрівання настає пластичний стан, інтенсивно

розкладається вугільна маса та виділяються первинні продукти у вигляді газів та смоли, яка відганяється. До 600°C пластична маса твердіє і утворюється напівкокс. При підвищенні температури до 700-750°C йде подальша деструкція напівкоксу з виділенням газоподібних продуктів. При вищих температурах проходить піроліз органічних речовин з утворенням ароматичних сполук, метану, водню. До 1100°C утворюється кокс, в якому залишається більша частина сірки і всі мінеральні речовини (зольні компоненти).

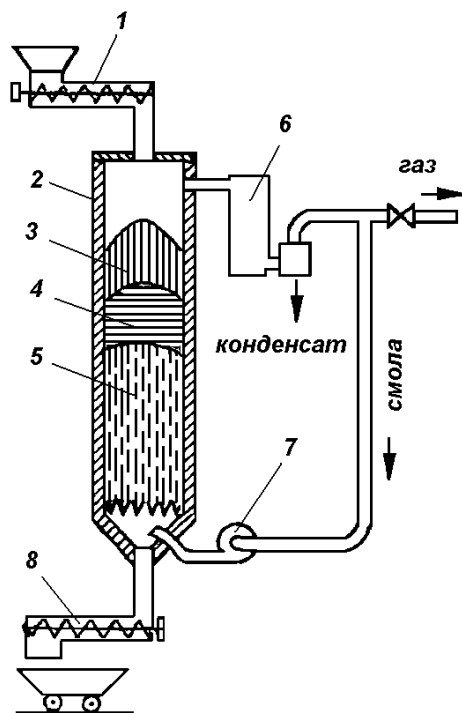


Рис. 72. Реторта безперервної дії для піролізу деревини: 1 – шнек для завантаження деревини, 2 – реторта, 3 – зона підігріву, 4 – зона обпалу, 5 – зона охолодження, 6 – холодильник, 7 – вентилятор, 8 – шнек для вивантаження деревного вугілля.

Процес коксування в сучасних печах, футерованих динасовою (вогнетривкою) цеглою, триває 12-14 години при 1000-1100°C. Коксування відбувається за періодичною схемою, а, оскільки печі об'єднані в батареї (рис. 73) по 60-80 печей потужністю 20 т/добу кожна, то процес здійснюється безперервно. Завантаження шихти і вивантаження коксу проводять через кожні 10-15 хв. Печі нагріваються від спалювання доменного, оборотного або генераторного газу в нагрівних простінках між печами шириною 740-850 мм. Оборотний коксовий газ з теплотворною здатністю 16,7-17,2 МДж/м³ містить 54-59% водню, 23-28% метану, 5-7% СО, 3-5% азоту, 2-3% важких вуглеводнів, 1-2% СО₂. Для рівномірного розподілу тепла та газів простінки розділені вертикальними перетинками на канали – *вертикали*, яких міститься по 25-30 в кожному простінку (рис. 74). Гази видаляються з печі через регенератори, нагріваючи їх, які працюють попарно за принципом протитоку. Нагрівальні канали однієї сторони печі сполучені перекидними каналами іншої сторони. В одному простінку відбувається згорання, а через інший виходять продукти горіння. Через 15-20 хвилин напрям потоку газу змінюється, чим забезпечується рівномірне нагрівання печі. Тепло витрачається для підігріву

повітря та газу до 1400°C. Довжина печі визначається потужністю коксовиштовхувальної машини і досягає 12-15 м, а висота печі – можливістю рівномірного нагрівання шихти та становить 4-6 м. Ширина печі 0,4-0,5 м, при чому, з боку коксовиштовхувальної частини печі вона на 3-5 см вужча. Об'єм таких печей 18-30 м³. Один бік коксової батареї, де знаходиться коксовиштовхувальна машина, називається *машинним*, а інший, куди виштовхується кокс, – *коковим*.

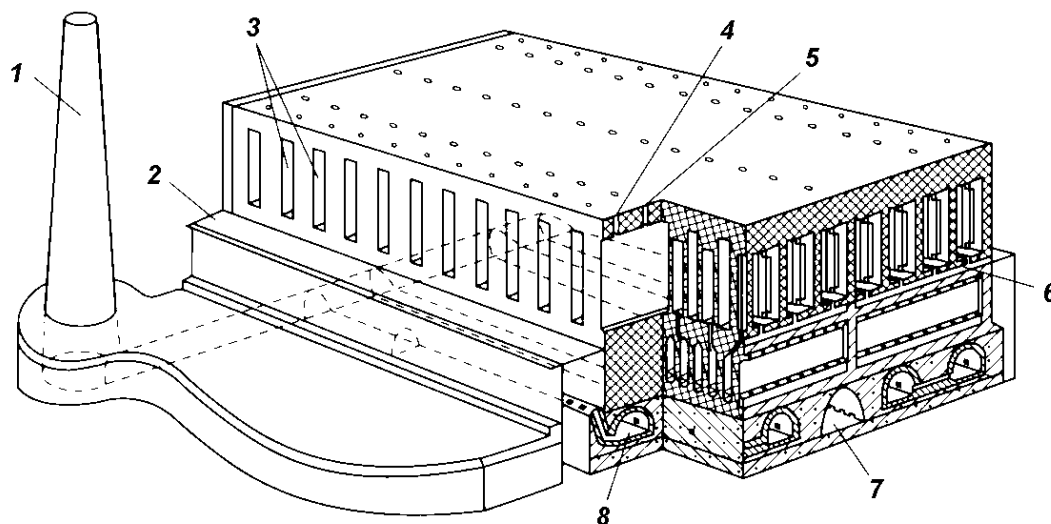


Рис. 73. Зовнішній вигляд коксової батареї: 1 – димова труба, 2 – робочий майданчик, 3 – камери коксування, 4 – газовивідні люки, 5 – завантажувальні люки, 6 – газопідвідний канал, 7 – вентиляційний канал, 8 – паливний простінок.

Сировина піддається грохоченню, подрібненню на *валкових дробарках*, збагачується гравітаційним методом у воді або флотацією, та зневоднюється в грохотах або центрифугах. Шихта на 85-90% має розмір менше 3 мм. Щоб на валкову дробарку не потрапляли залізні предмети, над транспортом встановлюється електромагніт. Вміст вологи у шихті не повинен перевищувати 5%. Шихта завантажується в піч через завантажувальні люки (3-4 шт) масою близько 16 т, при чому, передні і задні знімні двері печі закриті. Час коксування розраховується таким чином, щоб відбулась передача тепла через стінки до крайніх частин шихти, які в першу чергу перетворюються на кокс, потім отриманий кокс передає тепло внутрішнім шарам шихти і т.д., поки весь шар шихти з обох боків камери печі не прококсується до середини шихти.

Після закінчення процесу газозбірники відключають, за допомогою машин відкривають двері печі і коксовиштовхувальною машиною виштовхують коксовий пиріг у спеціальний вагон, який подає кокс на гасіння.

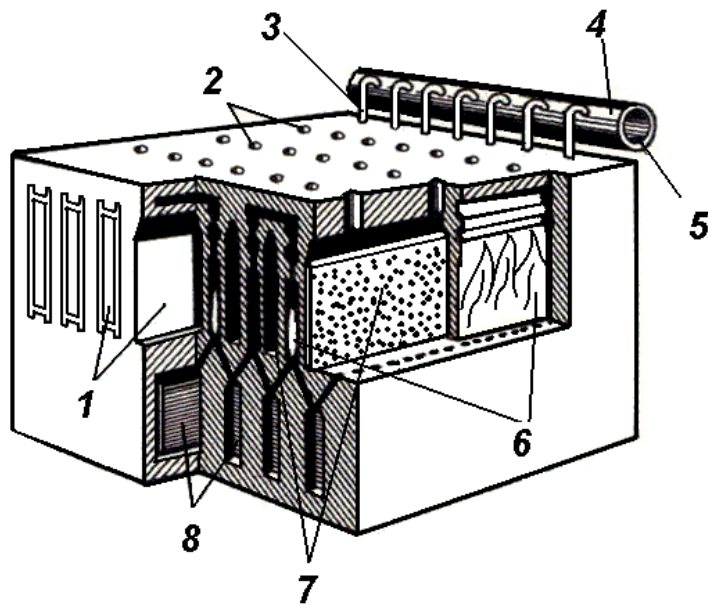


Рис. 74. Схема коксової печі:
 1 – камери коксування,
 2 – завантажувальні люки,
 3 – газопроводи летких продуктів,
 4 – газозбірник,
 5 – конденсована смола,
 6 – простінки для нагрівання печі,
 7 – кам'яне вугілля,
 8 – регенератори повітря.

Гасять його інертним газом (аргоном або азотом) у спеціальному приміщенні, або водою, що утворюється при переробці летких продуктів в башті. Після вивантаження коксу, піч закривають і знову завантажують шихтою. Погашений кокс транспортом подається на сортування. Кокс являє собою тверду матово-чорну речовину пористої будови, який піддають грохоченню на фракції: *металургійний кокс* з розміром шматків більше 25 мм, *коксівий горішок* – 25-10 мм і *коксівий дріб'язок* – менше 10 мм. Металургійного коксу утворюється 94%, коксівого горішку – 2,5% і коксівого дріб'язку – 3,5%. Теплотворна здатність металургійного коксу повинна бути 31,5-33,5 МДж/кг, вміст сульфуру не повинен перевищувати 1,7%, золи – 10-11%, вологи до 5%, а летких речовин – 1%. Практичний вихід коксу становить 65-67%.

Суміш парів та газів, що виходять з коксової печі, називають *прямим коксівим газом* та безперервно виділяються через *газозбірник*. Продукти коксівого газу поділяють на шість груп:

1) газоподібні за атмосферного тиску речовини, що не вступають в хімічну взаємодію;

2) гази з кислотними властивостями, які реагують з кислото-основними речовинами;

3) «сирий бензен», що містить ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилен) та гідроген сульфід, які в рідкому стані добре розчинні одні в одному, і з водою не змішуються. Вихід сирого бензену становить 1,1% від маси вугілля;

4) багатоядерні ароматичні вуглеводні, які при охолодженні розподіляються між кам'яновугільною смолою та сирим бензеном;

5) феноли та їх метилпохідні, які розподіляються між попередніми фракціями;

б) органічні ароматичні аміни, які добре поглинаються сульфатною кислотою.

Переробка коксового газу включає виділення кам'яновугільної смоли, надсмольної води, амоніаку та органічних основ, сирого бензену, очищення газів від нафталіну, сульфідних та ціанідних сполук. Вихід коксового газу складає 340-350 м³ на 1 т сухої шихти з температури близько 700°C. Спочатку коксовий газ охолоджують до 70-80°C в газозбірнику, холодною надсмольною водою, що циркулює в системі. При чому відбувається конденсація парів смоли (80-130 г з 1 м³ газу), води та відділення твердих частин – *фусів*. Паро-газову суміш охолоджують до 20-30°C в *трубчастих холодильниках* водою. Конденсат відділяють в *сепараторах* від газу, та у *збірниках-освітлювачах* розділяють на надсмольну воду і твердий залишок. Газ містить тонкодисперсні частини смоли, яку видаляють в *електрофільтрах* при напрузі 60-70 кВ. Амоніак (8-13 г з 1 м³ газу) уловлюють 75%-вою сульфатною кислотою під час барботації в *реакторах-сатураторах*, де температура тримається на рівні 60°C. Разом з амоніаком уловлюються піридинові основи, з утворенням піридин сульфату. Коксовий газ далі відправляється на уловлення бензенових вуглеводнів абсорбцією маслами при 20-25°C в *скруберах*. В якості поглиначів використовують кам'яновугільне або солярове масло. Установа для отримання ароматичних вуглеводнів складається з трьох скрубєрів діаметром 5,5 м та висотою 40 м з металевою спіральною насадкою. Газ надходить знизу, а масло подається через розбризкувач зверху, з останнього скрубєра до першого за принципом протитоку. Газ охолоджується в холодильниках безпосереднім контактом з водою, яка вимиває нафталін та сульфатну кислоту.

Кам'яновугільна смола – це в'язка чорно-бура рідина з густиною 1,17-1,20 г/см³ та специфічним запахом, що містить до 300 різних органічних речовин, серед яких бензен, толуен, ксилени, фенол, крезол, нафталін, антрацен, фенантрен, піридин, карбазол, кумарон. Вихід смоли досягає 4% від маси вугілля. Близько 50-60% маси смоли становлять вискокиплячі продукти з великою молекулярною масою. Кам'яновугільна смола нагрівається до 150°C в теплообмінниках та потрапляє у *відпарний апарат*, де від смоли відділяється вода і легке масло (бензен та його гомологи). Смола знову повертається в *трубчасту піч*, і розігрівається до 380°C. Подається в *пекову колону*, в якій відганяється водяною парою. В *ректифікаційній колоні*, яка зрошується важким маслом, відбувається розділення смоли на антрацитове масло, в середній частині колони, та важке масло – у верхній частині колони. Ректифікаційні колони тарілчастого типу містить 33-52 тарілки. Важке масло надходить у другу ректифікаційну колону та ділиться на фенольне масло у верхній частині, нафталінове масло – в середній частині, та важке масло – в нижній частині

колони. Фенольну фракцію використовують для отримання фенолів, які добуваються обробкою 15-20%-вим розчином натрій гідроксиду, при чому феноляти розчиняються у водному шарі та відділяються від масла. Феноляти обробляють вуглекислим газом, в результаті чого утворюється фенол, крезол, ксилени. Промиваючи фракцію 30%-вою сульфатною кислотою, отримують основи, а при кристалізації – нафталін, антрацен, карбазол, фенентрен. Кристалізацію проводять в механічних *кристалізаторах*, що охолоджуються водою, після чого нафталін або антрацен центрифугують та пресують під тиском $30-60 \cdot 10^5 \text{ Па}$, промивають концентрованою сульфатною кислотою та переганяють або сублімують. Залишок смоли – *кам'яновугільний пек* витікає з пекової колони при $300-350^\circ\text{C}$, та охолоджується в *пековому теплообміннику* до 150°C , а остаточне охолодження відбувається на металевому транспортері. До моменту виносу з води пек застигає утворюючи «макарони». Пек використовується для виготовлення електродів, будівництва доріг та як ізолятор електромереж.

Напівкоксування – процес термічного розкладу палива при нагріванні до $500-550^\circ\text{C}$ в печах прямого або опосередкованого нагріву. Напівкокс крихкий продукт, що містить до 10% летких компонентів та володіє високою реакційною здатністю. Він використовується як місцеве паливо. При напівкоксуванні отримують напівкокс, напівкоксовий газ, напівкоксову смолу.

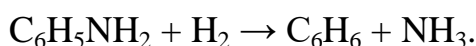
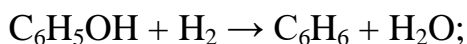
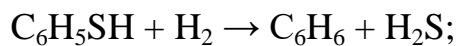
§ 11.4. Гідрогенізація вугілля

Гідрогенізація вугілля – перетворення високомолекулярних речовин *органічної маси вугілля (ОМВ)* під дією водню, на рідкі й газоподібні продукти при $400-500^\circ\text{C}$ в присутності різних речовин – органічних розчинників, каталізаторів і т.п. Наукові основи цього процесу були розроблені на початку ХХ ст. В.М. Іпатьєвим, М.Д. Зелінським, Ф. Бергіусом, Ф. Фішером та ін. В 30-х рр. ХХ ст. в деяких країнах, зокрема у Німеччині і Великобританії, були побудовані промислові підприємства для одержання з вугілля смол й бензину, дизельного палива, мастильних матеріалів, парафінів, фенолів і т.п. В 1940-х рр. виробництво рідких продуктів з вугілля перевищувало 4 млн. *т/рік*.

Чим більше водню в паливі, тим простіші він утворює вуглеводні, і навпаки. При дуже малому вмісті водню переважна більшість карбону перебуває в графітізованому вигляді, наприклад, в антрациті, і тому, карбон мало утворює високомолекулярних сполук. При певних умовах ці сполуки приєднують водень і, деструкцією або гідруванням, утворюють менш складні і більш леткі сполуки.

Гідрогеїзація – це каталітична екзотермічна реакція. Найбільш ефективними каталізаторами є молібденові, вольфрамові і залізні. Процес

гідрогенізації здійснюється у дві стадії: перетворення твердого палива у важку рідину (процес “розчинення”) та гідрування важкої рідини з утворенням відповідних фракцій рідкого палива. У твердому паливі завжди містяться сульфурвмісні, окисгеновмісні і нітрогеновмісні сполуки, які в першій стадії гідрування перетворюються у водень сульфід, воду та амоніак, а також відповідні вуглеводні:



Для гідрогенізації вугілля застосовують неокиснене буре і малометаморфізоване кам'яне вугілля. Вміст мінеральної частини в них не повинен перевищувати 5-6%, відношення $C : H = 16$, вихід летких речовин повинно бути більше 35%. Високозольне вугілля необхідно попередньо піддавати збагаченню. Для одержання з вугілля рідких продуктів необхідно, поряд з деструкцією, здійснити гідрування низькомолекулярних неорганічних сполук, що утворюються. Кращі результати досягаються при вібропомолі й подрібненні сировини у *дезінтеграторі*. Зовнішня питома поверхня при цьому зростає в 20-30 разів. Відбувається механо-хімічна активація поверхні, у результаті чого підвищується реакційна здатність вугілля. Важливе місце займає сушка. Волога, що заповнює пори, перешкоджає проникненню у вугілля реагентів. Вугілля сушать до залишкового вмісту вологи 1,5%, використовуючи трубчаті парові сушарки, вихрові камери, труби-сушарки, у яких теплоносієм служать гарячі пічні гази з мінімальним вмістом кисню (0,1-0,2%), для запобігання окиснення вугілля. Щоб уникнути зниження реакційної здатності, вугілля нагрівають до 150-200°C.

Для збільшення ступеня перетворення *ОМВ* в рідкі продукти, на поверхню вугілля наносять каталізатор (з розчинів солей, у вигляді порошку, емульсії або суспензії) у кількості 1-5% від маси вугілля. Чим активніший каталізатор, тим при нижчому тиску може бути здійснена гідрогенізація вугілля. Її можна проводити при відносно низькому тиску у 100-140·10⁵Па. Однак їх застосування обмежене через труднощі регенерації з суміші із залишком непереробленого вугілля. Тому в багатьох процесах застосовують дешеві, хоча й малоактивні, каталізатори (наприклад, так званий *червоний шлам* – відходи виробництва алюмінію з бокситів), компенсуючи недостатню активність підвищенням тиску водню до 300-700·10⁵Па. У значній мірі на процес впливає хімічний склад і властивості розчинника-пастоутворювача, у суміші з яким (50-60% пастоутворювача) вугілля піддається переробці. Пастоутворювач повинен містити висококиплячі фракції продукту гідрогенізації вугілля (точка кипіння > 325°C) з мінімальним вмістом асфальтенів, для утримання вугілля в

рідкій фазі. Ступінь перетворення *ОМВ* підвищується при введенні у пастоутворювач органічних домішок – сполук, здатних вступати у взаємодію з вугіллям і продуктами його деструкції (β -піколін, хінолін, антрацен, нафталін та ін.).

Регенерація каталізатору в першій стадії супроводжується частковими його втратами, тому використовують найдешевший каталізатор – залізний. Спочатку виготовляється паста з дрібно розмеленого вугілля (0,01-0,1 мм), каталізатору (порошок ферум оксидів з залізним купоросом і натрій сульфідом) і важкого масла. Паста разом з циркулюючим воднем з тиском $200-700 \cdot 10^5 \text{ Па}$ подається через теплообмінник в піч, де вони нагріваються до $480-490^\circ\text{C}$, і попадають у *реакційну колону*. Оскільки реакція гідрогенізації екзотермічна, то для підтримання необхідного температурного режиму в реакційну колону подають холодний газ (водень). При гідрогенізації вугілля виділяється 1,2-1,6 МДж на 1 кг вугілля. Потім суміш надходить в гарячий *сепаратор*, де віддаляється твердий залишок (шлам, що містить каталізатор і непрореаговане вугілля), а леткі продукти проходять теплообмінник і потрапляють в *газосепаратор*. У ньому розділяються рідкі продукти, що йдуть на ректифікацію, та газ, які промиваються маслом для відділення вуглеводнів, і повертаються знову у процес. Циркуляційний газ (водень) не повинен містити інертних домішок, оскільки під час циркуляції концентрація їх збільшується, що негативно впливає на хід всього процесу. Рідкі продукти ректифікують з утворенням «широкої фракції» з температурою кипіння $300-320^\circ\text{C}$.

Отриману вуглемасляну пасту, в суміші із циркулюючим воденьвмісним газом (80-85% H_2 на вході і 75-80% – на виході) нагрівають у системі теплообміну *трубчатої печі*, і направляють на гідрогенізацію в реактор. На 1 *t* пасти вводять 1,5-5,5 тис. m^3 газу. При зростанні температури збільшується швидкість деструкції *ОМВ*, однак зменшується швидкість гідрогенізації. Гідрогенізацію здійснюють у трьох або чотирьох послідовно розташованих циліндричних пустотілих реакторах. Тривалість гідрогенізації вугілля, як правило, визначається об'ємною швидкістю подачі вуглемасляної пасти в реакційну систему. Оптимальна об'ємна швидкість підбирається емпірично й становить, як правило, 0,8-1,4 *t* на 1 m^3 реакційного об'єму за годину.

Продукти реакції розділяють у сепараторі на парогазову суміш і важкий залишок – шлам. З першого потоку виділяють рідкі продукти (масло, воду) і газ. Газ після відділення насичених вуглеводнів ($\text{C}_1 - \text{C}_4$), NH_3 , H_2S , CO_2 і C , H_2O , збагачують 95-97%-вим воднем і повертають у процес. Шлам розділяють на рідкі продукти й твердий залишок. Рідкі продукти, після видалення води, піддають дистиляції на фракцію з температурою кипіння до $325-400^\circ\text{C}$ і залишок, що повертають у процес для приготування пасти. У зв'язку зі

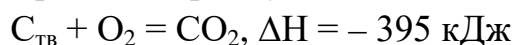
складною будовою *ОМВ*, різною реакційною здатністю її фрагментів, кінцеві рідкі продукти містять багато компонентів, переважно моно- і біциклічні ароматичні й гетероциклічні сполуки з домішками парафінових і нафтових вуглеводнів, а також феноли, піридинові основи й інші речовини. Гідрогенізація рідких продуктів відбувається в присутності нерухомого катализатора, що майже не отруюється та може працювати без регенерації 5 років, тому це більш дорогі молібден та вольфрам сульфіді. Продуктами є речовини, що використовують як сировину для виробництва бензину (бензин та середнє масло, яке знову повертається на гідрування). Гідрування здійснюють в контактних колонах з 6-7 полицями катализатора, які виготовлені зі сталі, при температурі 360-460°C та тиску 200-700·10⁵Па. Для підтримання температури на полиці вводять холодний циркуляційний газ.

Вуглеводневі гази деструктивної гідрогенізації вугілля і важких нафтових залишків, на відміну від газів деструктивної переробки нафтопродуктів, характеризуються практичною відсутністю в їх складі ненасичених вуглеводнів. Це пояснюється тим, що цей процес протікає в умовах високих концентрацій водню, що у присутності катализаторів зумовлює повне насичення зв'язків вуглеводнів, які утворюються. Крім газів ароматизації, ці газові суміші містять зовсім незначну кількість ненасичених вуглеводнів.

§ 11.5. Газифікація твердого палива

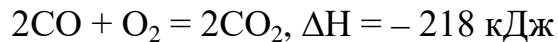
При високотемпературній обробці твердого палива в середовищі кисню повітря, водяної пари, карбон діоксиду і водню, органічні складові палива повністю перетворюються в газоподібні продукти. В залежності від газу, що використовується, та режимів обробки твердого палива, добувають повітряний, водяний, паро-повітряний, паро-кисневий *генераторні гази*, які відрізняються за складом та властивостями. Сьогодні освоєні різні модифікації промислових процесів газифікації вугілля, найпоширенішими з яких є, технології Лургі (стаціонарний шар грудкового вугілля), Вінклера (киплячий шар вугільних частинок), Копперс-Готцека (пило-вугільний потік), Тексако (водно-вугільна суспензія). Ефективність процесів газифікації може істотно підвищуватися при використанні відповідних катализаторів, що дозволяють знижувати температуру при збереженні високої швидкості процесу, й регулювати склад продуктів.

Методом неповного згоряння можна тверде і рідке паливо перетворити у високоякісне газоподібне, використовуючи дуже низькі сорти твердого чи рідкого палива. Процес перетворення твердого палива у газоподібне називають *газифікацією*, її здійснюють в апаратах, які називають *газогенераторами*. В основі газифікації лежать реакції карбону з киснем:

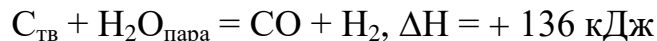




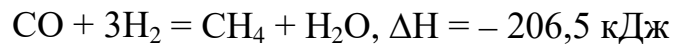
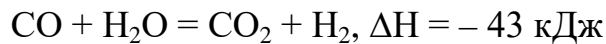
При певних умовах карбон монооксид реагує з киснем, а вуглекислий газ з коксом:



За принципом Ле Шательє, при підвищенні температури, рівновага зміщується в бік ендотермічної реакції – реакції утворення CO. Практично найбільший вихід карбон монооксиду досягається при температурі вище 1000°C. Для окиснення карбону твердого палива, можна використовувати не лише кисень або повітря, а й інші оксигенвмісні речовини, наприклад водяну пару:



Ця реакція практично зміщується в правий бік тільки при температурі вище 1000°C. У процесі газифікації, залежно від температурного режиму та тиску, можливі й інші реакції:



Реакція карбон (II) оксиду з водяною парою відбувається при порівняно низьких температурах, а вихід метану збільшується з пониженням температури і підвищенням тиску.

Якість газифікації визначається коефіцієнтом корисної дії (*ККД*):

$$\eta_z = \frac{\Delta H_z \cdot V}{\Delta H_m} \cdot 100,$$

де η_z – *ККД* газифікації, %; ΔH_z – теплота згорання газу, кДж/м³; V – об'єм газу, що отримано з 1 кг палива, м³/кг; ΔH_m – теплота згорання твердого палива, кДж/кг.

Паливо для шахтних газогенераторів є шматки або брикети вугілля з розміром часток 25-100 мм, а для газогенераторів в киплячому шарі, або в потоці газу – дрібнозернисте або пилоподібне вугілля.

Виробництво генераторних газів. Газогенератор є апарат шахтного типу, виготовлений зі сталі та футерований вогнетривкою цеглою (рис. 75). В нижній частині, де стінки не футеровані, та занурені у чашу, яка заповнена водою, постійно обертається та утворює водяний заслін. Паливо подається згори і за допомогою розподільного конуса рівномірно заповнює весь об'єм газогенератора. Продування газогенератору здійснюють знизу через центральну трубу, застосовуючи тільки повітря. До повітря добавляють водяну пару, з таким розрахунком, щоб відбувалось зниження температури нижче 1000°C. В нижній частині генератору температура може підніматись до 1400-1500°C. Там же вмонтована обертова колосникова решітка, за допомогою якої видаляється певна кількість золи.

Склад генераторного газу повинен наближатись до 32-34% CO та 59-65% азоту, інше – домішки CO₂, метану, водню, а потужність 5,4 м³ на кг палива, теплотворна здатність 4,4-4,9 МДж/м³. Таким чином ККД газифікації досягає 72%.

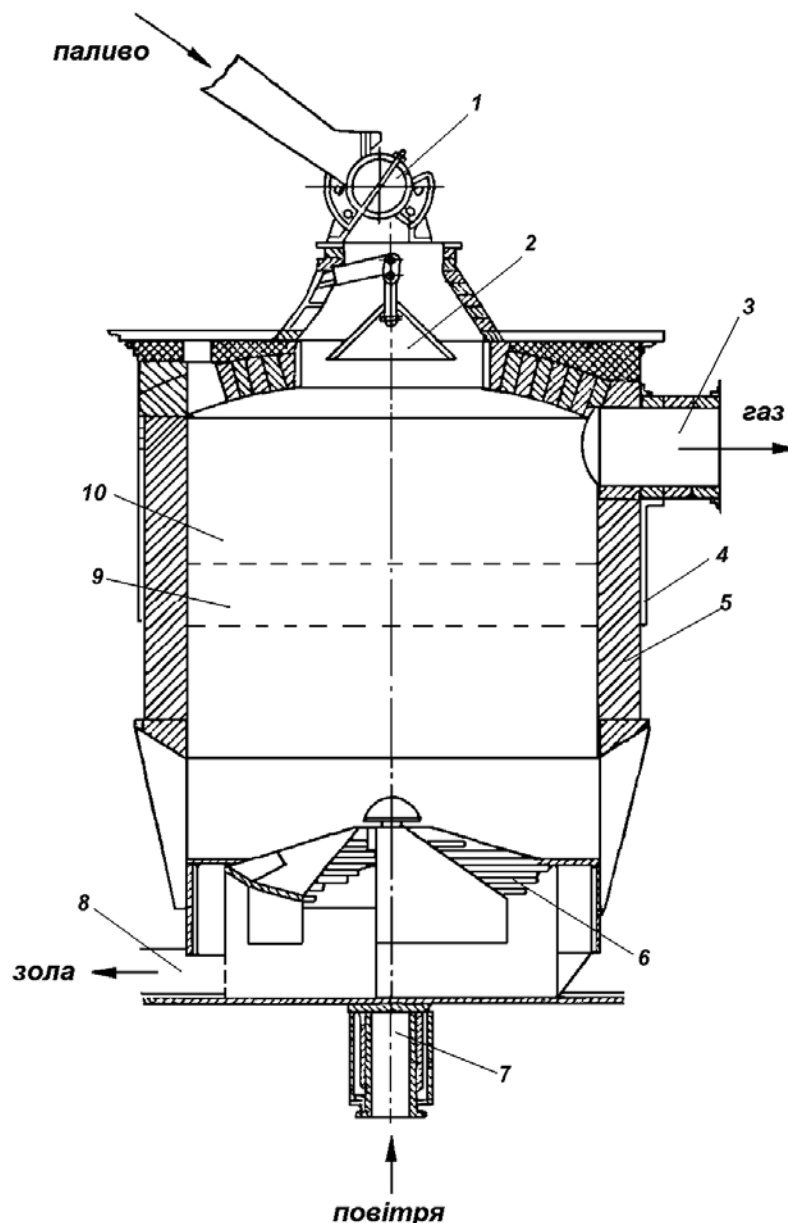


Рис. 75. Схема будови газогенератору: 1 – завантажувальний барабан, 2 – розподільний конус, 3 – виведення генераторного газу, 4 – водяна сорочка, 5 – футерування печі, 6 – колосникова решітка, 7 – труба подачі повітря, 8 – вивантаження золи, 9 – зона розкладу палива, 10 – зона підігріву.

Виробляють водяний газ у газогенераторах, в яких застосовують при продуванні, спочатку повітря, а потім водяну пару. Якщо застосовують повітряне дуття, то паливо розігрівається за рахунок екзотермічних реакцій. Якщо подавати водяну пару, то температура різко знижується, і знову потрібне нагрівання. Щоб генератор працював у стабільному температурному режимі,

періоди продування його повітрям і водяною парою мають бути досить короткими. Крім того, гази, які утворюються при нагріванні генератору, містять багато вуглекислого газу і азоту, тому їх викидають в атмосферу. Весь процес виробництва водяного газу поділяється на шість фаз, тривалість яких різна. Повний цикл при автоматичному переключанні напрямків потоків газів триває 4 хв. Чим коротший цикл, тим стабільніший температурний режим у газогенераторі. Практичний склад водяного газу становить 32-34% CO, 50-52% H₂, 8-9% CO₂, та домішки азоту, з теплотворною здатністю близько 10-11 МДж/м³. Переважно водяний газ використовують для синтезів на основі чадного газу з воднем.

Виробництво побутового газу, з вмістом метану 14-18% і високою теплотворною здатністю, здійснюють при 20-30·10⁵ Па в газогенераторах з подвійними стінками, між якими циркулює вода та охолоджує внутрішню стінку циліндру. Вода перетворюється в пару та змішується з нагрітими до 450-500°C стисненим киснем. Суміш подається в генератор, де реагує з твердим паливом, переважно коксом, який вдувається через форсунки. В газі міститься багато пилу та золи, що частково виноситься під тиском повітря.

Газифікація дрібнозернистого палива з розміром частинок до 10 мм та вологістю 8-12% здійснюється в завислому або киплячому шарі. Газогенератори в киплячому шарі є циліндричної форми, висотою до 20 м і діаметром до 5 м, в нижній частині якого розташовується нерухома колосникова решітка, на яку шнеком подається паливо. Через решітку знизу продувається паро-киснева суміш з швидкістю 5 м/с, при чому температура палива досягає 900-1000°C. Отриманий газ виводиться з верхньої частини газогенератору, потужність якого 20-80 тис. м³/год, при температурі 300°C та містить до 50% золи, яка уловлюється в циклонах. Основними компонентами газу є 42,5% H₂, 28% CO, 24,9% CO₂, 2% CH₄.

Каталізатор може прискорювати як реакції прямого перетворення карбону в газоподібні сполуки, так і газофазні реакції продуктів термічного перетворення вугілля. Переважно розробляють процеси каталітичної газифікації, засновані на прискоренні реакцій прямого перетворення вугілля в газоподібні сполуки. У цих випадках, для ефективного впливу каталізатору, необхідно забезпечити його добрий контакт із твердою сировиною. Для цього використовують каталізатори, що наносяться на поверхню вугілля, а також здатні плавитися або переганятися в умовах процесу, проникаючи у пори вугілля. Найпоширенішими каталізаторами процесу газифікації вугілля є сполуки лужних, лужноземельних і деяких перехідних (Ni, Fe, Co) металів.

Виявилося, що як каталітичноактивні матеріали можна використовувати дешеві й доступні металургійні і котельні шлаки, які містять елементи (Fe, Ni,

Mn і ін.), здатні каталізувати реакції окиснення, конверсії CO і вуглеводнів, метанування. Такі каталітичноактивні матеріали можна використовувати в процесі газифікації до їхнього повного зношення. У режимі циркуляції частинок мартенівських шлаків при температурах 850-900°C і атмосферному тиску пароповітряної суміші, ступінь конверсії вугілля в газоподібні продукти становить 90%, а інтенсивність газифікації перевищує показники відомих технологій газифікації, що відбуваються при аналогічних температурах і тиску.

Найбільш розповсюдженими технологіями газифікації є: процес *ЕКСОН* – каталітична газифікація вугілля водяною парою в киплячому шарі, процес *МОЛТЕН СОЛТ* – паро-киснева газифікація при підвищеному тиску в розплаві соди, процес *ПАТГАЗ* – газифікація при атмосферному тиску в розплаві заліза. Розплави відіграють роль теплоносія й каталізатора.

Досить перспективним є підземна газифікація вугілля, яку запропонував Менделєєв ще у 1888 р. В земній корі бурять свердловини на відстані 15-20 м одна від одної та з'єднують їх каналом, що проходить через пласт вугілля. Через одні свердловини вдувається повітря та водяна пара, а через інші – відводять генераторний газ. Нажаль, вміст цінних компонентів в газі є незначний, так водню – 12-16%, а CO – 6-10%, внаслідок чого, газ має низьку теплотворну здатність – 3-4 МДж/м³.

§ 11.6. **Нафта та продукти її переробки**

Нафта – це суміш вуглеводнів різних класів: ароматичних, нафтових і парафінових. Залежно від вмісту парафінових вуглеводнів температура твердіння нафти може бути високою (+10°C для парафінових нафт) і досить низькою (для безпарафінових) – до -20°C. Густина нафти, в залежності від складу, коливається в межах 0,83-0,97 г/см³. До складу нафти входять вуглеводні переважно одного класу або суміш вуглеводнів різних класів. Згідно з класифікацією Грозиненського нафту поділяють на шість груп: метанову, метано-нафтову, нафтову, метано-нафто-ароматичну, нафто-ароматичну і ароматичну. Найстаріші нафти метанові, а наймолодші ароматичні. При утворенні нафти перетворення відбувалися від ароматичних, через нафтові (гідрування), до парафінових (де циклізація і гідрування). Нафта складається в основному з карбону (83-87%) та гідрогену (12-14%), а також не вуглеводневої частини. Не вуглеводнева частина містить сульфур (0,5-2,5%), у вигляді меркаптанів, сульфідів, дисульфідів жирного ряду, кисень, у вигляді нафтових кислот, смол і асфальтових речовин та нітроген, у вигляді піридину, хіноліну та амінів. Сумарний вміст неуглеводневих сполук становить 0,5-1,7%.

Нафта відома з давніх часів та використовувалась як паливо. Розрізняють три періоди використання нафти, в залежності від продуктів, які використовувались, – *гасовий*, коли з нафти виділяли гас (керосин), а інші продукти викидалися, *гасово-масляний* – коли з мазуту додатково відділяли масла, та *бензиновий* – коли всі продукти намагаються переробити в бензинову фракцію. Сучасний етап переробки нафти включає виробництво рідкого та газоподібного палива, а також, отримання сировини для нафтохімічного синтезу, який отримує у великих кількостях пластичні маси, волокна, каучуки та гуму, миючі засоби та ін.

Для добування нафти в земній корі бурять свердловини діаметром 150-220 мм буровими вишками висотою до 54 м. Буріння здійснюють з використанням колон труб, які обертаються, або стоять нерухомо, та нарощуються по мірі заглиблення свердловини. Труби діаметром 168 мм і довжиною 4,5 м поступово опускаються до проектної глибини. Подрібнена гірська порода безперервно виноситься глинистим розчином. В свердловину вставляють колону обсадних труб, і заповнюють затрубний простір цементом, після чого продовжують буріння свердловини меншого діаметру. Продуктивний пласт, під яким міститься нафта відкривають за допомогою вибуху. Зазвичай нафта та газ знаходяться в земній корі під тиском $10\text{-}500 \cdot 10^5 \text{ Па}$, в залежності від глибини залягання та температури. Над шаром рідкої нафти завжди є попутні гази, що складаються з легких вуглеводнів – метану, етану, пропану та бутану. Гази з високим вмістом метану називають сухими, а з високим вмістом пропану – жирними. Нафту добувають спочатку фонтанним способом, за рахунок вирівнювання тиску до атмосферного, і самочинного піднімання з глибин. Потім – глибоко-насосним (в свердловину опускається насос), або компресорним (в свердловину під тиском вдувають нафтовий газ або повітря, які захоплюють частинки нафти і виносять через внутрішню колону труб). Для підвищення нафтовіддачі збіднених родовищ, використовують різні методи: гідравлічний розрив пласту, кислотна обробка, подачу водяної пари, або часткове спалювання нафти в пласті, при чому нафтовіддача може досягати 80-90% замість 50%.

При переробці нафти утворюється моторне і котельне види палива, та різні масла. *Моторні види палива* поділяють на карбюраторне, дизельне та реактивне. Карбюраторне паливо поділяється на легке і важке, яке займається в двигуні від іскри свічки накалу. *Легке паливо* – це авіаційний та автомобільний бензини, а важке – це тракторне паливо (газойль і гас). Основною характеристикою *карбюраторного палива* є його детонаційна стійкість, що вимірюється октановим числом. Еталоном прийнято суміш ізооктану (2,2,4-триметилпентану) з *n*-гептаном (в об.%). Детонаційну стійкість ізооктану

беруть за 100, а *n*-гептану за 0. *Октановим числом* карбюраторного палива визначається ступінь стиснення палива в циліндрі, в суміші з повітрям, при якому відбувається детонація або самозаймання палива. Наприклад при октановому числі 90, детонаційна стійкість бензину буде відповідати суміші ізооктану 90% та 10% *n*-гептану. Бензини, що мають стійкість більшу за стійкість ізооктану, мають октанове число більше за 100. Октанове число знижується із збільшенням карбонового ланцюга та збільшується, при збільшенні розгалуження ланцюга. Наявність подвійних зв'язків та бензенового кільця в складі молекули також підвищують октанове число палива. Авіаційне паливо мають маркування *Б*, наприклад *Б-100*. Воно є більш легким, з густиною 0,73-0,76 г/см³, та температурою кипіння 35-200°C. Щоб досягти підвищення октанового числа карбюраторного палива, до нього додають антидетонатори. Найпоширенішим антидетонатором був плюмбум тетраетил $Pb(C_2H_5)_4$, що входить до складу *етилової рідини* – суміш плюмбум тетраетил з етилбромідом та α -хлорнафталіном. Домішки галогенідів переводять плюмбум оксид в леткі речовини, що видаляються з двигуна. Суміш також містить барвники для зміни кольору бензину та позначення його отруйності. На 1 л бензину добавляли не більше 3-4 мл етилової рідини. В даний час, через високу токсичність продуктів спалювання, почали додавати менш шкідливі речовини, що є високооктановими компонентами, серед яких ізооктан, триптан, кумол, ефіри, спирти та інші високооктанові органічні речовини, наприклад, метилциклопентадієніл (манган карбоніл $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$)

Дизельне паливо використовується для двигунів внутрішнього згорання, в яких воно займається від стиснення. До дизельного палива відносять керосин, газойль, соляровий дистилят – це фракції, що киплять в досить вузькому інтервалі температур 200-350°C. Еталоном дизельного палива прийнято суміш цетану (гексадекану – $C_{16}H_{34}$) з α -метилнафталіном ($C_{10}H_7CH_3$), з якою порівнюють паливо, визначаючи його *цетанове число*. Вуглеводні з високими октановими числами мають низькі цетанові числа, і мало придатні для дизельних двигунів внутрішнього згорання, та навпаки. Для швидкісних дизельних двигунів необхідне паливо з цетановим числом 40-50. Цетанове число підвищують пероксидні сполуки.

Котельне паливо – це мазут або інші рідкі нафтопродукти, що розбризкуються форсункою в печі котлів і спалюються. *Реактивне паливо* – це певні фракції гасу, які мають максимальну теплотворну здатність, і стабільність при зберіганні.

Масла за призначенням поділяють на чотири групи:

- 1) індустриальні (вазелинове, веретенне та циліндрове);

- 2) для двигунів внутрішнього згорання (авіаційне, автомобільне, тракторне, дизельне);
- 3) циліндрове – для парових машин, що працюють з насиченою чи перегрітою парою;
- 4) спеціальні (турбінне, компресорне, трансформаторне, перфюмерне, медичне та ін).

Масла характеризуються відповідною в'язкістю, масляністю і стійкістю проти окислювачів, вмістом води, температурою застигання та займання, щільністю, кислотністю, зольністю та стабільністю. Щоб підвищити стійкість проти окиснення, до масел додають антиокиснювачі – різноманітні амінофеноли.

Переробка нафти та нафтопродуктів. Природна нафта завжди містить розчинені попутні гази, воду та тверді часточки піску і глини. Нафта під тиском подається на поверхню. Із зниженням тиску розчинність в ній попутних газів різко зменшується, і вони видаляються. Під час відстоювання пісок і глина осаджуються, а вода з нафтою утворює стійкі емульсії, також у воді відбувається розчинення мінеральних домішок – солей кальцію і магнію. Перед перегонкою нафту збезводнюють, тому що наявність води разом з розчиненими в ній солями призводить до зайвих витрат тепла і корозії апаратури. Руйнування емульсії здійснюють такими способами: нагрівання нафти до 140°C, центрифугуванням, за допомогою деемульгаторів і електродегідраторів. Як деемульгатори застосовують фенол, нафтенові кислоти, сульфатові масла та нейтралізований чорний контакт (продукт нейтралізації відходів сульфатнокислотної очистки нафтопродуктів), якого додають від 0,01 до 0,5%, нагріваючи нафту до 100°C. Після відстоювання нафта повністю зневоднюється. Ефективно використовується електрозневоднення, при якому нагріта нафта проходить між електродами, що живляться змінним струмом напругою 30-40 тис. В. При такій обробці в нафті вміст води знижується до 0,1%, а солей до 70-100 мг/л.

Зневоднену нафту піддають *атмосферно-вакуумній перегонці* (рис. 76): відгонку легких фракцій здійснюють при атмосферному тиску, а перегонку мазуту з виділенням масел – під вакуумом. В сучасних установках для перегонки нафти застосовують метод одноразового нагрівання продуктів переробки в *трубчастих печах*, з наступною подачею нагрітої маси в *ректифікаційну колону*. Колона зрошується найбільш легкою фракцією, і з неї відбирають кілька різних фракцій. Для більш ефективнішої роботи в колону подають перегріту водяну пару, яка не змішується з нафтопродуктами і легко розділяється.

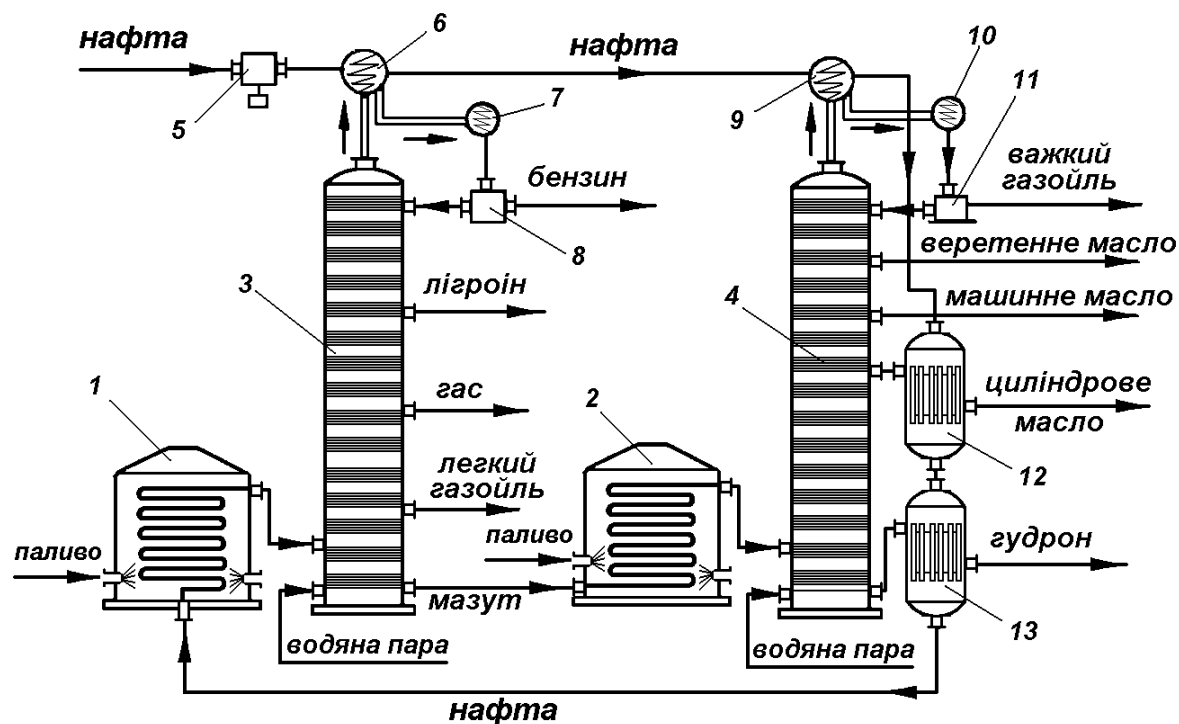


Рис. 76. Схема установки для атмосферно-вакуумної ректифікації нафти: 1, 2 – трубчасті печі, 3 – ректифікаційна колона, що працює під атмосферним тиском, 4 – ректифікаційна колона, що працює під вакуумом, 5 – насос подачі нафти, 6, 9, 12, 13 – теплообмінники, 7, 10 – холодильники-конденсатори, 8, 11 – приймачі лекокиплячих речовин.

Нафта насосом подається через систему теплообмінників, де підігрівається до 170-175°C, за рахунок тепла *дистилятів* (фракцій). Нафта в трубках знаходиться під незначним тиском, що створюються компресорами, і надходить в трубчасту піч, нагріваючись до 320°C. Вона подається в ректифікаційну колону, де тиск знижується до атмосферного, і легкі компоненти випаровується. Найчастіше використовують колони з барботажними ковпачками тарілчастого типу. Колона являє собою сталевий циліндр діаметром 4-6 м і висотою 35-45 м, яка ззовні ізолювана азбестом. Всередині міститься до 40 сталевих або чавунних перетином (тарілок), на яких містяться отвори з невеликими трубками, піднятими вгору, та накритими ковпачками. В тарілках закріплені зливні стакани для зливання рідкої фракції (*флегми*) на нижні тарілки. Флегма з верхніх тарілок стікає донизу, поступово підвищуючи свою температуру, і одночасно охолоджуючи пароподібну нафту. Пари, у вигляді бульбашок, виходячи через зубці ковпачків, побулькують через шар флегми на тарілці. Пари нагрівають флегму, випаровуючи з неї легкокиплячі вуглеводи, а менш легкі, що містяться в парах, конденсуються і залишаються у флегмі, що стікає донизу. Зверху колона зрошується найлегше киплячою фракцією – *бензином*. Окремі дистиляти відводять у *відпарні секції* колони, що містять по 6-8 тарілок, для додатково видалення домішок легких компонентів. Із першої колони відбирають бензин (14-15%), лігроїн (7-9%), газ (17-18%) і

легкій газойль (5%). Мазут (55%), з температурою 270-280°C, надходить в другу трубчасту піч, де під тиском $8-11 \cdot 10^3 \text{ Па}$ нагрівається до 400-420°C, і подається в ректифікаційну колону, що зрошується важким газойлем. З цієї колони відбирають важкий газойль, веретенне, машинне і циліндрове масла та гудрон.

Трубчаста піч є камерою з ребристими панелями та вогнетривкими перетинками. Сировина подається в нижні трубки конвекційної камери, проходячи через труби якої, нагрівається пічними газами, та виходить через верхні частини печі. Піч обігрівається пічними газами, за допомогою пальників, що вмонтовані в стінки печі.

Попутні газу містять метан, етан, пропан, бутан і невелику кількість пентану і гексану. Зрідженням таких газів добувають рідину, що називається *газовим бензином*. Додавання його до авіаційного та автомобільного бензинів значно покращує їх пускові якості.

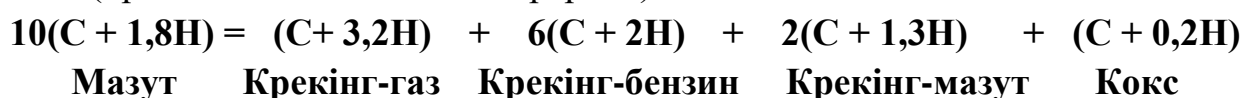
§ 11.7. Крекінг вуглеводнів

Крекінг вуглеводнів – це розкладання їх при нагріванні. Він може бути термічним (без каталізатору) і каталітичним (в присутності каталізатору). Під час термічного крекінгу відбувається розривання довжини карбонових ланцюгів, з утворенням парафінів і олефінів, або відщеплення водню з утворенням ненасичених вуглеводнів.

Під час каталітичного крекінгу спостерігається не тільки розривання карбонових ланцюгів, а й інші процеси, такі як гідрування, циклізація, ароматизація та ізомеризація. Тому асортимент продуктів, що утворюються під час каталітичного крекінгу, набагато більший, ніж асортимент продуктів, які утворюються під час термічного крекінгу.

Крекінгу піддають практично всі вуглеводні. Крекінг нафтопродуктів застосовують для збільшення виходу бензину і гасу, а крекінг газів (природного та попутного) – для виробництва ненасичених вуглеводнів (етену, пропену, ацетилену та бутадієну). Вихід цих продуктів залежить від температури і тривалості нагрівання. Чим простіший вуглеводень, тим він стійкіший до крекінгу, наприклад найстійкішим вуглеводнем є метан.

Термічному крекінгу піддають мазут, баланс якого зображують такою схемою (процес здійснюється безперервно):



При тривалому нагріванні важких фракцій нафтопереробки, спочатку збільшується вихід бензину, а потім спостерігається його термічне розкладання,

із збільшенням виходу газів і коксу. Чим важчі фракції мазуту, тим умови крекінгу для виробництва бензину повинні бути “м’якшими”. На практиці крекінг мазуту здійснюють при 400-800°C і тиску 15-20·10⁵Па, а крекінг легких фракцій (газойлю і солярової фракції) – при 500-510°C і тиску до 60·10⁵Па. У першому випадку матимемо газові і соляріві фракції, з яких в другій стадії утворюються легкі фракції бензинів.

Мазут подають у колону, в якій відбувається змішування з продуктами термічного крекінгу, та відділяють легкі продукти, а важка фракція нагрівається в печі до 400-480°C. Під тиском 15-20·10⁵Па вона подається в *реактор* на нижні тарілки, куди ж подається, нагрітий до 500-550°C та під тиском 50-70·10⁵Па, залишок від легких продуктів, які розділяються на газ і бензин. Продукти крекінгу потрапляють у *випарник*, де крекінг-залишок відділяється від парів, які направляються в *ректифікаційну колону* на розділення за фракціями. При термічному крекінгу мазуту можна отримати 30-35% бензину, 10-15% крекінг-газу та 50-55% крекінг-залишку. При крекінгу лігроїну отримують до 70% бензину. Крекінг-газ є сировиною для основного органічного синтезу та містить етен, етан, пропен, пропан, бутен та бутан, а крекінг-залишок – котельне паливо, або сировина для добування гудрону, асфальту, нафтового коксу.

Високотемпературний крекінг – *піроліз* – здійснюється при 670-720°C і атмосферному тиску. У цьому випадку утворюється багато газів, в яких міститься близько 30% олефінових (етен, пропен, бутен) і ароматичних вуглеводнів (нафталін, бензен та його похідні), які після уловлювання використовують як сировину для хімічної промисловості, та масла до 45-47% від маси сировини. З масла отримують 20% бензену, 16% толуену і 11% ксилену. Ароматичні вуглеводні добавляють до авіаційного бензину.

Каталітичний крекінг здійснювався при наявності безводного алюміній хлориду – найкращого каталізатору реакцій алкілування. Також в якості каталізатору використовують алюмосилікати, що збагачені присадками нікель, кобальт, купрум, манган оксидів. Тому в бензині каталітичного крекінгу не міститься олефінових вуглеводнів, які легко вступають в реакції алкілування з парафіновими вуглеводнями, утворюючи ізопарафіни. Бензини каталітичного крекінгу характеризуються досить високими октановими числами і здатні підвищувати їх, якщо додати етилової рідини. Пізніше, як каталізатори почали застосовувати природні алюмосилікати.

Подрібнений каталізатор до 0,02-0,1 мм вводять в потік сировини, який разом з нею потрапляє в реактор. У продуктах каталітичного крекінгу міститься кокс (5% від вихідної речовини), який осідає на поверхні каталізатору, і значно погіршує його активність. Тому через кожні 2-10 хв роботи каталізатор

регенерують. Для цього його відправляють на випалювання за температури 500-550°C. Сировина насосом подається в *трубчасту піч*, де підігрівається, далі змішується з регенованим каталізатором та частиною свіжого каталізатору, і направляєтьс в *реактор*. Продукти крекінгу відправляються на ректифікацію, а каталізатор, під силою тяжіння падає у *відпарний апарат*, де водяною парою очищається від продуктів. Каталізатор повітрям направляєтьс в *регенераційну колону* (рис. 77). В результаті каталітичного крекінгу отримують бензин з виходом до 70% і октановим числом 76-82, та газу (12-15%), що містять вуглеводні з 1-4 атомами карбону.

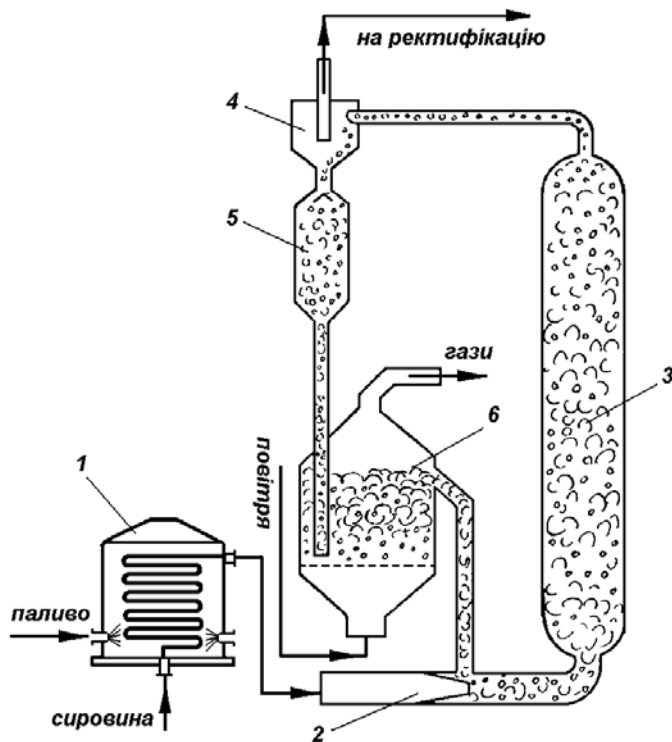
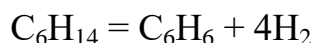


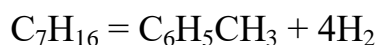
Рис. 77. Схема установки для каталітичного крекінгу з потоком пилويدного каталізатору:
 1 – трубчаста піч, 2 – ежектор, 3 – реактор з рухомих каталізатором, 4 – сепаратор, 5 – відпарна колона, 6 – регенераційна колона.

Велике значення в нафтохімічній промисловості мають ароматичні вуглеводні, які є високооктановим паливом і цінною сировиною хімічної промисловості. Кількість бензену, який виробляється під час коксування вугілля та перегонки нафти, явно недостатня, тому його виробляють ще синтетичним способом (*риформінгом*) із нафтових або парафінових вуглеводнів. Існує два види риформінгу: *платформінг* – якщо каталізатором є платина (0,3-0,4% на алюміній оксиді) і *гідроформінг* – якщо каталізатором є молібден оксид (10% на алюміній оксиді). Кращім є платформінг, бо платиновий каталізатор працює довше і дає більший вихід ароматичних вуглеводнів. Крім ароматичних вуглеводнів утворюються також ізопрафіни. Якщо платформінг проводити при 480-510°C і $15-30 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то продуктами є бензен, толуен, ксилен, а при вищих тисках (близько $50 \cdot 10^5 \text{ Па}$) – бензини з високими октановими числами. Крім рідких фракцій, в процесі риформінгу утворюються газу, що складають 5-15% від маси сировини

Процес ароматизації парафінових вуглеводнів здійснюється у дві стадії: *циклізації* і *дегідрування*. Сумарну реакцію записують таким рівнянням:



З гептану відповідно утворюється толуен:



Ароматизація парафінових вуглеводнів здійснюється при 500°C і тиску 15-20·10⁵Па, а нафтових вуглеводнів – при 550°C і тиску 30-60·10⁵Па.

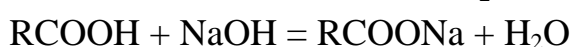
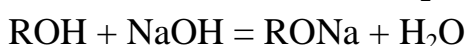
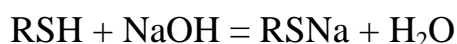
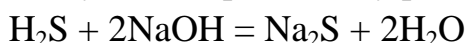
§ 11.8. Очищення нафтопродуктів

Під час крекінгу та перегонки нафти утворюються погони, які мають темне забарвлення, неприємний запах, змінюються при зберіганні, утворюють нагар у циліндрах, та призводять до корозії деталей машин. Тому всі нафтопродукти слід очищати, застосовуючи хімічні та фізико-хімічні методи. До хімічних методів очищення нафтопродуктів належать: сульфатнокислотний, лужний та метод гідроочищення.

Сульфатнокислотний метод. Із названих вище продуктів, а також парафінів, олефінів та ароматичних вуглеводнів з 90-93%-вою сульфатною кислотою при кімнатній температурі реагують сульфурвмісні сполуки (тіофен), діолефіни та олефіни. Ароматичні сполуки реагують з сульфатною кислотою тільки при високій температурі, а парафіни зовсім не реагують. Олефіни утворюють алкілсульфати, розчинні в сульфатній кислоті. Діолефіни і асфальтени під дією сульфатної кислоти полімеризуються і випадають з очищених продуктів у вигляді чорної маси (її називають *чорний контакт*, або *кислий гудрон*), яку нейтралізують і використовують для деемульгції сирової нафти.

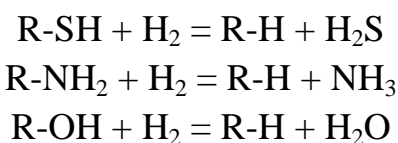
Щоб зменшити витрату сульфатної кислоти і запобігти виділенню з нафтопродуктів олефінів, сульфатну кислоту додають невеликими порціями при ретельному перемішуванні. Щоб очистити нафтопродукти від залишків сульфатної кислоти, їх промивають водою, розчином соди або лугу.

Лужний метод. Нафтопродукти з великим вмістом сульфурвмісних сполук (меркаптанів, нафтових кислот та фенолів) краще очищати лужним методом. Ці сполуки добре реагують з лугом і переходять у рідку фазу:



де *R* – радикал органічної сполуки. Для більш повного вилучення меркаптанів, у систему вводять метанол, що сприяє переходу їх у водно-метанольну фазу.

Метод гідроочищення. Нафтопродукти гідруються при 260-430°C і тиску в системі 10-100·10⁵Па при наявності відповідних каталізаторів, наприклад алюмомолібдату. При цьому гідруються меркаптани, аміни та оксигеновмісні сполуки:



Гідроген сульфід і амоніак уловлюють, і переробляють на відповідні продукти, одночасно при цьому гідруються дієнові сполуки і частково олефіни. На очищення 1 м³ нафтопродуктів витрачається 9-18 м³ водню. Тому метод гідроочищення комбінують з методом ароматизації вуглеводів, при якому виділяється велика кількість водню. Метод гідроочищення застосовують для рідких нафтопродуктів і масел, з великим вмістом сульфуру. Такі очищені нафтопродукти при згоранні не руйнують апаратури і не забруднюють навколишнього середовища шкідливими газами.

Фізико-хімічні методи очищення ґрунтуються на адсорбції алюмосилкатами з добавками каталізаторів, окиснених сульфурвмісних та інших речовин, що містяться в нафтопродуктах. Вони поділяються на парофазні та рідиннофазні, при чому, перші застосовуються для очищення бензинів, лігроїну, гасу та газойлю, а другі – для очищення масел. Каталізаторами є суміш нікель та вольфрам сульфідів, або алюмо-кобальто-молібдену. На поверхні каталізатору сульфурвмісні сполуки окиснюються, діолефіни і, частково олефіни, полімеризуються, а смоли адсорбуються. Процес очищення парофазним методом здійснюють при 230-370°C і тиску 50-55·10⁵Па, а рідинно-фазним – при 390-420°C і тиску 40-50·10⁵Па. Якщо масла очищують методом *вибіркової екстракції*, то для цього застосовують різні розчинники.

Контрольні питання та завдання

1. З якою метою проводять обробку твердого палива? Чому його не використовують в тому вигляді, в якому воно знаходиться в природі?
2. В чому суть газифікації палива? Як підтримується постійна температура процесу?
3. Піч для коксування має нестандартні розміри. З чим пов'язана така будова печі?
4. Більшість продуктів ректифікації нафти піддають крекінгу. З чим це пов'язано?

Розв'яжіть задачі:

1. В тоні вугілля міститься 0,02 масової частки азоту. Скільки амоній сульфату можна добути при хімічній переробці 0,2 масових частин такого вугілля?
2. При транспортуванні 300 т торфу, що містить 50% по масі вологи сталося часткове підсушування до 30% вологи. Яка маса торфу буде доставлена до споживача?
3. Чому дорівнює маса негорючих домішок у вугіллі, якщо при спалюванні його зразка масою 26 кг утворюється 88 кг вуглекислого газу?
4. Який об'єм карбон (IV) оксиду (н.у.) можна одержати з 50 г вугілля, масова частка негорючих домішок у якому складає 4%?
5. Обрахуйте масу та об'єм повітря (н.у.), який необхідно для спалювання 1 кг бензину, приблизний склад якого по масі: С – 0,86 та Н – 0,14. Вміст кисню в повітрі 0,21 за об'ємом та 0,23 за масою.

Розділ 12. Основний органічний синтез

В якості сировини для основного органічного синтезу використовуються різні гази, серед яких коксовий газ, природній та супутні гази. Для їх використання спочатку відбувається очистка від шкідливих домішок, а потім розділення на фракції. Сировиною слугує газ, який утворюється при піролізі газів нафтопереробки, попутного нафтового газу чи низькооктанового бензину (*пірогаз*), а також етенова фракція, отримана при розділенні коксового газу глибоким його охолодженням. Для виділення етену (і пропену) частіше всього використовують абсорбційно-ректифікаційний спосіб, який використовують також при розділенні на фракції газів нафтопереробки.

§ 12.1. Отримання метанолу

Метанол (метиловий спирт) є одним з найважливіших за значенням і масштабами виробництва органічним продуктом який випускає хімічна промисловість. Вперше метанол був знайдений в продуктах перегонки деревини у 1661 р., але лише в 1834 р. був виділений з продуктів сухої перегонки деревини Дюма і Пеліготом. Способи одержання метилового спирту можуть бути різні: суха перегонка деревини, термічний розклад формиату, гідруванням етилформиату, омиленням метилхлориду, каталітичне неповне окислення метану, каталітичне гідрування карбон оксиду і діоксиду.

Метанол є сировиною для отримання таких продуктів як формальдегід (близько 50% від усього що випускається метанолу), синтетичний каучук (11%), метиламін (9%), а також диметилтерефталат, метилметакрилат, пентаеритрит, уротропін. Його використовують у виробництві амінів, полівінілхлоридних, карбамідних та йонообмінних смол, барвників і напівпродуктів, як розчинник в лакофарбової промисловості. У великій кількості метанол споживають для отримання різних хімікатів, наприклад хлорофосу, карбофосу, метил хлориду та броміду і різних ацеталей.

До промислового освоєння каталітичного способу, метанол отримували переважно сухою перегонкою деревини. Вихід метанолу залежав від виду деревини, і становив 3-6 кг на 1 м³ сухої деревини. Такий метиловий спирт забруднений ацетоном та іншими домішками, які важко відділяються. В даний час цей метод отримання метанолу практично не має промислового значення.

У 1913 р. було розроблено синтетичний спосіб отримання метанолу з карбон (II) оксиду і водню на *цинк-хромовому каталізаторі* ($8\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CrO}$). Пізніше, в 1923 р., цей процес був здійснений в Німеччині в промисловому масштабі, і надалі інтенсивно розвивався та удосконалювався. Історія розвитку

радянського промислового синтезу метанолу почалася в 1934 р. випуском близько 30 т/добу метанолу на двох невеликих агрегатах Новомосковського хімічного комбінату. Сировиною для виробництва метанолу служив водяний газ, отриманий газифікацією коксу.



Газ для синтезу метанолу можна отримати майже з усіх видів сировини, які використовують при отриманні водню, наприклад, в процесах синтезу амоніаку і гідрування жирів. Тому виробництво метанолу може базуватися на тих же сировинних ресурсах, що і виробництво амоніаку.

У вихідному газі відношення водню до карбон (II) оксиду теоретично повинно становити 2 : 1, тобто 66,66 % H_2 і 33,34 % CO . У виробничих умовах синтез метанолу здійснюється за циркуляційною схемою, тому необхідно мати надлишок водню. Співвідношення H_2 і CO у вихідному газі підтримують у межах 4-8 : 1. Процес синтезу, з використанням каталізатору в завислому стані, потребує високих об'ємних швидкостей руху газів (358-800 тис. год⁻¹), а діаметр зерна каталізатору становити 0,38-2,5 мм. Цинк-хромовий каталізатор отримують осадженням оксидів у співвідношенні $\text{ZnO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2 : 1$. Тривалість роботи такого каталізатору становить 4-6 місяців. Для роботи цинк-хромового каталізатору, оптимальним є тиск $250 \cdot 10^5 \text{ Па}$, об'ємна швидкість руху 20-40 тис. год⁻¹ та температури 370-400°C, при чому вихід метанолу за один цикл досягає 4-20%. Загальний вихід метанолу досягає 85%, а потужність установок – 100 тис. т/рік.

Зараз розробляються більш активні і селективні каталізатори, а також, удосконалюються цинк-хромові каталізатори, методи отримання і підготовки вихідного технологічного газу, апаратурне оформлення процесу. Досить активними є мідні каталізатори, активовані цинк, хром та ванадій оксидами, але вони менш стійкі до високих температур процесу, тому процес з використанням таких каталізаторів здійснюють при 300°C та $150 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

У промисловості використовують циркуляційний процес (рис. 78), оскільки ступінь перетворення синтез-газу на метанол є незначний. Газ проходить ретельне очищення від каталітичних отрут (сульфурвмісних сполук, пилу та смол), стискується у компресорі до $200\text{-}350 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Якщо компресор п'ятиступеневий, із ступенем стискання 3 (після кожного ступеня тиск збільшується втричі), то після третього ступеня, газ очищується від вуглекислого газу в скрубєрі, що зрошується водою. Після кожного ступеня стиснення газу охолоджуються. Після п'ятого ступеня стиснення, газ з тиском $250 \cdot 10^5 \text{ Па}$ змішується з циркуляційними газами, очищається у фільтрі від масел, проходить через теплообмінник де нагрівається до 280°C, і надходить в колону синтезу. Колона синтезу має будову подібну до колони синтезу

амоніаку, висотою 12-18 м, діаметром 0,8-1,2 м та товщиною стінок 0,09-0,1 м, але суміш газів подається знизу колони. Температура в колоні підтримується теплом реакції. У разі підвищення температури, в колону вводять холодну суміш газів. Каталізатор може розташовуватись на поличках або в каталізаторній коробці. В колоні синтезу також міститься електропідігрівач та теплообмінник. Продукти взаємодії проходять через *теплообмінник*, в якому віддають своє тепло новим порціям синтез-газу, знижуючи температуру до 100°C, і *холодильник*, де охолоджується до 25-30°C. Потрапляють в *сепаратор*, де розділяється на рідкий метанол та циркуляційні гази, що повертаються у виробництво. *Спирт-сирець* з концентрацією 96% надходить у збірник та відправляється на ректифікацію.

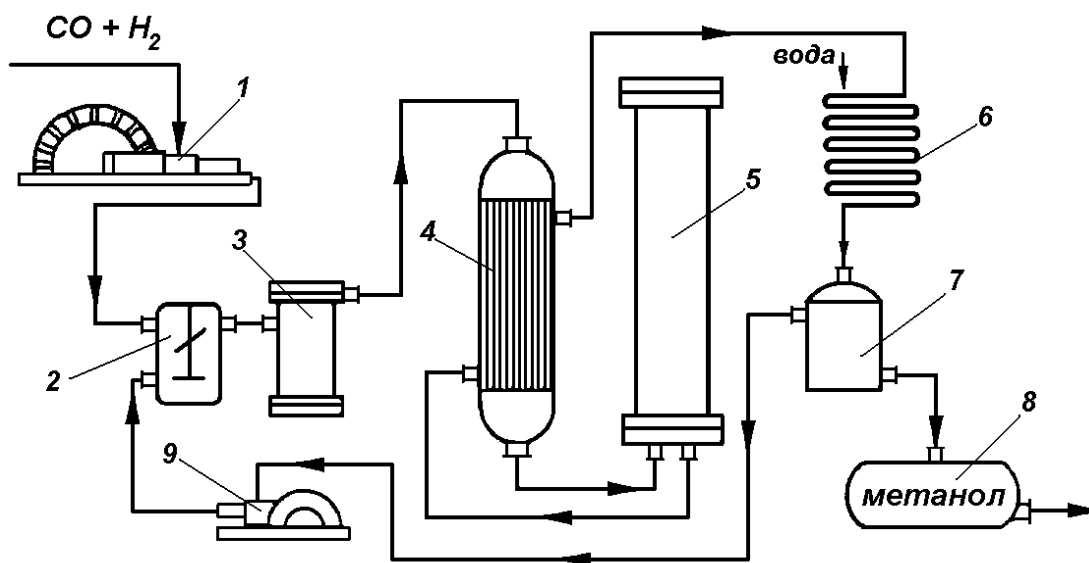


Рис. 78. Схема виробництва метанолу: 1 – компресор, 2 – змішувач, 3 – угільний фільтр, 4 – теплообмінник, 5 – колона синтезу, 6 – холодильник-кондесатор, 7 – сепаратор, 8 – збірник метанолу-сирцю, 9 – циркуляційний компресор.

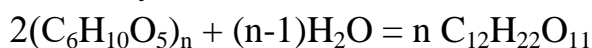
В циркулюючому газі збираються побічні продукти взаємодії, такі як метан, азот, вуглекислий газ та ін., тому відбувається періодичне відновлення газової суміші, шляхом спалювання *оборотного газу*. На виробництво 1 т метанолу використовується 700 м³ CO та 1400-2000 м³ водню, при чому вихід становить 84-87%.

Чадний газ частково реагує з залізом, утворюючи ферум пентакарбоніл ([Fe(CO)₅]), який розкладається на поверхні каталізатору, з утворенням дрібнозернистого заліза. Це призводить до збільшення кількості побічних продуктів, особливо метану, та порушує температурний режим синтезу метанолу. Для запобігання цих процесів, стінки колони футеруються міддю або виготовляються з високолегованої сталі.

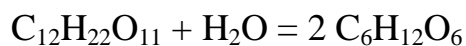
§ 12.2. Способи виробництва етанолу

Етанол (етиловий спирт) по об'єму виробництва займає одне з перших місць серед інших продуктів органічного синтезу. Тривалий час його отримували біологічним методом із харчових продуктів: зерна, картоплі, цукрового буряка. В 30-х рр. минулого століття було освоєно промислове виробництво гідролізного спирту, що базується на переробці відходів деревообробної і паперової промисловості, і лише в 50-х рр., його стали виробляти синтетично з етенової фракції газів нафтопереробки чи пролізу. Сьогодні значну частину етанолу отримують синтезом із вуглеводневої сировини. Так одна тонна етену дозволяє отримати стільки ж спирту, скільки його можна одержати з 20 т картоплі. На 1 т спирту витрачалось 3-4 т зерна або 9 т картоплі. З 1965 р. спирт, отриманий із харчової сировини, на технічні потреби не використовується. Синтетичний спирт широко використовується в різних галузях промисловості: для отримання синтетичного каучуку, целулоїду, ацетальдегіду, оцтової кислоти, штучного шовку, лікарських сполук, пахучих речовин, бездимного пороху, бутадієну, інсектицидів, розчинником багатьох речовин і т. д.

Біохімічний спосіб. Подрібнена сировина піддається обробці водяним паром, а до крохмального клейстеру, який утворюється після охолодження до 60°C, додають *солод* – пророслі зерна ячменю та інших зернових. Зараз солод замінюють культурою пліснявого гриба *Aspergillus batatae*. В присутності ферменту амілази, який виробляється організмами, крохмаль перетворюється в результаті гідролізу в мальтозу:



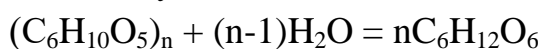
При додаванні до охолодженого до 30°C розчину дріжджів під дією ферментів відбувається гідроліз мальтози з утворенням глюкози, яка піддається спиртовому бродінню, перетворюється в етиловий спирт і карбон (IV) оксид:



Із розведеного водного розчину (*бражки*) спирт виділяється ректифікацією. Отриманий при цьому, *спирт-сирець* містить 88-91 об.% етилового спирту і домішки його вищих гомологів (сивушні масла). Піддаючи сирець повторній ретельній ректифікації, отримують більш чистий *спирт-ректифікат*, який містить 95-96,5 об.% етилового спирту, невелику кількість домішок і 5-3,5% води. Ректифікат використовують для виготовлення спиртних напоїв, парфумів, ліків і в якості хімічного реагенту.

При біохімічному способі витрачається цінна харчова сировина, і тому, велике значення мають способи отримання етилового спирту із нехарчової сировини. Одним із них є гідроліз деревини – відходів лісопиляння і

виготовлення паперу. В деревині, окрім целюлози, містяться геміцелюлози – гексозани $(C_6H_{10}O_5)_n$, пентозани $(C_5H_8O_4)_n$ і лігнін. Під дією кислот целюлоза і геміцелюлоза піддається гідролізу, перетворюючись в суміш легкокорозивних моносахаридів, серед яких домінує глюкоза:



Гідроліз проводять 0,5%-вою сульфатною кислотою при 180-190°C під тиском 10-12·10⁵Па в автоклаві – гідроліз-апараті (рис. 79). Це сталевий циліндр, футерований кислототривкими плитами. Процес гідролізу напівнеперервний: після завантаження тирси в автоклав, протягом декількох годин подають кислоту, а з нижньої частини, через мідні труби з маленькими отворами, неперервно відводять *гідролізат* у *випарник*. Завдяки зниженню тиску, гідролізат закипає, і пари, які містять фурфурол, надходять в *конденсатор*. Лігнін, який охолов в гідроліз-апараті, видаляється із нього під тиском, після відкриття засову. Гідролізат нейтралізують від сульфатної кислоти вапняним молоком. Отриманий гіпс відділяють у *відстійнику*, а охолоджений гідролізат надходить в *бродильний чан*. Бродіння здійснюється неперервним способом, причому дріжджі активно розмножуються. Дріжджі відділяються від бражки в сепараторі, частина їх знову повертається в чан, а інша частина – використовують в якості білкового корму для тварин. Із карбон (IV) оксиду, який виділяється в ході бродіння, виробляють сухий лід. Бражка, в якій міститься до 1,5% спирту, піддають ректифікації. Підвищення концентрації спирту в бражці призводить до зниження інтенсивності життєдіяльності дріжджів, і, як наслідок, сповільнюється загальна швидкість процесу.

При отриманні целюлози сульфатним способом, вона частково гідролізується, як і геміцелюлоза, і в фільтраті (*сульфатному лузі*) містяться моносахариди, з яких отримують *сульфатний спирт*. Для цього деревину подрібнюють, і при 150°C здійснюють гідроліз з кальцій бісульфітом. Отриманий сульфатний луг містить до 3% моносахаридів. Після нейтралізації вапняним молоком, здійснюють процес бродіння. Залишок після відгонки нейтралізованого луку – *сульфатно-спиртова барда*. З 1 т целюлози таким способом отримують до 90 л сульфатного спирту та до 50 кг кормових дріжджів.

Синтетичний етиловий спирт отримують при сполученні води з етеном (гідратація). Двостадійний спосіб, що раніше застосовувався, з утворенням в першій стадії (із етилену і сульфатної кислоти) етилсульфатної кислоти, яка потім в результаті гідролізу перетворюється в спирт і сульфатну кислоту, замінений більш простим одностадійним способом прямої гідратації. Ця тенденція до скорочення числа стадій процесу, являється характерною рисою в

розвитку промисловості органічного синтезу, вона приводить до збільшення продуктивності і зниження собівартості.

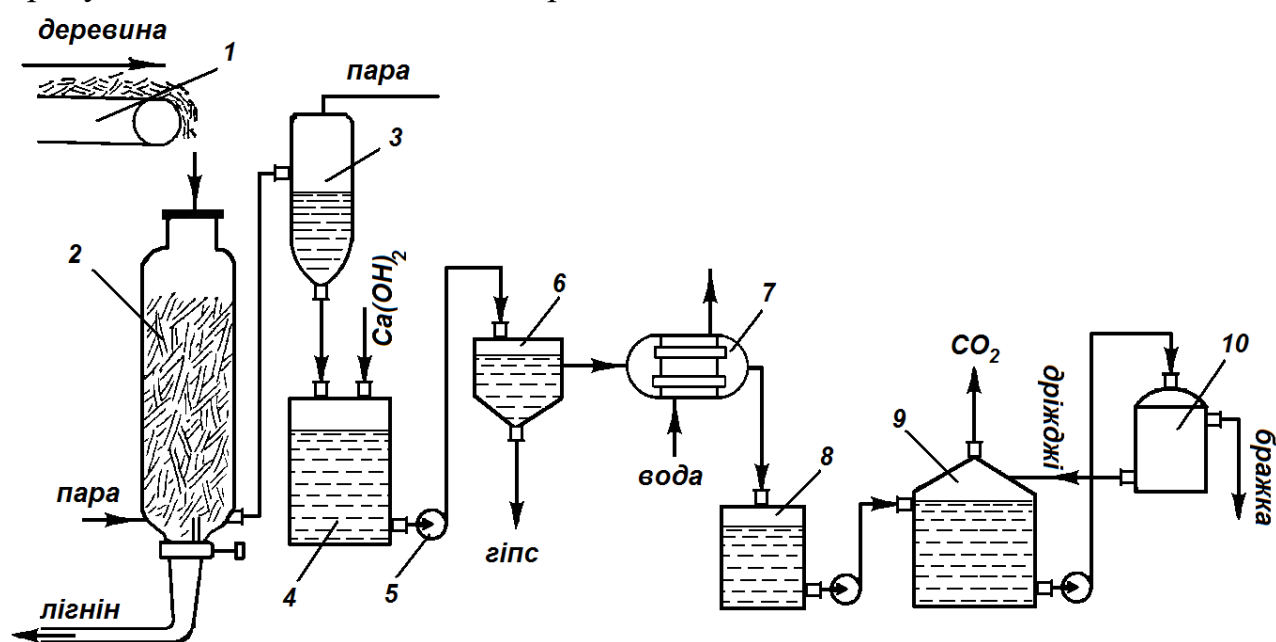
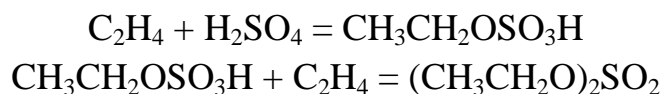
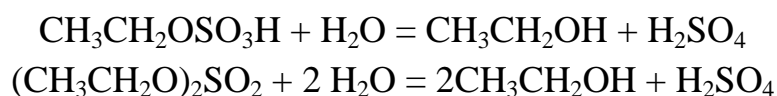


Рис 79. Схема виробництва етилового спирту з деревини гідролізом сульфатною кислотою: 1 – стрічковий транспортер, 2 – гідроліз-апарат, 3 – випарник, 4 – нейтралізатор, 5 – насос, 6 – відстійник, 7 – холодильник, 8 – збірник, 9 – бродильний чан, 10 – сепаратор.

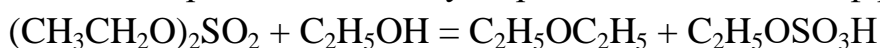
Сульфатнокислотний спосіб, відкритий ще А.М. Бутлеровим, складається із 4-х етапів: 1) абсорбція етену сульфатною кислотою з утворенням алкілсульфатних ефірів; 2) гідроліз ефірів; 3) виділення спирту і його ректифікація; 4) концентрування сульфатної кислоти. Взаємодія між етеном і сульфатною кислотою складається з фізичного розчинення етену в сульфатній кислоті та гомогенної взаємодії з утворенням алкілсульфатів. Абсорбція етену здійснюється 95-98%-вим розчином H_2SO_4 під тиском $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$:

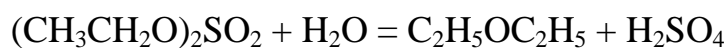


Оптимальна температура процесу $65-75^\circ\text{C}$. З подальшим підвищенням температури зменшується кількість етилсульфатної кислоти, яка утворюється. З підвищенням тиску підвищується швидкість абсорбції і розчинність етену в сульфатній кислоті. Велике значення для процесу має інтенсивність перемішування. У виробництві використовують *барботажні колони*, які забезпечують більше перемішування. В ході другої стадії йде гідроліз етил- і диетилсульфату:



Крім основних цих реакцій, ще йде утворення диетилового ефіру:





ацетальдегіду, а також спостерігається полімеризація етену. Для зменшення виходу диетилового ефіру, гідроліз ведуть по можливості швидше, одразу відганяючи спирт що утворився, щоб його концентрація в розчині була низькою. Технологічна схема сульфатнокислотної гідратації етену наведена на рис. 80. Етен-етанова фракція нафтопереробки, яка містить 60-75% етену, під тиском $20\text{-}25 \cdot 10^5 \text{Па}$, потрапляє в нижню частину *барботажного абсорберу*, що містить близько 20 тарілок з ковпачками, футерованими кислототривкими плитами. Проходить через шар кислоти, яка знаходиться на кожній тарілці. Концентрована кислота подається для зрошення в верхню частину абсорберу. При абсорбції етену сульфатною кислотою, виділяється велика кількість теплоти (121 кДж на 1 моль поглинутого етену), яка безперервно відводиться *водяними холодильниками*. Холодильники знаходяться над кожною тарілкою, таким чином, щоб температура в абсорбері не перевищувала 80°C . Непоглинуті газу, в основному етан, які містять не більше 2-5% етену, дроселюються до тиску $7\text{-}8 \cdot 10^5 \text{Па}$, промиваються водою і 10%-вим розчином лугу в *скруберах*. Сульфатнокислотний розчин із абсорберу направляється в *гідролізер* з керамічною насадкою, де розводиться водою. Температура в гідролізері підтримується в межах $100\text{-}110^\circ\text{C}$, а тиск $2\text{-}3 \cdot 10^5 \text{Па}$. Час гідролізу становить близько 30 хвилин. Розчинені газу, що містять невелику кількість парів диетилового ефіру, виводяться із верхньої частини гідролізеру, промиваються і нейтралізуються. В розчині, який виходить із гідролізеру, містяться етиловий спирт, вода, 43-50%-ва сульфатна кислота, диетиловий ефір, розчинені газу і непрогідролізовані етилсульфати. Вся ця суміш потрапляє у *відпарну колону*, яка працює при $1,5 \cdot 10^5 \text{Па}$ і $95\text{-}125^\circ\text{C}$, де відбувається остаточний гідроліз. Паро-газова суміш далі направляється на промивання, нейтралізацію і конденсацію.

Отриманий спирт відправляється на ректифікацію. Вихід етилового спирту досягає 90%. Розведена сульфатна кислота відводиться на очищення від смолястих речовин, і після концентрування з 50% до 97% та додавання олеуму, знову подається в абсорбер.

Для отримання 1 т спирту на абсорбцію йде біля 2 т концентрованої сульфатної кислоти, а потім необхідно упарювати вже 4 т розбавленої кислоти. Такий кислотооббіг ускладнює виробництво, і викликає значні труднощі через сильну корозію апаратів і шкідливі умов праці. Таким методом з 1 т етену виробляється 1,2 т спирту-ректифікату, і близько 100 кг етилового ефіру. Практичний вихід етанолу досягає 90%.

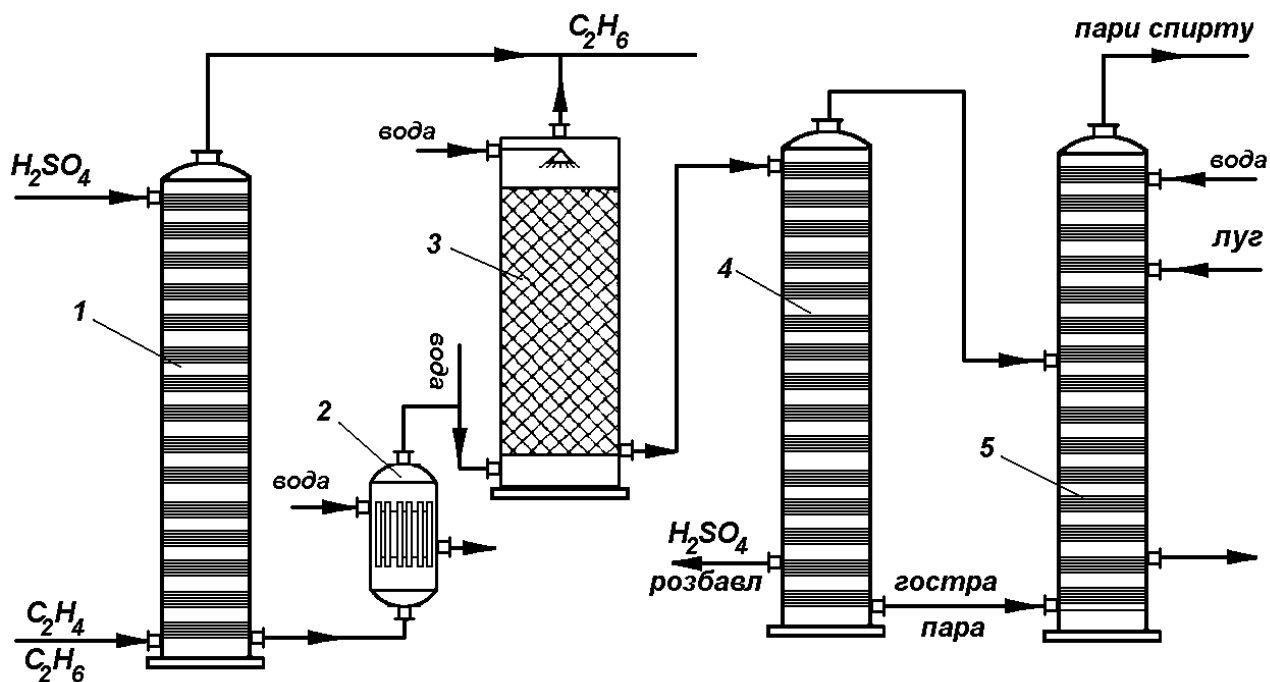
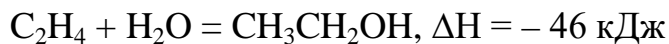


Рис. 80. Схема двохстадійного виробництва синтетичного етанолу в присутності сульфатної кислоти: 1 – абсорбер, 2 – теплообмінник, 3 – гідроліз ер, 4 – відпарна колона, 5 – нейтралізаційна колона.

Пряма гідратація етену. Процес гідратації – екзотермічна оборотна реакція:



З даних на рис. 81 випливає, що рівновагу можна змістити в сторону гідратації етену при зниженні температури і підвищенні тиску, але застосовувати тиск більше $80 \cdot 10^5 \text{ Па}$ економічно не вигідно. Використання низьких температур, нижче 280°C значно знижує швидкість реакції. Тому економічно доцільно рециркуляція непрореагувавших компонентів.

З всіх відомих каталізаторів, найбільш ефективним є ортофосфатна кислота, нанесена на пористі носії: силікагель, кізельгур, алюмосилікат. Кислотогетерогенний каталіз відбувається за допомогою вільної кислоти, яка знаходиться у вигляді рідкої плівки на поверхні носія, тому активність каталізатора залежить від концентрації кислоти в плівці. На рис. 82 наведена залежність парціального тиску парів води від концентрації ортофосфатної кислоти. На основі промислових дослідів, визначені оптимальні умови прямої гідратації етену: тиск $70\text{-}80 \cdot 10^5 \text{ Па}$, температура $280\text{-}290^\circ\text{C}$, з використанням фосфатної кислоти, на поверхні носія, концентрацією не нижче 83%. Концентрація етену в циркулюючому газі повинна становити 85-98 об.%, мольне відношення води до етену близько $0,6\text{-}0,75 : 1$, об'ємна швидкість газів $1800\text{-}2500 \text{ год}^{-1}$. При даних умовах отримують 15-16%-вий водно-спиртовий розчин, з конверсією етену за один прохід 4-5%. Тому здійснюється

багаторазова циркуляцію етену і, щоб запобігти накопиченню інертних домішок, частину газу безперервно виводять і приєднують до пірогазу. Загальний вихід за етенем становить 95%.

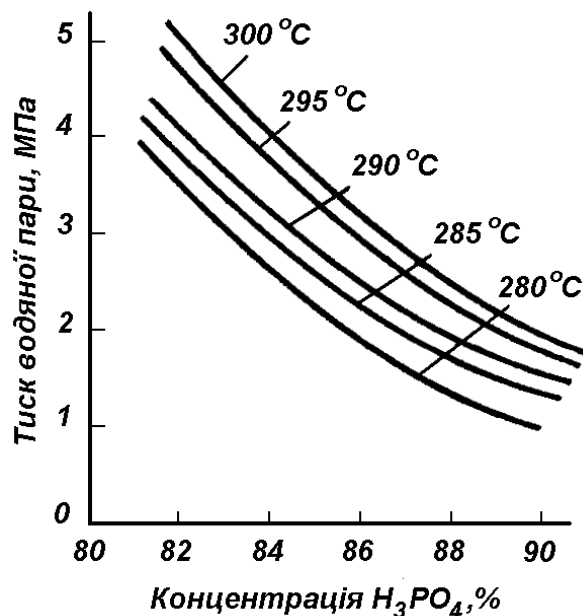
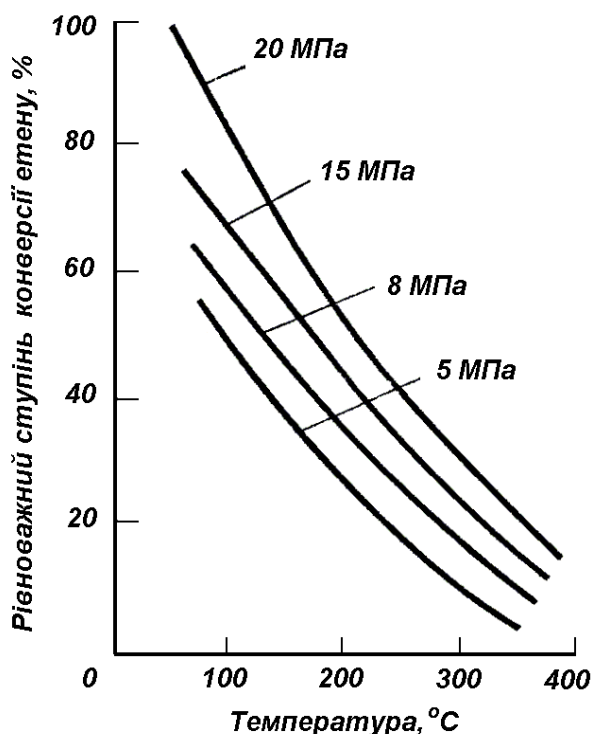


Рис. 81. Залежність рівноважної конверсії етену в етанол від температури та тиску.

Рис. 82. Залежність тиску парів води від концентрації ортофосфатної кислоти при різних температурах.

Етен 98%-вої концентрації, стиснутий в компресорі, змішується з циркуляційним газом, який подається циркуляційним компресором. Суміш нагрівається в теплообміннику (рис. 83) продуктами реакції до 200°C, і змішується з перегрітою водяною парою з тиском близько $70 \cdot 10^5 \text{ Па}$, або підігрівається в трубчастій печі до 280°C. Паро-газова суміш надходить в гідрататор – сталевий циліндр діаметром 1,5 м і висотою 10 м, який вистланий в середині листами чистої червоної міді, для захисту від кислотної корозії. Висота заповнення гідрататору твердим каталізатором 8,5 м, час контакту газів 18-20 с. Так як фосфатна кислота частково випаровується з пористого носія, то в реакційну суміш через трійник, після виходу її із гідрататору, вводять розчин луку для нейтралізації кислоти. Щоб відновити втрати кислоти, її неперервно додають в паро-газову суміш, до входу її в гідрататор. Реакційна суміш охолоджується в теплообміннику, нагріваючи нові порції паро-газової суміші, а потім в котлі-утилізаторі. Утворений водно-спиртовий конденсат, після відділення від газу в газовіддільнику, подається через редукційний вентиль, де тиск знижується до атмосферного, у відпарну колону. В результаті нагрівання рідини паром в кип'ятильнику, і ректифікації, відбувається відділення парів

спирту, які були забруднені домішками, від водного розчину натрій фосфату. Промиті і нейтралізовані газу, після стиснення, змішуються зі свіжим етену і парами води, та знову направляються в гідрататор. Частина рециркулюючого газу виводять із системи, щоб вміст інертних домішок в ньому не перевищувала 15%. Спирт-сирець очищується ректифікацією в ректифікаційній колоні. На 1 т етанолу використовується 0,685 т етену, 5,6 кг ортофосфатної кислоти, 2 кг носія та 16 кг натрій гідроксиду. Продуктивність установки досягає 150 тисяч тонн на рік. Синтетичний спирт по якості майже не відрізняється від отриманого із харчової сировини, а собівартість його в 3 рази нижча.

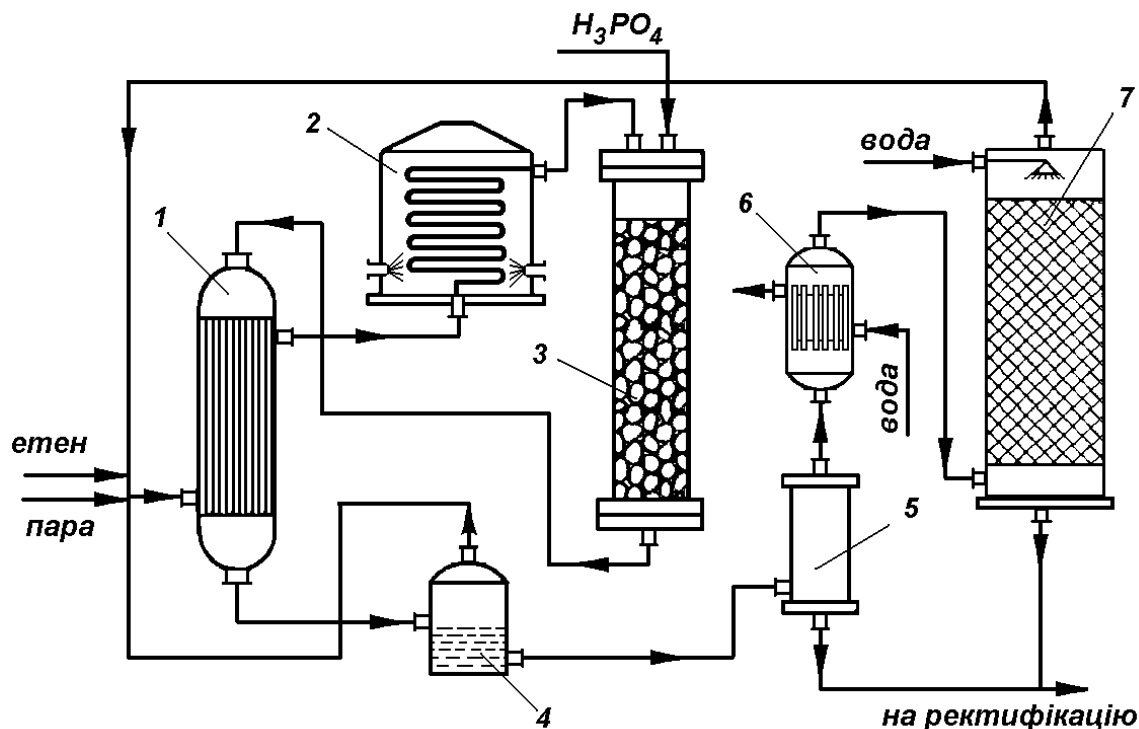


Рис. 83. Схема виробництва синтетичного етанолу прямою гідратацією етену: 1 – теплообмінник, 2 – піч, 3 – реактор, 4 – сепаратор, 5 – збірник, 6 – холодильник, 7 – промивна колона з насадкою.

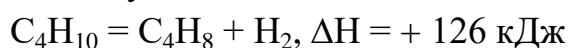
Каталізатор (H_3PO_4) ефективно працює протягом 500 год, після чого його активність знижується, через часткове винесення фосфатної кислоти циркулюючими газами (0,4 кг/год з 1 м³ каталізатору), тому його періодично підживлюють концентрованою фосфатною кислотою. Після 900 год роботи, каталізатор направляють на регенерацію. Пряма гідратація етену має ряд переваг: установки володіють великою потужністю, одностадійність процесу, більш високий вихід спирту, виключення великих витрат сульфатної кислоти і значних енергетичних витрат на її упарювання, нижча на 20% собівартість спирту. Недоліки прямої гідратації – часта зміна каталізатору, і використання етену високої концентрації.

§ 12.3. Виробництво бутадієну

Отримання дієнових вуглеводнів відбувається дегідруванням алканів, або дегідратацією спиртів за способом С. В. Лебедева. Для відщеплення молекули водню від парафінових вуглеводнів, використовують каталізатори, без яких відбувається крекінг, з руйнуванням зв'язків між атомами карбону. При нагріванні до температури 750-800°C та введенні водяної пари, в присутності алюміній оксиду, у вигляді зерен діаметром 5-10 мм, відбувається розклад алканів з утворенням алкенів та дієнових вуглеводнів.

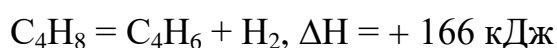
Виробництво бутадієну здійснюють в одну або дві стадії. В одну стадію процес відбувається при 600-650°C в присутності перегрітої водяної пари та тиску $0,196 \cdot 10^5 \text{ Па}$, оскільки при атмосферному тиску, збільшується коксоутворення, та утворення вуглеводнів з двома атомами карбону. В якості каталізатору, використовують хром (III) та алюміній оксиди. На стаціонарному каталізаторі, кожні 7-10 хв відбувається регенерація випалюванням, а рухомий каталізатор, працює безперервно. Вихід дивінілу на прореагований газ становить 80-85%.

Перша стадія двостадійного процесу відбувається за 525-600°C з каталізатором хром (III) оксидом на алюміній оксиді з активатором калій оксидом. Реакція проходить при атмосферному тиску та часом контакту з каталізатором 2 с. (об'ємна швидкість подачі сировини $300-500 \text{ год}^{-1}$), з утворенням бутан-бутенової суміші.



Ступінь конверсії *n*-бутану за один прохід становить 40-60%, а вихід бутену – 35-40%. Каталізатор поступово вкривається шаром карбону і втрачає активність, тому, переважно, використовують процес з «киплячим шаром» для безперервної регенерації каталізатору. Регенерація каталізатору відбувається в реакторах при 650°C, шляхом випалювання карбону з поверхні. Для відділення бутану, бутену, водню та інших продуктів, газ стискають до $13 \cdot 10^5 \text{ Па}$, охолоджують водою та ректифікують. Для розділення бутану від бутену, в суміш додають ацетонітрил CH_3CN , при чому леткість бутену знижується. Такий спосіб розділення називається *екстракційною ректифікацією*. Також, в якості кращого розчинника, використовують 80%-вий водний розчин ацетону. Ректифікацію проводять під тиском $7 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Розчин бутенів надходить у другу ректифікаційну колону, де відділяється ацетонітрил. Вихід бутенів становить 70%.

Друга стадія дегідрування відбувається за температури 650-700°C, з утворенням бутадієну з вмістом 11-15% від загальної суміші, а непрореаговані гази повертають у цикл:



При зниженні тиску, рівновага зміщується в бік утворення продуктів, що призводить до 40%-вого перетворення в бутадієн. Для цього здійснюють розрідження суміші водяною парою з температурою 750°C , до співвідношення $1 : 7-20$. В якості каталізатору використовують магній, ферум, калій та купрум оксиди або $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ з Cr_2O_3 , який являє собою нерухомий шар у вигляді кульок. Суміш перед каталізатором розігрівається до 630°C та проходить з швидкістю 800 год^{-1} . При виході з реактору, газ, з температурою 585°C , різко охолоджують водою до 530°C , для запобігання розкладу бутадієну. Гази охолоджуються в котлі-утилізаторі до 250°C та скрубери, після чого відправляються на розділення. Через близькі температури кипіння, для розділення бутадієну та бутенів, використовують холодний розчин діамінкупрум (I) ацетату ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{CH}_3\text{COO}$), який поглинає бутадієн, утворюючи стійкий комплекс, а бутени повертаються на повторне дегідрування. При нагріванні, комплекс руйнується, і з розчину виділяється бутадієн. Також використовується екстракційна ректифікація з ацетонітрилом. Після подальшої очистки від ацетилену, отримують 99,5-99,8% бутадієн, з виходом 55-60% за бутаном та 85% за бутенами. Потужність такої установки 90 тис. т/рік.

Синтез бутадієну з етанолу запропонований С.В. Лебедевим (рис. 84) у 1927 р., здійснюють при $250-300^{\circ}\text{C}$ з використанням алюміній та цинк оксидів у якості каталізатору.

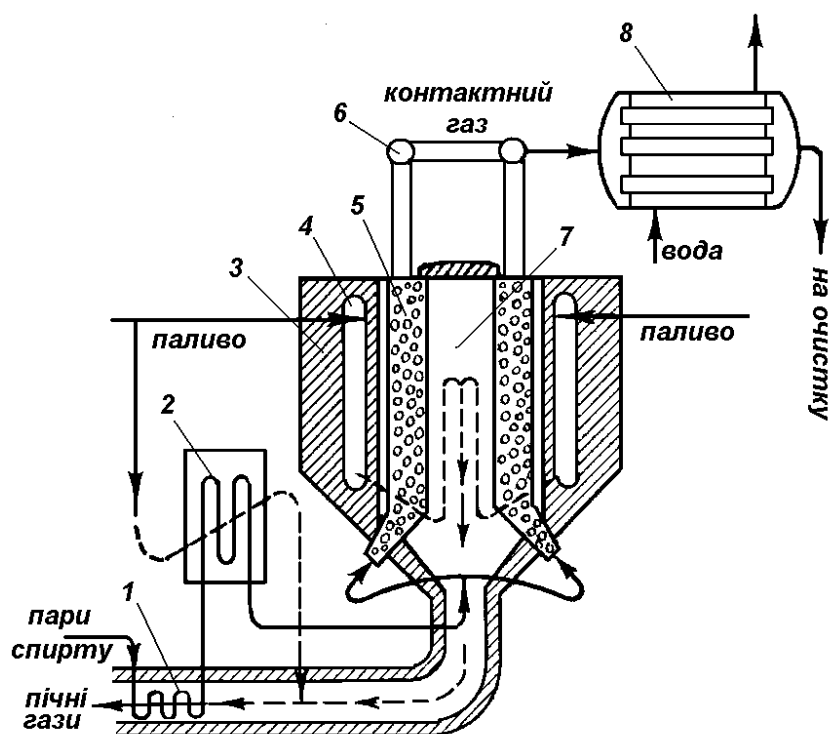
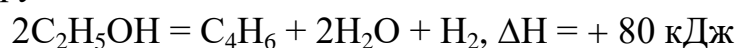
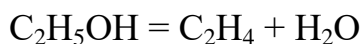


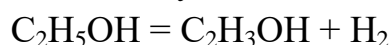
Рис. 84. Схема отримання бут-1,3-дієну з етанолу за способом С.В. Лебедева:
 1 – центральний перегрівач,
 2 – змієвиковий перегрівач парів етанолу,
 3 – контактна піч,
 4 – робочий простір печі,
 5 – реторта, 6 – кільцевий трубопровід контактного газу, 7 – муфель, 8 – котел-утилізатор.

Отримання бута-1,3-дієну відбувається в ряд стадій: спочатку утворюється оцтовий альдегід в результаті дегідрування спирту, потім кротонова конденсація альдегіду з утворенням кротонового альдегіду, відновлення альдегідної групи воднем з першої стадії, та дегідратація кротонового спирту з утворенням бута-1,3-дієну.

Для дегідратації етанолу використовують алюміній оксид, торій (IV) оксид при температурі близько 400°C:



Використовуючи дегідруючі каталізатори цинк або станум (IV) оксид при 400°C відбувається утворення альдегіду:



Спирт-сирець, з вмістом етанолу 80%, випаровується у *випарнику*, нагрівається в *перегрівачі* до 180-200°C, та подається у реторту печі, де підігрівається до 370-410°C. Етанол контактує з каталізатором, температура якого 370-385°C. *Контактна піч*, висотою 6,6 м та діаметром 6,5 м, викладена динасовою цеглою та має подвійні стінки, які утворюють вузький кільцевий простір, в якому спалюється рідке або газоподібне паливо. Пічні гази надходять в перегрівач, а потім, у внутрішній простір печі, в якому по колу розташовані 16-24 *реторт*. Вони прямокутні в перетині, висотою 5 м та заповнені каталізатором. Каталізатор періодично вивантажується через патрубок нижньої частини реторти. В реторті міститься насадка з фарфорових кілець, яка запобігає випадінню каталізатору, та виносу його контактними газами. Утворений продукт, при температурі 360°C, через колектор (збирач) надходить в *котли-утилізатори*, де температура знижується до 180°C. Газ містить більше 30 різних речовин, тому для їх розділення використовують різні температури кипіння продуктів. Конденсація відбувається під вакуумом, при охолодженні водою та холодильним розсолем до 0°C. А далі в двох *холодильниках*, до -7°C, при чому вода і спирт конденсуються, а бутадієн уловлюється спиртом в *абсорбері*, та переганяється в ректифікаційній колоні. Спирт повертається назад у виробництво. Отриманий бутадієн стискають до $7 \cdot 10^5 \text{Па}$, та після охолодження, відправляють в *три скрубери*. В них відбувається поглинання бутадієну холодним 80%-вим спиртом, що рухається протитоком до газу. Шляхом ректифікації, отримують *бутадієн-сирець* та спирт, який повертається на поглинання нових порцій бутадієну. Бутадієн-сирець в промивній колоні з керамічними насадками відділяється від етанолу, оцтового альдегіду та ефіру, за рахунок їх більшої розчинності у воді. У промивній колоні з насадкою з керамічних кілець відбувається розчинення домішок у воді. Відмитий бутадієн

ректифікують та отримують *бутадієн-ректифікат* з вмістом бутадієну 91-95%. Вихід бутадієну становить 60-72% за прореагованим спиртом.

Виробництво ізопрену. Аналогічно до синтезу бута-1,3-дієну, з тими ж каталізаторами, здійснюють двохстадійне дегідрування ізопентену, який виділяють з нафтопереробки, газового бензину, або після каталітичної ізомеризації н-пентану (при 400°C над каталізатором). Ізопрен є рідиною, з температурою кипіння 34°C. Під час дегідрування утворюється суміш 2-метилбут-1-ену, 2-метилбут-2-ену та 2-метилбут-3-ену з переважанням другого ізомеру.



При 540-550°C ступінь перетворення досягає 35-40%, а селективність – 70%. Фракція C_5 , шляхом *екстракційної ректифікації* з диметилформамідом ((CH_3)₂NOCH – ДМФА), відділяється від непрореагованого ізопентану. Всі отримані три ізомери, в результаті другої стадії дегідрування, перетворюються в ізопрен, при 580-620°C, з виходом 33-35% та селективністю 85%. Процес здійснюють при розведенні водяною парою до співвідношення 1 : 20 на кальцій-нікель-фосфатному каталізаторі. Виділення ізопрену здійснюється також екстракційною ректифікацією з ДМФА, та додатково очищують ректифікацією розчином солі купруму (I). Домішки ацетилену вибірково гідрогенізують, з утворенням 99,5-99,8% ізопрену, вихід якого становить 55-60%. Потужність виробництва досягає 120 тис. т/рік.

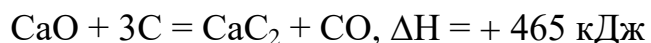
Виробництво ізопрену з ізобутену та формальдегіду здійснюється в дві стадії. На першій стадії відбувається взаємодія в трубчатому реакторі, за 100°C і тиску 10-15·10⁵Па, в присутності розведеної сульфатної кислоти, в результаті чого утворюється 4,4-диметилдіоксн-1,3. Конверсія ізобутену становить 80-92%, а формальдегіду – 92-96%. Друга стадія полягає у розкладі на гетерогенних фосфатних каталізаторах (Me₂HPO₄), в горизонтальних реакторах з нерухомим шаром, при 370-390°C, та розведенням водяною парою у співвідношенні 1 : 2. Вихід ізопрену 47-50% на розкладений діоксан, при його конверсії 90-95%. На виробництво 1 т ізопрену використовується 1,23 т ізобутену та 0,83 т формальдегіду.

§ 12.4. Виробництво ацетилену

Наявність в ацетилені (етині) ненасичених зв'язків сприяє надзвичайно високій реакційній здатності, і тому його використовують для синтезу багатьох органічних продуктів. Ацетилен виробляють у промисловості двома способами: карбідним і піролізом вуглеводнів.

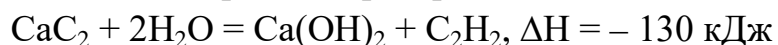
Карбідний спосіб застосовується досить давно. При виробництві ацетилену цим способом, кальцій карбід розкладають водою. Для розкладання карбіду

застосовують мокрий або сухий метод. Виробництво кальцій карбиду відноситься до електротермічних. Сировиною слугує вапно та карбон:



Процес відбувається переважно в трьохфазній електропечі безперервної дії при змінному струмі напругою 120-250 В та температурі 2000°C. Ванна печі виготовлена зі сталі, футерованої шамотною цеглою, под печі викладений вугільними електродними блоками. Зверху печі в електролізер занурюють три нарощувані електроди в сталних кожухах. Між електродами розташовані футеровані цеглою лійки, що охолоджуються водою, через які вентилятором відсмоктуються пічні гази. Шихта складається з вугілля аттрациту в суміші з коксом у співвідношенні 3 : 1, та негашеного вапна розміром шматків 30-50 мм. Кальцій карбід утворюється в печі в рідкому стані, та випускається через лютку по сталюму жолобу в *обертювий барабан*, який ззовні охолоджується водою. Кальцій карбід затвердіває та подрібнюється на шматки. Печі потужністю 60000 кВт·год виробляють до 500 т/добу карбиду з вмістом 62-85%, інше – домішки вапна та карбону. Витрати електроенергії досягають 2700-2900 кВт·год/т карбиду.

За мокрим методом, який називається ще «*карбід у воду*», карбід подають у *генератор*, заповнений водою. Води в генераторі береться по масі в десять разів більше ніж карбиду. Схему ацетиленової станції з виробництва ацетилену мокрим способом показано на рис. 86. Оскільки ацетилен утворює з повітрям вибухові суміші в широкому інтервалі концентрацій (від 2,8 до 65 об.%), то на генераторі закріплено два буферні бункери, заповнені інертним газом, які запобігають попаданню повітря в генератор.



В результаті взаємодії утворюється вапняне молоко, що містить до 70% води. Утворений ацетилен проходить через *холодильник* і попадає для очищення в *скруббер*, який зрошується водним розчином натрій гіпохлориту з добавками активного хлору або сульфатнокислим розчином натрій дихромату (в 1200 мл води розчинено 112 г концентрованої H_2SO_4 і 45 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). У цьому разі ацетилен очищається від фосфану, силану, арсану та інших шкідливих домішок. Очищений ацетилен направляється в *газозбирач*, а звідти – споживачам. Вапняне молоко з генератору попадає у відстійник, звідки періодично видаляється *шлам*, а вода повертається в генератор.

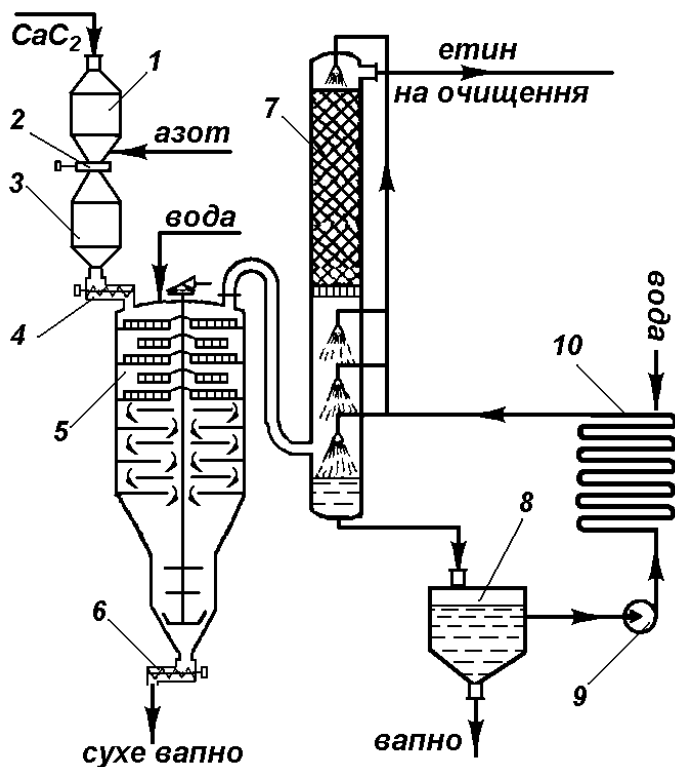


Рис. 86. Схема отримання ацетилену з кальцій карбїду:

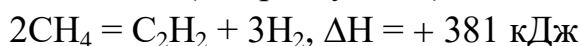
- 1 – завантажувальний бункер,
- 2 – автоматичний затвор,
- 3 – буферний бункер, 4 – шнек, 5 – етиновий генератор,
- 6 – шнек для видалення вапна, 7 – скруббер, 8 – відстійник,
- 9 – насос, 10 – холодильник.

За сухим методом, який називається ще «воду на карбїд», в генератор подають карбїд і таку кількість води, яка забезпечує певну продуктивність роботи генератору. Кальцій карбїд з бункеру шнеком подається на верхню колону генератору висотою 7,5 м, діаметром 3-5 м, що містить 11 полок. Вода розбризкувачем подається на верхню полку, а змочений карбїд гребками переміщується по спіралі зверху донизу через отвори в центрі та периферії полки. Кальцій карбїд приблизно на 98% перетворюється на ацетилен та гашене вапняно. В результаті реакції кальцій карбїду з водою, на поверхні шматків карбїду утворюється шар кальцій гідроксиду (шуба), який заважає реакції. Тому в генераторі є вал з гребками, який робить 2 об/хв і руйнує «шубу». Кальцій гідроксид, у вигляді порошку, видаляється шнеком через конус генератору з мішалкою. Утворений ацетилен при температурі 100°C надходить у скруббер де зрошуючись водою охолоджується до 20-30°C і очищається від пилу. Далі ацетилен надходить на очистку від фосфану (300-600 мг/м³), гідроген сульфїду (200-400 мг/м³) та амонїаку. Шлам з вапняним молоком, що виходить із скрубера, надходить у відстійник, з якого освітлена та охолоджена вода, знову подається у скруббер.

Собівартість ацетилену, виробленого карбїдним способом, досить висока, тому цей спосіб поступово витісняється способом піролізу вуглеводнів. Найчастіше для цієї мети застосовують природний газ. Під час нагрівання природного та інших газів, що містять метан і його гомологи, при певних температурах, настає ступінчасте розкладання вуглеводнів з утворенням

нестабільних радикалів $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_2\cdot$ і $\text{CH}\equiv$, існування яких визначається частками секунди. Якщо таку газову суміш швидко охолодити (*загартувати*), то радикали сполучаються між собою, утворюючи найрізноманітніші вуглеводні. Якщо природний газ нагріти до 1600°C , і швидко охолодити до 150°C , то утворена газова суміш матиме склад: 13-14% ацетилену та його гомологів, 45% водню, 1% етену, 1% сажі, 30-35% метану та інших домішок. Виробництво ацетилену з природного газу здійснюють двома методами: *електро- і термоокислювального крекінгу*.

Електрокрекінг природного газу здійснюється в електродуговій печі, схему якої наведено на рис. 87. Природний газ під тиском $1,4-1,5 \cdot 10^5 \text{Па}$ з швидкістю більше 100 м/с подається в реакційну камеру, яка являє собою сталевий порожній циліндр. Здійснюючи оберт в електродузі, що створюється постійним струмом при напрузі 8000 В, газ нагрівається до 1600°C . Гази і з швидкістю 600-1000 м/с виводяться з печі по вузькій трубці, яка охолоджується водою і знижує температуру до 600°C , та безпосереднім вприскуванням, швидко охолоджується до 150°C (загартовується).



Вода у вигляді пари з продуктами реакції виходить з реактору. Ацетилен відділяють від інших продуктів, використовуючи різні розчинники – воду, ацетон, ДМФА. Конверсія метану за один прохід становить 40-50%.

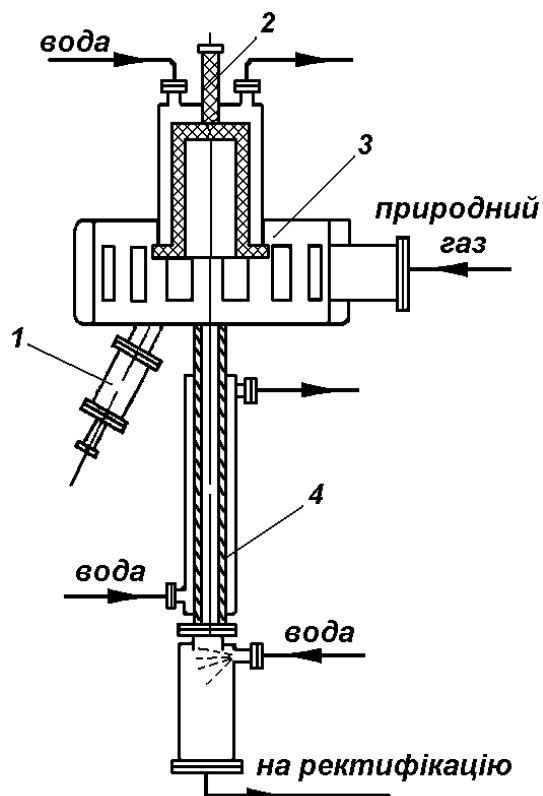
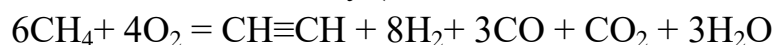


Рис. 87. Електродугова піч для електрокрекінгу: 1 – пусковий електрод, 2 – катод, 3 – реакційна камера, 4 – заземлений анод.

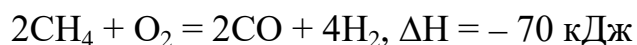
Термічний крекінг здійснюють в регенеративних печах за температури $1450-1600^\circ\text{C}$, де природний газ контактує з розігрітою насадкою. *Насадка* – це

пластини з майже чистого глинозему, що містить циліндричні ходи діаметром близько 6 мм. Частина природного газу спалюється для розігріву насадок регенераторів. Через розігріті насадки продувають перегріту водяну пару, а потім природний газ, що піддається крекінгу. По мірі проходження реакції, насадка охолоджується і її знову розігрівають. За наявності двох печей, забезпечується неперервний процес, при якому насадка однієї печі нагрівається 1 хв, а на іншій відбувається крекінг, потім йде зміна потоку газів. Продукт термічного крекінгу містить 7-10% ацетилену.

У печах *термоокислювального крекінгу* висока температура досягається внаслідок часткового спалювання газу (співвідношення $CH_4 : O_2 = 3 : 2$):



Основними реакціями є окиснення метану:



Якщо природний газ і кисень попередньо нагріти до 450-600°C, то в печі температура підвищується до 1400-1500°C. Газу подаються в піч із швидкістю, яка значно перевищує швидкість поширення полум'я, а час знаходження в печі 0,003-0,006 с. Піч є вертикальною призмою, верхня і середня частина якої футерована вогнетривкою цеглою. Нагрітий природний газ вводиться збоку, а кисень зверху. В нижній частині печі суміш проходить через чисельні отвори керамічної вогнетривкої плити, при виході з якої відбувається часткове згорання метану та одночасний піроліз. Одразу відбувається охолодження бризками гарячої води, що надходить з форсунок. При такому режимі роботи печі, утворена газова суміш має: 8% ацетилену; 55% H_2 ; 26% CO ; 5% CH_4 ; 0,2% гомологів ацетилену; 0,1% ароматичних вуглеводнів, а решта домішки. Конверсія метану в ацетилен досягає 30-32%. Крім ацетилену з метану отримують синтез-газ (1160 кг/т).

Під час піролізу природного газу утворюються складні суміші, з яких ацетилен виділяють абсорбційним методом, застосовуючи як абсорбенти воду та *ДМФА*. Газову суміш, попередньо очищену від сажі, ароматичних вуглеводнів, діацетилену і гідроген сульфід, стискають компресором до $20 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Пройшовши через холодильник, подають в абсорбційну колону, де ацетилен повністю поглинається водою, оскільки його розчинність у воді при підвищеному тиску значно зростає, а решти газів – тільки частково. Із зниженням тиску, в чотирьох сепараторах, поглинуті газу виділяються. При зниженні тиску за допомогою дроселя в сепараторі до $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ виділяється газова суміш, що містить 45% ацетилену, яка направляється в компресор і на поглинання. У трьох сепараторах, тиск знижується відповідно до 0,98, 0,143 і $0,049 \cdot 10^5 \text{ Па}$, в результаті чого виділяється газ, що містить 94-95% ацетилену.

Цей газ після збирача компресором подається в три абсорбери, що зрошуються маслом, сульфатною кислотою і 0,5%-ним розчином NaOH. Масло і сульфатна кислота поглинають вуглеводні, а розчин лугу – краплі кислоти та вуглекислий газ. Очищений газ, з вмістом 97-98% ацетилену, є продуктом виробництва. Потужність виробництва досягає 30-50 тис. т/рік.

На даний час розробляється спосіб отримання ацетилену з метану за допомогою холодної плазми при температурі 4500-5000°C.

§ 12.5. Отримання деяких органічних речовин

Вінілхлорид отримують в рідкій або газовій фазі. В рідкій фазі суміш ацетилену з гідроген хлоридом пропускають через каталітичний розчин з температурою 60°C, що містить Cu_2Cl_2 та NH_4Cl в 12-15%-вій хлоридній кислоті. Синтез з газової фази здійснюється в присутності каталізатору меркурій (II) хлориду, який нанесений на активоване вугілля, та становить 10% від маси вугілля. Концентрований гідроген хлорид, в надлишку 5-10%, змішують з ацетиленом, та відправляють в *трубчатий контактний апарат*. Трубки заповненні каталізатором та охолоджуються кам'яновугільним або мастильним маслом, що циркулює між ними. Реакцію проводять спочатку при 120°C, а по мірі втрати активності каталізатору, температуру підвищують до 180°C. Отриманий продукт містить 93% вінілхлориду та 5% гідроген хлориду. Він надходить в скруббер, де при промиванні водою, відбувається очистка від гідроген хлориду, після чого нейтралізується лугом. В апараті для висушування, відбувається поглинання вологи твердим калій гідроксидом. Отриманий вінілхлорид (температура кипіння -13°C), конденсують холодильним розсолем, та ректифікують від домішок ацетальдегіду та дихлоретану. Вихід вінілхлориду досягає 93%.

Виробництво формальдегіду. Під час окиснення алканів можна отримати різні проміжні сполуки – спирти, альдегіди, кислоти. Найважче окиснюється метан, при окисненні якого, за різних умов, в присутності каталізаторів міді, срібла, оксидів нітрогену можна отримати конкретний продукт. Отримання з метану формальдегіду відбувається в присутності нітроген оксидів, що утворюються при термічному розкладі нітратної кислоти. Суміш *метану з повітрям* у співвідношенні 3,7 : 1, що містить циркуляційний та свіжий метан, нагрівається до 400°C в *теплообміннику* та змішується з нітратною кислотою. Гази надходять в *трубчасту піч*, де за рахунок температури реакції, температура піднімається до 600°C. Продукт з печі охолоджується в теплообміннику та *холодильнику*, і промивається в *скрубєрі* водою. Непрореагований метан повертається на окиснення. Частина формальдегіду добувається за способом Є. І. Орлова на срібному каталізаторі при 110°C.

Виробництво оцтового альдегіду. Здійснюють виробництво ацеталю шляхом гідратації ацетилену або окисненням етену. Реакцію гідратації вперше здійснив М. Г. Кучеров в 1881 р. Взаємодія відбувається безперервно при 75-100°C і атмосферному тиску. Ацетилен барботується через сульфатнокислотний розчин меркурій (II) сульфату.



Отриманий продукт має відновні властивості, тому активність каталізатору поступово знижується, за рахунок відновлення меркурій (II) катіону. Для запобігання зниження каталітичної активності, в розчин додають ферум (III) сульфат. Частина розчину каталізатору безперервно виводиться на регенерацію. Регенерація полягає у окисненні ферум (II) катіонів нітратною кислотою, після чого, розчин продувають повітрям для видалення залишків NO.

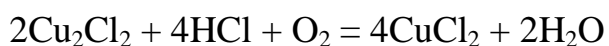
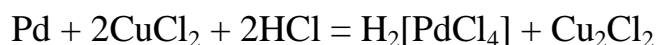
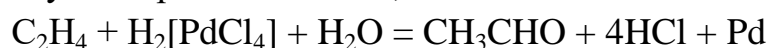
Свіжий ацетилен змішується з оборотним газом, і компресором подається в нижню частину *гідрататору*, під тиском $1,5-2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$, куди подається водяна пара, яка підтримує температуру в реакторі 90-100°C. Гідрататор висотою 15 м та діаметром 1,5 м виготовлений зі сталі. Прогумована всередині колона працює за принципом прямого току. Металічну ртуть вводять періодично, розбризкуючи через лійку у верхній частині реактору, в розрахунок 0,1 кг на тонну альдегіду. Отриманий газ надходить в краплевловлювач, що виготовлений з феросиліцію або нержавіючої сталі, для відділення краплин каталітичного розчину. Проходячи через перший *холодильник*, конденсується вода, що повертається в гідрататор, а через другий – ацетальдегід та вода, які направляються в *збірник*. Несконденсовані гази потрапляють в *абсорбер*, що зрошується водою з температурою 10°C, та поглинає ацеталь, а непрореагований ацетилен повертається у виробництво. Близько 10% газу безперервно відбирається на очистку від азоту та вуглекислого газу. Сконденсований та розчинений ацеталь після збирача, йде на ректифікацію. Під час ректифікації ацетальдегід відділяється від кротонового альдегіду та води, пара проходить через *дефлегматор* і *розсільний холодильник*, зріджується та використовується. Каталізаторна рідина, що містить 20%-вий розчин сульфатної кислоти, 0,5-0,6 г/л меркурій оксиду, 40 г/л ферум оксидів, відправляється у відстійник для уловлювання ртуті, та на регенерацію нітратною кислотою. Вихід ацетальдегіду становить 90-95%. На отримання 1 т оцтового альдегіду використовується 680 кг ацетилену, 0,1 кг ртуті, 3 т водяної пари, незначна частина сульфатної кислоти, нітратної кислоти та залізного купоросу.

Також розроблено *парофазний спосіб гідратації ацетилену* при 400°C на Zn, Mg, Cd, Fe, Co, Cr, Cu оксидах. Для запобігання вибуху, ацетилен розбавляють азотом та водяною парою, та пропускають з великою об'ємною

швидкістю. При цьому ступінь перетворення ацетилену досягає 60% за цикл та 92-95% в загальному.

Суміш ацетилену з перегрітою водяною парою у співвідношенні 1 : 10 пропускають при 400°C над каталізатором, який являє собою суміш CdHPO_4 та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, або при 300°C через каталізатори купрум (II) фосфат. При цьому утворюється вініловий спирт, який перегрупується в оцтовий альдегід, а для запобігання кротонової конденсації, та утворення з кротонового альдегіду смоли, необхідно швидко видаляти продукти взаємодії з реакційної суміші. Тому в *реактор* подають таку кількість ацетилену, щоб лише 40-50% вступало в реакцію, а непрореаговані гази виносять легкокиплячий альдегід ($t_{\text{кип}} = 21^\circ\text{C}$). Для запобігання перегріву, в газ між шарами каталізатору вприскують воду. Отриманий газ охолоджується в *котлі-утилізаторі*, потім в *конденсаторі*, в якому конденсується вода і частково альдегід. Після чого в колоні з тарілками здійснюють промивання холодною (5-10°C) водою, яка розчиняє альдегід, а гази повертаються в реактор, після змішування з новими порціями ацетилену. Отриманий в конденсаторі та колоні, водний розчин альдегіду надходить у відгонну *ректифікаційну колону*, а потім, у середню частину іншої *ректифікаційної колони*, при чому пари ацеталю відділяються від домішок та конденсуються холодним розсолем. Вихід альдегіду становить до 85% на прореагований ацетилен.

Етен окиснюється до етаналю в рідкій фазі каталізаторного розчину при 110-115°C і тиску $3\text{-}7\cdot 10^5 \text{Па}$. В якості каталізатору використовують розчин купрум (II) хлориду в хлоридній кислоті, з додаванням паладій (II) хлориду.



В одностадійному способі, в нижню частину колони реактору, футерованого всередині титаном, заповненого рідким каталізатором з температурою 100°C, під тиском $5\text{-}10\cdot 10^5 \text{Па}$, подають етен з киснем. Близько 30-50% етену поглинаються, і перетворюється в ацеталь. Тепло екзотермічної реакції спричиняє закипання розчину, і з реактору виходить суміш парів альдегіду, води, етену. У реактор подають воду для відновлення втрат її парів. Продукти охолоджуються в *холодильнику*, промиваються в *скрубери* водою, при чому уловлюються пари альдегіду, а непрореаговані гази повертаються у виробництво. Водний розчин етаналю *ректифікується*. Вихід альдегіду становить 95%.

Отримують *оцтову кислоту* з етаналю шляхом окиснення киснем повітря в рідкій фазі, при 60-75°C і тиску $2,8\text{-}3,0\cdot 10^5 \text{Па}$, в присутності манган (II) ацетату. Спочатку утворюється *надоцтова кислота*, яка потім реагує з

альдегідом, і перетворюється в оцтову кислоту. Цей процес супроводжується виділенням великої кількості теплоти. Частково надоцтова кислота розкладається з утворенням оцтової кислоти та атомарного кисню, який окиснює альдегід аж до вуглекислого газу, тому накопичення надоцтової кислоти може призвести до вибуху суміші. Для запобігання вибуху, парогазову суміш розводять азотом, а температуру підтримують в межах 60-75°C. В нижню частину *барботажної колони*, виготовленої з хромо-нікель-молібденової сталі, висотою 12 м і діаметром 1 м, вводиться розчин ацетальдегіду та каталізатору (рис. 85). У верхню частину подається азот, а кисень подається в різні частини колони під тиском $2-4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ у вигляді дрібних пухирців, для того, щоб газу надходили рівномірно у всю колону. Тепло реакції відводиться водяною сорочкою або змієвиками, що розташовуються по всій колоні. Утворений рідкий продукт з домішками оцтового ангідриду, мурашиної кислоти, води та ін. йде на ректифікацію. Суміш парів, що виходить з верхньої частини колони, надходить у *холодильник-конденсатор*, і потім у *сепаратор*. Непрореагований ацеталь повертається у колону. Для очистки оцтової кислоти, суміш ректифікують від летких сполук в одній колоні, а від нелетких речовин та каталізатору – в другій. В результаті отримують 95-99%-ву кислоту, що містить 0,5-4,5% води, з практичним виходом до 92%.

Якщо з реакційної суміші видаляти воду, то буде накопичуватись оцтовий ангідрид, який добувають поряд з оцтовою кислотою. Окиснення проводять при 40°C, в присутності кобальт (II) та купрум (II) ацетатів, а з реакційної суміші відганяють азеотропну суміш води і етилацетату. Етилацетат висушується та використовується повторно, а суміш рівних кількостей оцтової кислоти та ангідриду розділяється в процесі ректифікації.

Виробництво стиролу. Алкілароматичні вуглеводні використовують для синтезу стиролу, фенолу, ацетону, тому їх синтезують з ароматичних вуглеводнів шляхом приєднання олефінових вуглеводнів в присутності каталізатору – безводного алюміній хлориду. Процес виробництва етилбензену здійснюється безперервно з рідкофазних бензену та етену в дві стадії. В першій стадії отримують етилбензен за реакцією *Фриделя-Крафтса*, при чому побічними продуктами можуть бути диетилбензен та триетилбензен. Свіжий каталізатор у вигляді рідкого каталітичного комплексу (суміш алюміній хлориду, диетилбензену, бензену та хлоретану) безперервно подається через верхній бункер, а відпрацьований – у вигляді шламу видаляється з нижньої частини колони. Для запобігання утворення ізомерів етилбензену, бензену беруть в надлишку в 2-3 рази. Бензен і етен подається знизу колони, висотою 10 м і діаметром 1,5 м, покритою всередині емаллю, в якій для більш рівномірного надходження етен проходить через керамічну колошникову

решітку. Для підтримання температури близько 85-95°C, в *реакторі* здійснюють водяне охолодження. Реакційну суміш, що виходить зверху реактору, промивають розчином лугу та ректифікують у двох *ректифікаційних колонах*. Пари бензену уловлюють в конденсаторі, після першої колони та відправляють назад в реактор, а отриманий етилбензен з поліалкілбенzenом, з другої ректифікаційної колони проходить через *холодильник-відстійник*. Частину отриманого диетилбензену повертають на приготування каталізатору. Відпрацьований каталізатор регенерують. Вихід етилбензену за бенzenом досягає 90-95%, при чому витрачається 0,77 т бензену, 0,3 т етену та 25-30 кг алюміній хлориду на тону продукту.

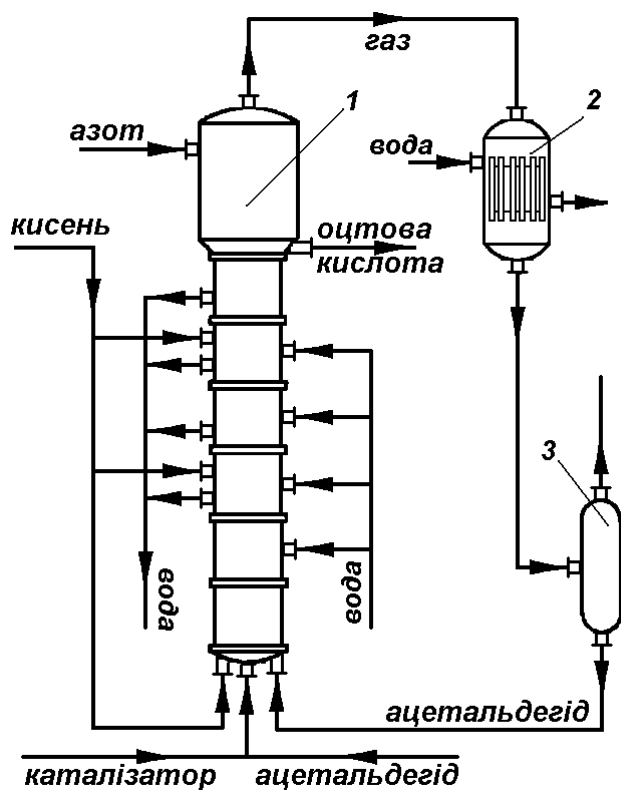


Рис. 85. Схема отримання оцтової кислоти окисненням оцтового альдегіду: 1 – окиснювальна колона, 2 – конденсатор, 3 – сепаратор.

В другій стадії здійснюють дегідрування отриманого етилбензену:



В ході процесу відбувається утворення побічних продуктів – бензену, толуену, етену, метану. Для зміщення рівноваги в бік утворення стиролу, реакцію проводять із зниженням тиску в системі, для цього вводять в реактор перегріту до 700-750°C водяну пару в надлишку, у співвідношенні 1 : 15. В якості каталізатору використовують *стирол-контакт*, що містить 8% ZnO, 5% CaO, 5% K₂SO₄, 3% K₂CrO₄ і 2% KOH, з додаванням магній та алюміній оксиду, або залізо-хромовий – Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + K₂O. Етилбензен дегідрують в реакторах трубчатого типу, при великому розрідженні до 0,4·10³Па, зі ступенем перетворення 40%. До отриманого стиролу додають інгібітор полімеризації – гідрохінон. Вихід стиролу, температура кипіння якого 145°C, досягає 90%.

Виробництво капролактаму. Виробництво лактаму амінокапронової кислоти здійснюють з фенолу в чотири стадії, у зв'язку з потребою отримання семичленного гетероциклу. Перша стадія відбувається при 150°C і тиску $20 \cdot 10^5 \text{Па}$ над каталізатором нікелем нанесеному на алюміній оксид, при чому здійснюють гідрування фенолу з утворенням циклогексанолу. Для цього водень стиснутий до $20 \cdot 10^5 \text{Па}$ пропускають через нагрітий до 130°C фенол. Парогазова суміш надходить в труби *контактного апарату*, які заповнені каталізатором, а циркулююча між трубами вода, відбирає тепло реакції та підтримує постійну температуру в реакторі. Виходячи з реактору, пари циклогексанолу (температура кипіння 160°C) конденсують, а водень відділяють в *газовіддільнику*, та повертають у виробництво. Конденсат очищують ректифікацією, та отримують чистий циклогексанол з виходом майже 100%, який в другій стадії окислюється в циклогексанон. Для цього при 450°C пари циклогексанолу надходять в трубчатий контактний апарат, труби якого заповнені оцинкованим залізом, при чому здійснюється дегідрування спиртової групи. Нагрів до робочої температури відбувається за рахунок пічних газів. Отриманий водень відправляють на першу стадію процесу. Циклогексанон (температура кипіння 155°C) з виходом 93% очищають від циклогексанолу ректифікацією.

В третій стадії виробництва, на циклогексанон діють гідроксиламіном до отримання оксиму. У водний розчин гідроксиламін сульфату при 90°C вводять циклогексанон та амоніак, а утворений оксим відділяють у вигляді маслянистої рідини з виходом 93% та промивають водою.

В четвертій стадії на оксим діють 20%-вим олеумом, в результаті чого відбувається *перегрупування Бекмана*, з утворенням капролактаму. До олеуму, що міститься в сталевому реакторі, при 100°C додають оксим, перемішуючи мішалкою. Змієвиком, через який циркулює вода, здійснюють охолодження реакційної суміші. Отриманий розчин лактаму, виливають у воду та нейтралізують амоніаком. Розплавлений капролактаму (температура плавлення $68-69^{\circ}\text{C}$) відділяють і двічі переганяють у вакуумі.

Отримують капролактаму також з бензену. Спочатку його гідрують, при 270°C та тиску $200 \cdot 10^5 \text{Па}$, над нікелевим каталізатором та отримують циклогексан. В другій стадії циклогексан окиснюють повітрям із зниженою концентрацією кисню до 4-5%, в присутності кобальтових солей нафтенних кислот та боратної кислоти. При 160°C та тиску $12 \cdot 10^5 \text{Па}$ утворюється суміш 90% циклогексанолу та 10% циклогексанону, які переробляють за попередніми способами.

Контрольні питання та завдання

1. Що подібного у виробництві метанолу та амоніаку?
2. Чому синтетичний спосіб виробництва етанолу витіснив біохімічний? Який каталізатор використовують при прямій гідратації етену?
3. Які побічні продукти отримують під час виробництва ацетилену з метану? Який відсоток ацетилену міститься у продукційному газі?
4. З якою метою використовується азот під час виробництва оцтової кислоти?

Розв'яжіть задачі:

1. Яку масу вапняку потрібно обпалити, щоб карбідним способом отримати ацетилен, якого б вистачило для синтезу 500 кг 25%-вого розчину ацетальдегіду.
2. Який об'єм вінілхлориду утворюється з ацетилену, що добуто з 3 м³ природного газу (0,96 об'ємної долі CH₄)? Вихід вінілхлориду 80% від теоретично можливого. Який об'єм хлороводню (при н. у.) для цього потрібно?
3. Яку масу технічного кальцій карбіду, що містить 20% домішок, необхідно для добування 1000 л льодяної оцтової кислоти (густина 1,049 г/мл)?
4. Який об'єм кисню буде використано на спалювання ацетилену, який добутий з 20 кг кальцій карбіду, що містить 80,2% CaC₂.
5. На гідролізному заводі за добу з деревного ошурку добувають 60 т 96%-ного етилового спирту. Який об'єм карбон (IV) оксиду виділяється, якщо 0,05 його об'ємної долі втрачається при утилізації.

Розділ 13. Високомолекулярні сполуки

Високомолекулярні сполуки (ВМС), які також називають *полімерами*, широко увійшли в повсякденний побут людства. Більшість оточуючих речовин та матеріалів містять в своєму складі деталі або вироби з полімерних речовин. Через великі молекулярні маси, які становлять від декількох тисяч до мільйонів атомних одиниць маси, ці речовини отримали назву високомолекулярних речовин. Для полімерних матеріалів характерна велика кількість корисних властивостей, серед яких еластичність, міцність, твердість, прозорість або непрозорість, мала густина, хімічна та термічна стійкість. Тому використання *ВМС* поширилось на машинобудування, електро- та радіотехніку, хімічну, легку, харчову, медичну та інші промисловості. Основну частину полімерів складають органічні речовини, що використовуються для виробництва волокон, пластмас, клеїв, лаків, фарб та інших матеріалів.

Складаються *ВМС* з макромолекул, які містять в собі велику кількість вихідних молекул – *мономерів*. Число ланок мономерів, які визначають розмір молекули називають *ступінь полімеризації*. Всі макромолекули мають різну молекулярну масу, тому отримані полімери характеризуються середньою молекулярною масою *Mr*.

$$Mr = m \cdot n$$

де, *m* – маса мономеру, *n* – ступінь полімеризації.

Властивості *ВМС* мають загальних характер:

- малорозчинні або нерозчинні (чим більша *Mr*, тим важче набухають при розчиненні). Процес розчинення відбувається повільно, та проходить стадії набухання і розм'якшення полімеру;
- розчини полімерів мають велику в'язкість;
- нелеткі та не мають чіткої температури плавлення;
- при нагріванні розм'якшуються і плавляться (або розкладаються). Із збільшенням молекулярної маси полімеру, температура плавлення зростає;
- велика молекулярна маса надає високої міцності молекулі;
- здатні до деформації (або жорсткі не деформується). При цьому рухливість молекул є незначною і, відповідно, деформація матеріалу є також малою.

Під час нагрівання, тверді полімери спочатку переходять в еластичний, а потім у в'язко-текучий стан. Температура переходу в еластичний стан називається *температурою склування* (T_c), а у в'язко-текучий стан – *температура текучості* (T_m). При підвищеній температурі спостерігається *високопластична деформація*, що зникає через деякий час. При вищих

температурах енергія теплового руху молекул перевищує енергію міжмолекулярної взаємодії і спостерігається *пластична деформація*. Час за який зникає напруження після зняття навантаження називається *періодом релаксації*.

Будова макромолекул має кристалічні та аморфні області, при чому, із збільшенням кристалічних областей зростає міцність макромолекул. Є 3 області стану полімеру: склоподібна, високопластична і рідка. Перехід з одного стану в інший визначається розмірами макромолекул і структурою ВМС.

Класифікація ВМС може бути за походженням (синтетичні, штучні, природні), хімічним складом ланцюга, структурою макромолекули, способами добування, фізико-хімічними властивостями та ін.

ВМС поділяють на *штучні* (утворенні при переробці природних сполук – целюлоза, легнін, білки, нуклеїнові кислоти (*НК*), вовна, шовк) та *синтетичні* – вготовляють з низькомолекулярних сполук. *ВМС* можуть бути *гомополімерами*, якщо ланцюг складається лише з одного полімеру, та *гетерополімерами* або *співполімерами*, що містять різні мономери.

За складом полімерного ланцюга розрізняють *карбланцюгові*, що містять в ланцюзі лише атоми карбону (поліетилен, полівінілхлорид, поліпропілен, поліізобутилен), *гетероланцюгові*, до ланцюгів яких входять атоми O, N, Si, P, S (целюлоза білки, поліаміди, поліуретан), та *елементорганічні*, головні ланцюги яких складаються з Al, Si, і до них можуть приєднуватись бічні молекули органічного складу, вони є міцні, тверді, стійкі до температури.

За структурою макромолекул *ВМС* бувають *лінійні*, *розгалужені* та *тривимірні*. Лінійні (прямі, зигзагоподібні, циклоланцюгові) – має вигляд нитки, де довжина набагато перевищує діаметр. Вони міцні, еластичні, розчинні в різних розчинниках, плавляться. Розгалуженні полімери мають бічні відгалуження від основного ланцюга, вони важче розчинні, і плавляться гірше, у порівнянні з лінійними. Таку будову має крохмаль, полістирол. *ВМС* лінійної та розгалуженої будови можуть хімічно зв'язуватись між собою поперечними атомами або групами атомів (містками), утворюючи зшиті полімери. Тривимірні (*сітчасті*) полімери мають в своєму складі велику кількість містків між лінійними та розгалуженими структурами. Вони, в залежності від кількості містків, можуть бути каучукоподібні, неплавкі, нерозчинні, тверді, втрачати здатність переходити у високопластичний стан.

Полімери, в лінійних молекулах яких рівномірно чергуються однотипні ланки, називаються *стереорегулярні*, а які не мають такої послідовності – *нестереорегулярні*. Полімери, в яких повторюється просторове розташування груп атомів біля асиметричного атома карбону (наприклад в полівінілхлориді), і мають однакову конфігурацію називають *ізотактичними*. Регулярне

чергування ланок-антиподів зумовлює утворення *синдіотактичних полімерів* («разом два упорядковані»). Ізотактичні та синдіотактичні полімери є стереорегулярні. Нестерорегулярні *ВМС* не мають впорядкованого розташування груп в молекулі і називаються *атактичними*.

За фізичними властивостями: *пластомери* – міцні, з високою пружністю, невеликим витягуванням, або *еластомери* – еластичні, з малою пружністю, здатністю витягується у десятки разів (наприклад каучуки).

По відношенню до тепла полімери є *термопластичні*, які при нагріванні розм'якшуються і при охолодженні знову тверднуть, зберігаючи попередні властивості, та *терморективні*, що стають спочатку пластичними при нагріванні, але в результаті проходження реакцій і охолодження, стають твердими, неплавкими і нерозчинними, внаслідок набуття ними тривимірної структури.

§ 13.1. Методи виробництва полімерних матеріалів

Методи виробництва полімерів з мономерів поділяють на: блочну полімеризацію (полімеризація у масі), полімеризацію в розчині, полімеризацію в емульсії, полімеризацію в суспензії. *ВМС* утворюються в результаті реакції *полімеризації* або *поліконденсації*.

Для проходження процесу утворення полімеру необхідно, щоб у складі мономеру містились кратні зв'язки, або циклічні молекули, що легко руйнуються, і можуть «зшиватись» між собою з утворенням макромолекул. Швидкість процесу, молекулярна маса полімеру залежить від швидкості відводу утвореного продукту, температури, концентрації реагуючих компонентів та часу.

Полімеризація поділяється на *співполімеризацію*, в якій бере участь два або більше мономерів, в результаті чого утворюється полімер із наперед заданими властивостями; *прищеплена полімеризація (графтополімеризація)*, при чому до основного ланцюга полімеру, приєднують мономер та проводять полімеризацію; *блок-полімеризація* – два полімери розривають на короткі ланцюги (вальцюванням, екструзією) та зв'язують утворені ланцюги або блоки в макромолекулу.

За характером процесу полімеризація є *ступінчаста* – постадійно відбувається утворення молекул, які здатні до приєднання мономеру з утворенням молекул, що далі вступають в реакцію полімеризації, та *ланцюгова* полімеризація – відбувається поступове зростання макромолекули без утворення низькомолекулярних полімерів. Саме механізм процесу утворення полімеру визначає чи це процес полімеризації чи поліконденсації. Всі реакції полімеризації відносяться до ланцюгових реакцій, в результаті яких

відбувається поступове приєднання, по одній молекулі мономеру до активного центру ланцюга. При чому молекули мономеру зберігаються як завгодно довго не реагуючи без активних центрів ланцюга. Поліконденсація носить ступінчатий характер, при чому активних центрів не потрібно, оскільки всі молекули мономерів є активні, і вступають у реакції між собою. Таким чином мономери зникають на початку реакції, а далі відбувається взаємодія між димерами, тетрамерами і т.д., що нагадує собою блочну полімеризацію.

Полімеризація відбувається з руйнуванням кратних зв'язків та утворенням одинарних. В залежності від умов та природи мономерів, руйнування зв'язків може бути *гомолітичним* – розривання молекул з утворенням радикалів (радикальним), або *гетеролітичним* – з розриванням молекул на катіони чи аніони (іонним).

Радикальна полімеризація виникає за наявності ініціаторів – температури, світла, гамма променів, електричного струму, кисню, гідроген пероксиду, ізопропілбензену, діазо- і азосполук, які легко розпадаються на вільні радикали.

Ланцюгова полімеризація включає ініціацію ланцюга, ріст ланцюга, його обрив, при чому лімітуючою стадією переважно є стадія ініціації. Ріст ланцюга припиняється за рахунок взаємодії з іншими радикалами, які можуть міститись в розчиннику, мономері або полімері. Так як обрив ланцюга може відбутись в будь-який момент часу, то полімер містить макромолекули різної маси та довжини.

На швидкість процесу полімеризації та молекулярну масу продукту впливає температура, тиск, концентрація мономеру, каталізатори, інгібітори, домішки. При підвищенні концентрації ініціатору, зростає кількість вільних радикалів, і, відповідно, загальна швидкість процесу, але зменшується молекулярна маса полімеру. Збільшення часу полімеризації призводить до збільшення виходу *ВМС*, але не впливає на молекулярну масу полімеру. З підвищенням температури, зростає швидкість процесу, але зменшується маса макромолекули. Підвищення тиску збільшує і швидкість процесу, і масу молекул.

Іонна полімеризація відбувається під впливом каталізаторів ступінчатим або ланцюговим механізмом. Катіонна полімеризація відбувається в присутності солей Льюїса (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 та ін.), при чому утворюється катіонний активний комплекс, який дає початок росту ланцюга. Обрив ланцюга може відбутись за рахунок відриву протону або приєднання аніону. Полімеризація за аніонним типом відбувається аналогічно в присутності амідів лужних металів, в середовищі амоніаку, металоорганічних сполук (каталізатор Циглера-Натта – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, TiCl_4 , TiCl_3)

Блочний метод. Мономер, рідкий чи газоподібний, до якого додається каталізатор та ініціатор, без розчинника, подається в резервуар (форму) і при певній температурі перетворюється в полімер у вигляді блоку, трубок, листків, гранул. Полімер піддають механічній обробці та подрібнюють. Полімеризація в блоці здійснюється періодичним або безперервним способом. Продукти утворюються різного полімеризаційного ступеня (полістирол, поліетилен, поліакрилати, бутадієновий каучук), що пов'язано з труднощами у рівномірному відводі тепла із зони реакції. Періодичний процес застосовують для виробництва прозорих листів полімеру. Здійснюють в два етапи: спочатку одержують розчин полімеру (0,5-1,5%) в мономері, який називають *преполімер* та має потрібну в'язкість, а потім його виливають в форми і підігрівають до потрібної температури отримуючи полімер. Тривалість і температура полімеризації залежить від концентрації ініціатору, товщини полімеру. Недоліком такого способу, є утворення напружень, раковин в полімері через місцеві перегрівання яких неможливо уникнути.

При безперервному способі блоки не утворюються, а полімеризуються в розчині мономеру. Полімеризацію здійснюють баштовим або барабанним способом. При баштовому способі, полімеризацію здійснюють в інертній атмосфері (переважно азоту) в дві стадії. Спочатку мономер нагрівають для ініціювання полімеризації, а потім охолоджують водою, для відведення тепла реакції. Вміст полімеру в мономері повинен становити 28-35%, щоб запобігти наростанню полімеру на стінках полімеризатору. Для зменшення густини та розведення преполімеру, додають надлишок мономеру. Власне полімеризація відбувається в другій стадії, в полімеризаційній башті, яка містить шість секцій, в кожній з яких витримується певний температурний режим (від 90 до 204°C). Баштовий спосіб використовують для виробництва полістиролу, тривалість полімеризації становить 20-30 годин.

При барабанному способі, преполімер отримують в барабанній сушарці з вмістом полімеру до 35% та подають у барабани, діаметром 0,5 м і довжиною 1 м, з швидкістю обертання 1,5-2,0 оберти за хвилину, які розташовані у щільно закритому кожусі. Полімер зрізають спеціальними ножами та подрібнюють.

Полімеризація в розчині відбувається при розчиненні мономеру та полімеру в розчиннику (лаковий спосіб), або розчиненні лише мономеру, а полімер впадає в осад (полімер відділяють та висушують). Речовину завантажують в реактор, нагрівають та енергійно перемішують. Регулювання температури здійснюється змійовиком або водяною сорочкою. Так отримують полівінілацетат, полівінілхлорид, полівінілацетилен, які мають досить однорідні за складом полімери. Молекулярна маса полімеру та швидкість полімеризації залежить від концентрації мономеру та природи розчинника.

Полімеризація в емульсіях є найпоширенішим способом отримання полімеру. Мономер, ініціатор, стабілізатор та інші речовини перемішують у воді, в присутності емульгатору, до утворення стійкої емульсії з діаметром частинок 0,01-0,3 мкм. Емульсію нагрівають до температури, необхідної для полімеризації. Після отримання полімеру додають електроліт, для руйнування емульсії. На швидкість процесу впливає температура, час, кількість ініціатору, природа емульгатору та швидкість перемішування. Реакційна суміш, як правило містить велику кількість компонентів, серед яких рідкий мономер (15-40%), вода (60-80%), емульгатори (мила та солі сульфокислот, спирти – 1-5%), ініціатори, які розчинні у воді, та регулятори рН-середовища, поверхневого натягу, ступеня полімеризації та розгалуженості. Таким способом добувають полівінілхлорид, полістирол, сополімери бутадієну, вінілацетату, акрилонітрилу.

Полімеризація в суспензіях (краплинна або бісерна полімеризація) використовує ініціатори, не розчинні у воді, але розчинні в мономері, при чому утворюються великі краплі мономеру 0,5-3 мм. Полімеризація відбувається в кожній краплі, та отримують полімер відносно великої молекулярної маси у вигляді сферичних гранул. Утворюється полімер, який випадає в осад у вигляді твердої речовини. Після закінчення полімеризації, із суспензії відганяють залишки мономеру та центрифугою осаджують полімер.

Полімери модифікують для отримання нових полімерів. Методи модифікації: 1) зміна хімічної будови (хімічна модифікація); 2) структурна модифікація (змінюється фізична структура); 3) утворюється суміш з іншими сполуками.

Хімічна модифікація включає 4 типи реакцій:

1. Утворення трьохмірних молекул, за рахунок зшивання макромолекул лінійної та розгалуженої будови (вулканізація каучуку, дублення шкіри).
2. *Деструкція* – руйнування ланцюгів під дією світла, температури, механічного та хімічного впливів на дрібніші полімери, в результаті чого знижується еластичність, міцність на розрив, на згин, знижується в'язкість розчину (використовують для виготовлення пластику, гуми).
3. Заміна бокових функціональних груп при взаємодії з низькомолекулярною сполукою (целюлоза → нітроцелюлоза).
4. Внутрішньомолекулярні реакції між функціональними групами макромолекули – внутрішньомолекулярна циклізація.

Процес *поліконденсації* так як і полімеризації, можна здійснювати в різних фазових і агрегатних станах. В залежності від умов поліконденсації, її здійснюють в розплаві (блоці), розчині, емульсії та на межі поділу фаз.

Поліконденсація в розплаві найкраще вивчений і найбільш поширений спосіб отримання полімеру. Його здійснюють за температури на 15-20°C більше ніж температура плавлення полімеру, що має утворитись. Найчастіше процес ведуть в інертному середовищі, а наприкінці поліконденсації – під вакуумом. Високі температури сприяють утворенню побічних продуктів та їх видаленню з реакційної суміші. Недоліком є різке підвищення в'язкості на завершальних етапах синтезу, при чому швидкість поліконденсації буде залежати вже від швидкості дифузії макромолекул, що також сповільнює видалення можливих низькомолекулярних продуктів реакції.

Поліконденсація в розчині дозволяє контролювати в'язкість середовища, процеси тепловідведення, що покращує якість продукту. Використовуючи різні розчинники, можна прискорити швидкість поліконденсації, шляхом вилучення низькомолекулярного продукту при рівноважних процесах, а також зменшити кількість побічних реакцій. Недоліками поліконденсації в розчині, є можливість взаємодії розчинника з компонентами реакції, зменшення інтенсивності роботи реакторів та потреба у додаткових стадіях для видалення полімерів і регенерації розчинника.

Поліконденсація в емульсії відбувається подібно до полімеризації, при цьому створюється емульсія у водному розчині з додаванням луку або солі лужного металу, що сприяє висолюванню. Найчастіше цей процес здійснюють при нерівноважних поліконденсаціях, хоча відомі і варіанти рівноважної поліконденсації.

Поліконденсацію здійснюють на межі поділу двох фаз, що не змішуються (міжфазова поліконденсація). При цьому швидкість поліконденсації повинна бути більшою від швидкості дифузії мономерів в зоні реакції. Полімеризація у системі *газ-рідина* відбувається в результаті продування парів одного мономеру через шар розчину іншого мономеру. Полімер утворюється майже миттєво, обгортаючи пухирець, який проходить через розчин, а можливий продукт поліконденсації видаляється разом з газоподібним мономером. Поліконденсація у системі *рідина-рідина*, полягає у зливанні двох розчинів речовин, що утворюють полімер, але не змішуються між собою та полімером. В момент контакту, на межі поділу фаз утворюється тонка плівка полімеру, яку можна витягувати, а в місці контакту вихідних речовин, буде безперервно утворюватись полімер. Для здійснення такої поліконденсації необхідно, щоб швидкості утворення *ВМС* були великими, а масоперенос мономерів у зону реакції повільні, при чому реакція буде відбуватись до тих пір, поки один з мономерів не витратиться. Молекулярна маса полімеру не залежить від співвідношення концентрацій мономерів. В промисловості такий синтез полімеру не набув поширення через низьку якість отриманого полімеру,

наявність макродефектів. Здійснюють поліконденсацію періодичним або безперервним способом, з одночасною подачею вихідних мономерів у реактор, та їх інтенсивному перемішуванні. Для регулювання ступеня поліконденсації, та підвищення виходу отриманого полімеру, крім розчинника використовують розріджувач.

§ 13.2. Пластмаси

Пластичні матеріали – головною складовою, яких є високомолекулярні сполуки, здатні при нагріванні і тиску переходити в пластичний стан, формуватися під дією зовнішніх сил, і після охолодження або твердіння зберігати отриману форму. За складом пластмаси можна поділити на чисті, або з незначним вмістом домішок, і *наповнені пластики* – це суміші, що містять різні наповнювачі. При виготовленні пластмас, до основної полімерної речовини, яка становить близько 90% маси, і складається переважно з синтетичних смол, додають *наповнювачі*, які надають додаткові фізико-механічні властивості. Наповнювачі зазвичай не володіють пластичністю, при введенні в суміш, покращують властивості пластмас, наприклад, підвищують міцність, термостійкість, водостійкість, покращують зовнішній вигляд та ін. В якості наповнювачів використовуються дешеві продукти, у вигляді порошків (графіт, гіпс, каолін, кремнезем, пісок, тальк, мука з деревини і т.д.), волокон (азбест, бавовна, скловолокно) або шаруватих матеріалів (папір, деревний шпон, бавовнопаперові тканини). До наповнювачів відносять *пластифікатори* – малолеткі речовини, з температурою кипіння більше 250°C, переважно складні ефіри двохосновних карбонових кислот (фталати, адапінати, себацинати) або фосфатної кислоти, які підвищують пластичність, морозостійкість, еластичність, пружність та ін. *Затверднювачі* – речовини, які зумовлюють перехід пластмас у неплавкий стан, внаслідок утворення полімерів тривимірної структури, до них належить, наприклад, уротропін (гексаметилентетраамін). *Барвники* (органічні або неорганічні пігменти) надають пластмасам кольору. *Стабілізатори* – речовини, що сповільнюють реакції окиснення, конденсації полімеру під дією світла, кисню, повітря, що може призвести до погіршення зовнішнього вигляду та міцності пластмаси. Також для зниження в'язкості полімеру, при формуванні виробу додають *розчинники* – ацетон, спирти, бензен, бензин, які в процесі виготовлення деталей випаровуються. Основною вимогою до вказаних речовин – є незміна властивостей під час формування та використання отриманого виробу. До пластмас можуть вводити прискорювачі, *пороутворювачі* – речовини, що утворюють азот або вуглекислий газ, антисептики, люмінофори.

Основними властивостями пластмас є: нерозчинність в розчинниках, плавкість, твердість, висока механічна міцність, еластичність за різних температур та умов, міцність на розрив, зносостійкість, стійкість до стирання (корозії), відсутність потреби у додатковій механічній обробці, електроізоляційні властивості, низька теплопровідність, низька густина (від $0,01 \text{ г/см}^3$ у пінопластів, і до $1,4 \text{ г/см}^3$), естетичний зовнішній вигляд, шумоізоляція. Дуже високу міцність мають склопластики, в основі яких міститься скловолокно у вигляді шматків тканин, які відносяться до армованих пластмас.

За властивостями отриманих пластмас їх поділяють на термопластичні та термореактивні. *Термопластичні пластмаси* – є полімери, які можуть зберігати свої властивості при багаторазовому розплавленні (за температур $80\text{-}200^\circ\text{C}$) та затвердінні, такі речовини переважно лінійної будови, рідше розгалуженої. *Термореактивні пластмаси* – при нагріванні набувають певної форми, яка більше не змінюється навіть при повторному більш сильному нагріванні, при цьому можливе лише руйнування даної пластмаси. При першому нагріванні відбувається утворення тривимірного полімеру внаслідок зшивання лінійних та розгалужених макромолекул полімеру.

Карбланцюгові пластмаси добувають переважно при полімеризації ненасичених вуглеводів. Найбільш поширеними полімерами для отримання пластмас є поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полістирол, фторполімери, полівінілацетат, поліізобутилен та ін.

Поліетилен. Добувають чотирма способами:

- ✧ полімеризацією при високому тиску до $3000 \cdot 10^5 \text{ Па}$, температурі $180\text{-}200^\circ\text{C}$, в присутності ініціатору – $5 \cdot 10^{-3}\text{-}5 \cdot 10^{-2}\%$ кисню в суміші;
- ✧ полімеризацією при середньому тиску $35\text{-}70 \cdot 10^5 \text{ Па}$, та $125\text{-}150^\circ\text{C}$ на хромових катализаторах ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$), що нанесені на алюмосилікат;
- ✧ полімеризація при низькому тиску $2\text{-}5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температурі $60\text{-}80^\circ\text{C}$, в присутності комплексних металоорганічних катализаторів TiCl_4 і $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в середовищі рідкого етилену;
- ✧ полімеризація за катіонним механізмом при дії γ -променів при тиску $15\text{-}20 \cdot 10^5 \text{ Па}$ за кімнатної температури.

Поліетилен високого тиску має розгалужену будову, середнього тиску – лінійну, а низького – проміжну між лінійної та розгалуженою будовою. Поліетилен низького тиску має високу міцність, теплостійкість, малу розчинність і більшу температуру плавлення. Поліетилен високого тиску – м'який еластичний матеріал. Поліетилен витримує низькі температури до -70°C і, навіть, до -120°C (поліетилен середнього тиску). При підвищенні температури до $+70\text{-}80^\circ\text{C}$ можуть розчинятись в органічних розчинниках.

Поліетилен високого тиску добувають із суміші етену з домішкою кисню, який при взаємодії з етенем утворює пероксидні сполуки, що в момент розкладу утворюють радикали (рис. 88). Етен для синтезу повинен містити не менше 99,6%. Із змішувача, через дозатор, суміш подається в компресор, в якому газ стискається до $300 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Після масловіддільника етен надходить у другий компресор, де стискається до робочого тиску – $2000-3000 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Етен повторно проходить масловіддільник, і потрапляє у змійовики скляного реактору, що містить велику кількість трубок з діаметром від 10 до 24 мм. Діаметр трубок збільшується по ходу етену, та має загальну довжину кожна до 300 м. Полімеризатор містить три зони: зону підігріву етену до 200°C , полімеризації при $200-250^\circ\text{C}$, та охолодження реакційної суміші до $110-125^\circ\text{C}$. Під час проходження через полімеризатор, полімеризується 15-25% етену. У випарнику полімер відділяється від газоподібного етену, де тиск знижується до $200-300 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Суміш надходить у роздільник-приймач, де тиск знижується до $1-3 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Етен після відділення повертається у змішувач, а поліетилен затвердіває в роздільнику, подрібнюється і гранулюється. Вихід поліетилену досягає 95-98% від використаного етену. Для запобігання процесу старіння, в поліетилен вводять феноли, аміни, які запобігають старінню поліетилену.

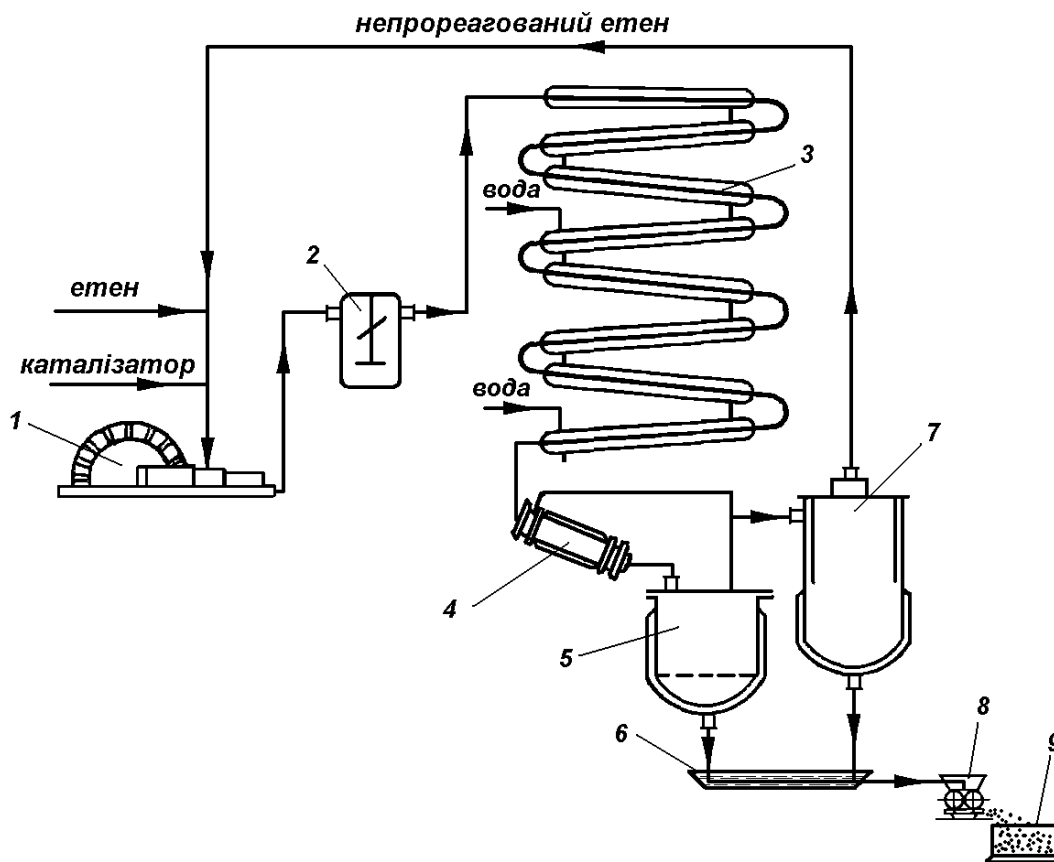


Рис. 88. Схема отримання поліетилену високого тиску: 1 – компресор, 2 – масловіддільник, 3 – полімеризатор, 4 – газівіддільник, 5 – роздільник-приймач, 6 – осаджувальна ванна, 7 – газоуловлювач, 8 – гранулятор, 9 – бункер для гранульованого поліетилену.

Швидкість полімеризації, і вихід полімеру, залежить від чистоти вихідного полімеру, кількості ініціатору, температури та тиску. Із підвищенням тиску збільшується практичний вихід і швидкість полімеризації. Отриманий поліетилен використовується для виготовлення хімічно стійких виробів, захисних плівок, в якості діелектричного матеріалу, що використовується при температурах до 80°C.

Трубчатий реактор має великі розміри, тому можуть використовувати реактори з швидкісною мішалкою (рис. 89). Це товстостінна ємність з товщиною стінок 125-150 мм і довжиною 5-6 м. В такому реакторі конверсія етену відбувається повніше, але зупинка мішалки призводить до повного порушення процесу, і, навіть, до вибуху.

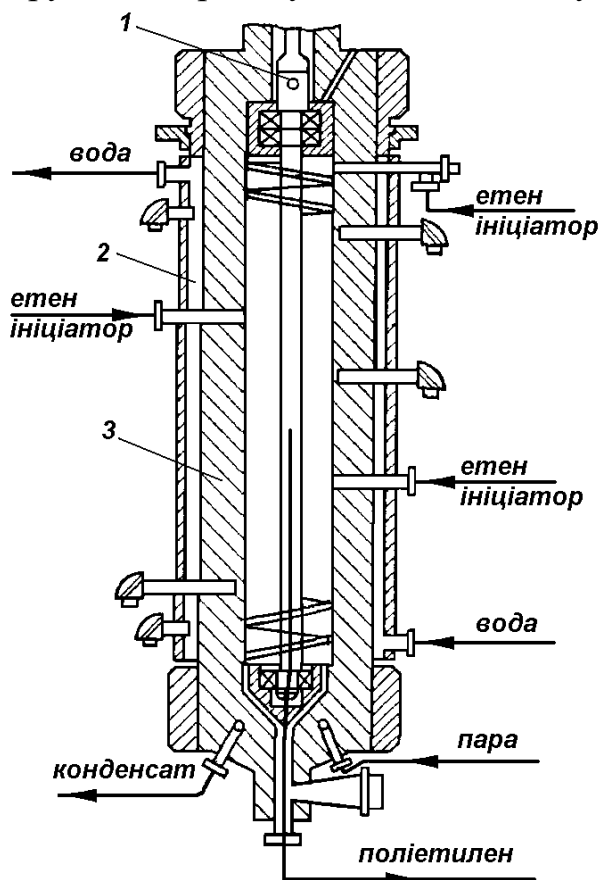


Рис. 89. Реактор для полімеризації етену при підвищеному тиску з швидкісною мішалкою: 1 – мішалка, 2 – водяна сорочка, 3 – корпус реактору.

Полімеризація етену при середньому тиску. Етен розчиняють у бензині, а далі, при контакті з каталізатором, що нанесений на алюмосилікат, за температури 120-150°C полімеризують, після чого полімер відділяють від бензину, промивають, сушать і гранулюють.

Полімеризація поліетилену при низькому тиску здійснюється в реакторі об'ємом до 50 м³, в який безперервно надходить суспензія каталізатору Циглера-Натта (TiCl₄ і Al(C₂H₅)₃ в низькокиплячому бензині) і 95%-вий етен. Процес відбувається при 60-80°C і тиску 10·10⁵Па, при чому поліетилен випадає в осад, і відділяється від розчинника в системі сепараторів. Непрореагований етен та каталізатор повертається в процес після очистки.

Потужність установки досягає 25 тис. т/год при виході 95-98%. Коефіцієнт використання каталізатору становить 4,8 кг $TiCl_4$ і 2,4 кг $Al(C_2H_5)_3$ на тонну продукції. Алюміній триетил неможливо регенерувати, тому він втрачається для виробництва.

Поліпропілен утворюється в умовах близьких до умов синтезу поліетилену низького тиску. Сировиною для виробництва поліпропілену є пропен, отриманий з нафтохімічної переробки. Температура процесу становить 60-70°C, а тиск $6-10 \cdot 10^5 Pa$, в присутності 0,3% каталізатору (алюміній триетил або алюміній диетилхлорид та титан (III) хлорид), при чому отримують ізотактичний поліпропілен з виходом 93%. Він має низьку густину, високу міцність, твердість та високу температуру розм'якшення. Поліпропілен використовують для виробництва волокон, тари, посуду, ізоляції.

Поліізобутилен утворюється при швидкій реакції полімеризації бутену безперервним способом, при температурах -80 - -100°C, в присутності каталізатору BF_3 і рідкого етену, який є холодоагентом та розчинником полімеру. Швидкій перебіг реакції полімеризації може призвести до вибуху. Високомолекулярний поліізобутилен є каучукоподібною речовиною з високими діелектричними властивостями та хімічною стійкістю. Він зберігає свої властивості при температурах до -55°C, але добре розчинний в ароматичних і галогенпохідних вуглеводнях, а також в сірковуглеці. Використовується як клей, футерувальний матеріал, ізолятор металевих виробів, реакторів і т.д.

Полістирол. Добувають полімеризацією стиролу з емульсії, суспензій та блочним способом, при наявності ініціатору, в атмосфері азоту або вуглекислого газу. Полістирол володіє високими діелектричними властивостями, є прозорим, стійким до дії світла, низьких температур, кислот та лугів, добре фарбується. З полістиролу отримують плівки, нитки, деталі радіотехніки, а з піностиролу – електро- і теплоізолятори.

Добування полістиролу *стереорегулярної будови* відбувається в присутності каталізатору *Циглера-Натта* ($TiCl_4$ і $Al(C_2H_5)_3$). Процес іде спочатку в баках попередньої полімеризації, при температурі 60-90°C протягом 25-50 год. Бак – циліндричний алюмінієвий апарат з мішалкою та водяною сорочкою. Отримана густа маса, що містить 32-35% полімеру – *форполімер*, безперервно витікає у високу *шестисекційну колону* безперервної дії. Колона виготовлена з нержавіючої сталі, та оснащена сорочками та змієвиками для підігріву висококиплячими теплоносіями. Опускаючись донизу температура збільшується в кожній наступній секції від 100-110°C до 200°C (рис. 90). Колона працює за атмосферного тиску. Розплавлений полімер, шнеком подається на сталю стрічку транспортеру, і після охолодження водою,

утворений полістирол, подрібнюється на гранули ножами. Газоподібний мономер конденсується в *холодильнику*, і повертається після ректифікації у виробництво. Загальна тривалість процесу 65-75 год. Потужність виробництва становить до 20 тис. т полімеру з молекулярною масою 120-200 тис.

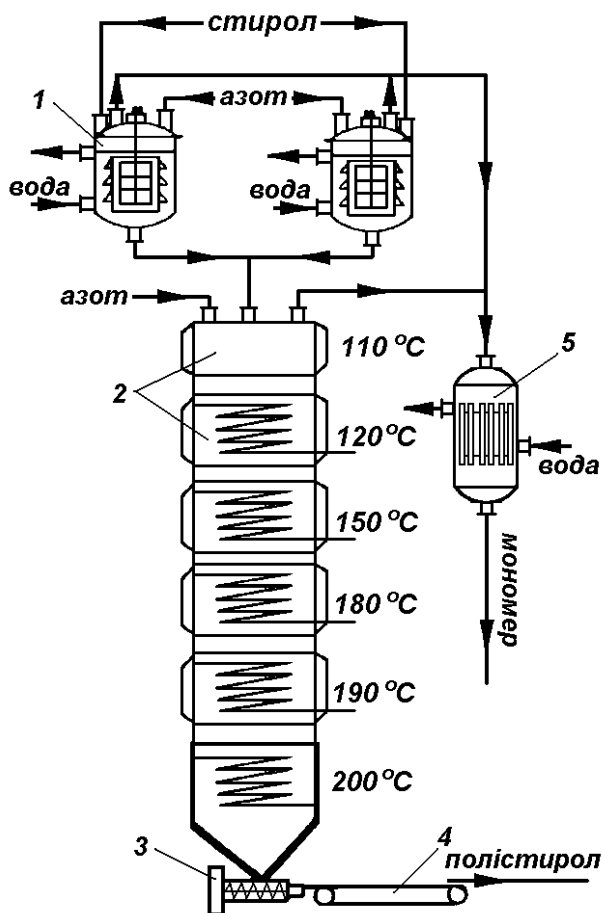


Рис. 90. Схема отримання полістиролу блочним способом:
 1 – бак попередньої полімеризації,
 2 – секції полімеризаційної колони,
 3 – черв'ячний прес, 4 – транспортер,
 5 – холодильник.

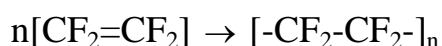
Емульсійна радикальна полімеризація відбувається періодично, або безперервно, з використанням ініціатору калій пероксодисульфату при 70-100°C. Реактори об'ємом 6-15 м³, виготовлені з емальованої або нержавіючої сталі, оснащені мішалкою та водяною сорочкою для підтримання температурного режиму. В реактор вводиться вода та емульгатори. Реакція екзотермічна і відбувається 1-2 год. Отриманий полімер фільтрують, або осаджують електролітом, висушують при 60-70°C і гранулюють. Для неперервної полімеризації, використовують шість-вісім послідовно розташованих полімеризаторів.

Полівінілхлорид добувають в автоклавах перервним способом або в баштах – безперервним способом, полімеризацією вінілхлориду (хлоретену). Полімеризація відбувається з емульсії, при тиску $5-7 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температурі 40-70°C, за наявності пероксидів у якості ініціаторів. *Автоклав* має висоту 7-8 м і діаметр 1,5-1,8 м, та виготовлений з сталі або біметалу, оснащений мішалкою та водяною сорочкою. В реактор подають очищену воду, 5%-вий розчин желатину, в якості емульгатору, якого по масі близько 0,6% від маси мономера,

а також 0,3-0,7% пероксидних сполук (переважно бензоїл пероксид) та сам вінілхлорид у співвідношенні з водою 1,1:1. Закінчення полімеризації відбувається при зменшенні тиску до $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Продукт реакції (80-85% від використаного вінілхлориду) обробляють лугом при 95°C для видалення залишків емульгатору та ініціатору, потім сушать і віджимають. Час полімеризації 20-70 год.

Неперервна полімеризація здійснюється в сталевих колонах оброблених скляними плитами, і оснащені мішалками. В першій колоні полімер охолоджується розсолон, а в другій – водою. Утворюється м'який і еластичний *пластикат* та непластичний жорсткий *вініпласт*, що змішаний з 2-3% стабілізатору (солі кальцію, плюмбуму, стануму органічних кислот та аміни). При 170°C полімер пропускають через вальці та *каландр*, при чому утворюється вініпласт, з якого виготовляють труби, вентилі, листи, фільтри, лінолеуми. Під час використання пластифікаторів (ефіри фталевої та фосфатної кислоти з вищими спиртами) утворюється пластикат, який використовують для отримання гнучких плівок, лінолеуму, штучної шкіри, плащів, підшов, ременів, сумок і т.д. Для цього в полімер додають 30-60% пластифікатору, до 20% наповнювачу (аморфний кремнезем та каолін), і при обробці на вальцях додають стабілізатор. Полівінілхлорид використовують для отримання пінопластів.

Політетрафторетилен (*тефлон*, *фторопласт-4*) утворюється при полімеризації тетрафторетену з емульсії, при $70-80^\circ\text{C}$ і тиску $40-100 \cdot 10^5 \text{ Па}$, в присутності ініціаторів ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).



Тетрафторетилен синтезують піролізом метан дифторхлориду в срібній або платиновій трубці при $600-800^\circ\text{C}$ і атмосферному тиску, при чому вихід за один цикл розкладу становить 50%, а загальний вихід 90-95%:



Тефлон має загальний дипольний момент нуль, тому він є добрим діелектриком, який є твердим і не крихким, з температурою розм'якшення від 320°C , і стійким до низьких температур (-190°C). Фторопласт володіє низьким коефіцієнтом тертя та не розчинний в жодному розчиннику. Отриманий полімер подрібнюють на порошок і пресують під тиском $300-350 \cdot 10^5 \text{ Па}$, та спікають в електропечах при 370°C . Отримана маса механічно обробляється на токарних і фрезерних станках.

Поліметилметакрилат отримують блочною полімеризацією з метилметакрилату з ініціатором 0,1-0,5% бензен пероксиду. Ініціатор утворює при нагріванні радикали, що починають ланцюгову полімеризацію. Полімеризація відбувається протягом декількох діб у формі із силікатного скла,

яка нагріта на водяній бані до 35-45°C, а потім суміш нагрівається до 100°C і витримується ще близько 4 год. При цьому отримують блок полімеру під назвою – *органічне скло* (оргскло з молекулярною масою 150-200 тис.), яке має міцність на розрив до 800 кг/см², добре пропускає сонячні промені, і при ударі не дає часток з гострими краями добре плавиться при температурі близько 100°C.

При виробництві поліметилметакрилату з емульсії отримують полімер з масою 40-150 тис., що переробляється литтям під тиском або пресуванням.

§ 13.3. Поліконденсаційні смоли

Поліконденсаційні смоли – полімерні матеріали, що добути внаслідок поліконденсації. Найбільш поширеними є фенолальдегідні, аміноформальдегідні, поліефірні, епоксидні, поліамідні, кремнійорганічні та ін., більшість таких смол є термореактивні, але зустрічаються і термопластичні.

Фенопласти (фенолоформальдегідні смоли) – продукти поліконденсації фенолу з формальдегідом або уротропіном. Поліконденсація відбувається при наявності кислих (хлоридної, сульфатної, оксалатної та інших кислот) та лужних (амоніаку, натрій, барій гідроксидів) каталізаторів. Вперше фенолоформальдегідні смоли отримано Баєром в 1872 р., а промислове виробництво було налагоджено лише в 1907 р. Бакелендом.

Якщо відбувається поліконденсація в надлишку формальдегіду (7 : 6) в присутності лужного каталізатору, утворюється термореактивна *резольна смола*, що містить 4-10 бензенових кілець в макромолекулі. Отримана смола відноситься до термореактивної. Резольні смоли отримують переважно періодичним способом в реакторі з нержавіючої сталі, біметалу або нікелю. Реактор має б'єм 5-15 м³, та оснащений мішалкою якірного типу. Реактор ззовні має водяну сорочку, в якій циркулює водяна пара, для обігріву реакційної суміші, або вода, для її охолодження. Після завантаження фенолу, розчину формальдегіду та каталізатору, реакційна суміш нагрівається до 60-75°C. Починається проходження екзотермічної реакції, в результаті чого, рідина закипає, тому в подальшому через водяну сорочку пропускають холодну воду. Процес варіння триває 0,5-6 год при температурі вище 100°C, після чого під вакуумом видаляється надсмольна вода в конденсатор. У конденсаторі відділяється вода від залишків фенолу та формаліну. Через 15-20 хв після початку кипіння суміші, в реактор вводять залишки каталізатору, і процес продовжується ще 1,5 год. Вода, після охолодження в холодильнику і конденсації, стікає в реактор, утворюючи емульсію. Для зневоднення смоли, холодильник переключають з оберненого на прямий, а реактор нагрівають паром до 100-140°C, та включають вакуум-насос. По закінченню сушки, смолу

втримують при 90-100°C, та видавлюють по трубі з реактора стиснутим повітрям. Смолу вивантажують через сферичне дно, яке має нижній штуцер, у форми що охолоджуються водою.

При безперервному способі поліконденсації (рис. 91), використовують реактори, що містять секції повного змішування (рис. 92). Вони являють собою колони, в яких секції розташовані одна над одною, та мають суцільний для всіх вал. Вихідні речовини подаються в реактор при температурі 95-98°C під атмосферним тиском. Смола відділяється від надсмольної води в сепараторі, надходить на сушіння, а потім на охолодження.

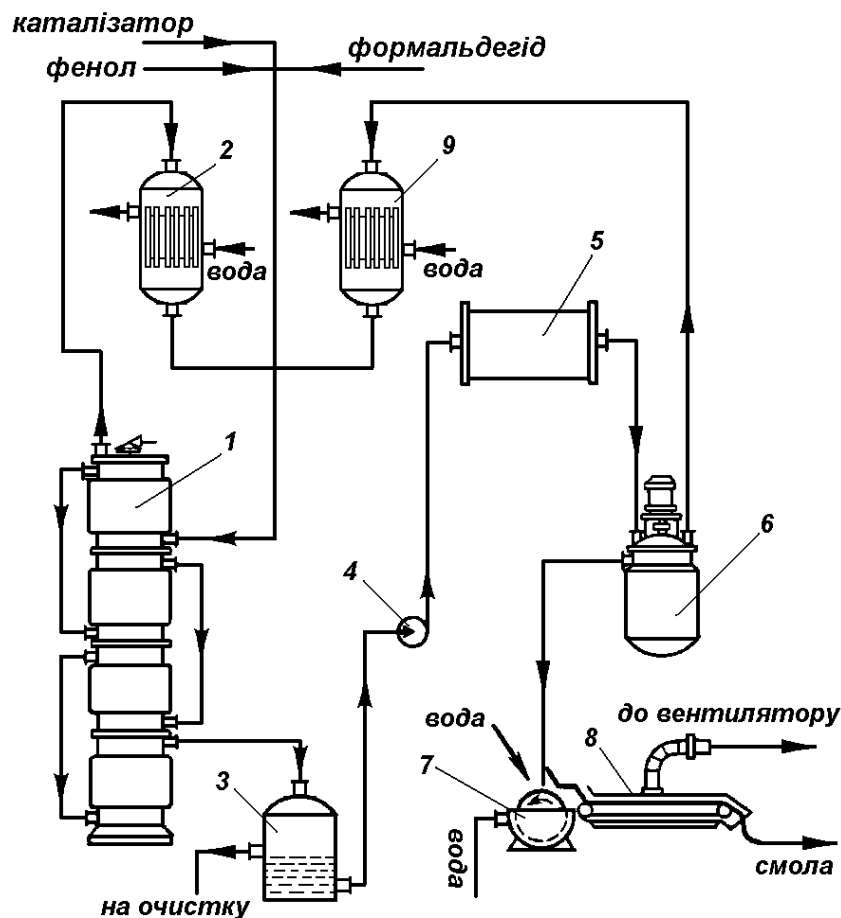


Рис. 91. Схема отримання новолачної смоли неперервним способом:

- 1 – реактор змішування,
- 2 – холодильник,
- 3 – сепаратор, 4 – насос,
- 5 – сушильний апарат,
- 6 – приймач смоли,
- 7 – охолоджуючий барабан,
- 8 – транспортер,
- 9 – холодильник.

Затвердівши, смола відправляється на подрібнення і формування порошку або таблеток. Надлишок вологи видаляється в процесі пресування і отримання готових виробів. Резольні смоли розчиняють в спирті, утворюючи лак, яким просочують шаруваті матеріали (скловолокно, папір, дерев'яний шпон). Просочені матеріали висушують, ріжуть на листки, надають потрібну форму і піддають гарячому пресуванню на гідравлічних пресах при 150-170°C і тиску 70-150·10⁵ Па. Тривалість пресування залежить від товщини шару і, в середньому, становить 3-4 хв/мм. В результаті такої обробки, отримують *текстоліт* (з бавовняно паперової тканини), *склотекстоліт*, *гетинакс* (з паперу), *деревинношаруваті пластики* (з фанерного шпону). Міцність на

розрив отриманих матеріалів досягає 4 т/см^2 , що наближається до міцності сталей.

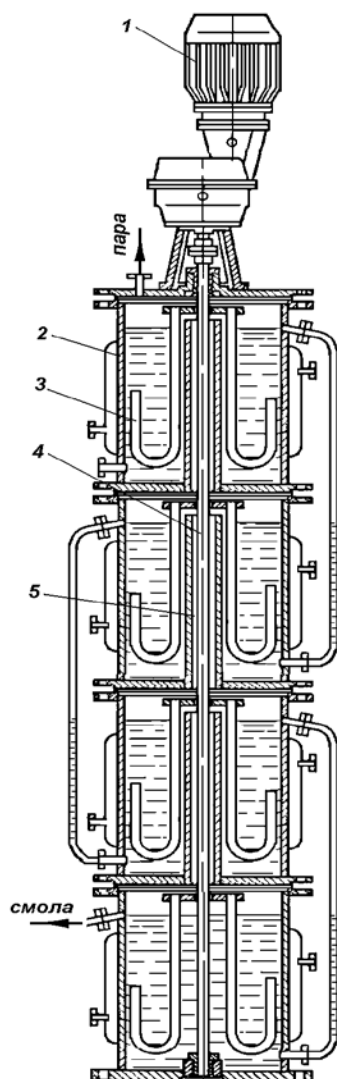


Рис. 92. Реактор для безперервної конденсації: 1 – електродвигун, 2 – секція колони, 3 – мішалка якірного типу, 4 – загальний вал мішалок, 5 – патрубок.

При обробці смолою азбесту, або домішками з графітом чи піском, отримують *фаоліт*, яким, продавлюючи через шнек-машини, формують труби, або на каландрі, отримують листи. Отримані матеріали використовують для виготовлення деталей насосів, ректифікаційних колон, кранів та мішалок. Використовуючи в якості наповнювачів залишки деревини (стружка, ошурки, дріб'язок) отримують *деревинностружкові плити (ДСП)*.

Резольні смоли при нагріванні переходять в неплавкий та нерозчинний стан. В залежності від ступеня нагрівання і проходження реакції, розрізняють три стани: *резол* (або *бакеліт А*) – містить суміш низькомолекулярних сполук, що розчинні в органічних розчинниках; *резитол* (або *бакеліт В*) – утворюється при нагріванні резолу до 100°C , при чому формується розгалужена структура, що важко розчинна в розчинниках, набухаючи в них, при нагріванні переходить в еластичний стан; *резит* (або *бакеліт С*) – утворюється при температурах вищих 150°C і стисненні (в процесі формування виробів), він неплавкий,

нерозчинний в органічних розчинниках внаслідок утворення тривимірної структури.

Проведення процесу поліконденсації в надлишку фенолу (7 : 6), та в присутності кислотного каталізатору, що створює $pH = 1,5-2,2$, призводить до утворення *новолаку* (*новолачної смоли*) лінійної будови, який відноситься до термопластичних полімерів. Розчинення в органічних компонентах отриманого полімеру дозволяє утворити лаки, фарби, клеї, прес-порошки з наповнювачами. В молекулі полімеру міститься 5-10 бензенових кілець, що відповідає молярній масі 500-1000 г/моль.

Новолачні смоли отримують у котлах такої ж будови, що і при виробництві резольних смол, але об'ємом 5-10 м³. Поліконденсація триває 1-2 год, а видалення води здійснюється при температурах до 130°C. Для отримання прес-порошків, новолачну смолу подрібнюють на дробарці і шаровому млині, в якому змішують з подрібненим наповнювачем. Отриману суміш пропускають через вальці або шнек-машину при 90-120°C, при чому смола плавиться і робить суміш однорідною. Суміш застигає і подрібнюється в порошок, який при потребі пресують в таблетки. Вміст смоли в суміші досягає 40-50%. Вироби пресують на гідравлічних пресах, в сталевих хромованих *прес-формах*, що обігріваються паром, який рухається по внутрішніх каналах, або електричним струмом, який нагріває спіралі. Прес-порошок або таблетки завантажують у *матрицю*, в яку опускається *пуансон*. Обидві частини нагріваються до 160-180°C і створюється тиск 200-600·10⁵ Па, при чому смола розплавляється, і набуває форму виробу. Отримана форма виштовхується з матриці. Тривалість пресування визначається з розрахунку 20-60 с/мм на товщину виробу. Міцність на розрив отриманої пластмаси становить 200-300 кг/см².

Поліуретани – гетероланцюгові полімери, які містять уретанові групи – OCONH–. Синтез ґрунтується на основі реакції ізоціанатів з багатоатомними спиртами або поліефірами, які мають кінцеві гідроксильні групи. Спочатку одержують складний поліефір, який обробляють диізоціанатом. Полімери можуть мати лінійну або тривимірну структуру, в залежності від вихідних мономерів. Поліуретани використовують у виробництві м'яких пінопластів, автомобільних та авіаційних шин. Поліуретанові каучуки мають високу зносостійкість, опір на розрив, стійкість дії окисників та масел.

Епоксидні смоли містять у макромолекулах епоксидні групи. Вихідними речовинами для синтезу цих смол є багатоатомні феноли і сполуки, що містять епоксидне кільце (епіхлоргідрин). При взаємодії таких смол з затвердівачами, утворюються просторові полімери. При поліконденсації дифенілолпропану з епіхлоргідрином за температури 60-65°C утворюються низькомолекулярні

полієпоксидні соли, які далі взаємодіють з фенольними гідроксогрупами, і утворюють полімергомологи. Отримані речовини змішують з поліамінами, які зшивають окремі ланцюги за рахунок реакції атомів водню та епоксидної групи. Для цього в реактор з мішалкою та зовнішнім змішувачем, для охолодження або нагріву реакційної суміші, завантажують дифенілолпропан і епіхлоргдрин. Гідроген хлорид, який утворюється в результаті реакції нейтралізують 15%-вим розчином лугу. Процес триває протягом 6 год, після чого, утворену смолу розчиняють в толуені, промивають водою і відправляють в реактор для видалення вологи. Розчин смоли направляють у випарний апарат, в якому при температурі 60-100°C і тиску $0,067-0,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ відганяють толуен, який збирається в конденсаторі під час охолодження. Отриману смолу зливають через штуцер, додають дифенілолпропан і витримують при 170-180°C впродовж 4 год, при цьому утворюється полієпоксидна смола з молекулярною масою до 8 тис. Полімер виливають на охолоджуваний барабан. Смоли використовують для виробництва клею, лаків, пластиків, ізоляторів і т.д.

Кремнійорганічні полімери (полісилоксани) мають основний ланцюг з атомів силіцію та кисню (*силоксановий зв'язок*) і до силіцію приєднані бічні алкільні та арильні групи. Неполлярні бічні групи надають полімеру гідрофобності та високих діелектричних властивостей. Смоли мають рідкий або твердий стан, в залежності від кількості та складу вуглеводневих радикалів. Дослідження властивостей і впровадження у виробництво здійснено у 1936-1939 рр. під керівництвом К.А. Андріанова. Вихідною сировиною для виробництва кремнійорганічних полімерів є алкіл- та арилхлорсилани, які можна отримати прямим синтезом з хлорпохідних, при взаємодії з сплавом силіцію та міді, за температури 300-450°C.



Мідь в сплаві виконує роль каталізатору. Отриману суміш рідин розділяють і, в разі потреби, ректифікують. Дією води легко відбувається гідроліз алкілхлорсиланів, з утворенням алкілсиланолів, силандіолів або силантріолів.



Продукт гідролізу піддають процесу поліконденсації в присутності каталізаторів (сульфатної кислоти або алюміній сульфату), при 200°C протягом 4-8 год, при чому видаляється вода.

Пінопласти – легкі і надлегкі полімерні матеріали з густиною 0,02-0,2 г/см³. Це пористі матеріали, комірки яких заповнені повітрям, азотом або іншими газами.

Їх отримують:

- утворенням піни емульсії, розчину полімеру або мономеру, повітрям або іншим газом, в результаті чого, затвердіває отримана піна;
- утворенням піни в'язко-рідких композицій полімеру газами, що утворюються під час затвердіння полімеру або розкладу газоутворювача;
- утворенням піни полімеру у вискоеластичному стані газом під високим тиском.

Суміш термопластичного полімеру з газоутворювачем (*порофором*) пресують під тиском $100-250 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при температурі $140-160^\circ\text{C}$, при чому порофор розкладається, а гази захоплюються порами полімеру. В якості порофору використовують діазоамінобензен, азодинітрилдізомалянну кислоту, які розкладаються при $105-110^\circ\text{C}$. Використовуючи різні порофори можна поєднувати процес отримання пінопласту та полімеризації мономеру. Так добувають пінопласт з стиролу. Пінопласти, які отримані з термопластичних полімерів, витримують температури до $60-80^\circ\text{C}$, а з термореактивних – 150°C . Їх використовують як теплоізоляційні, звукоізоляційні матеріали, для виготовлення виробів, що контактують з водою і не тонуть.

Переробка пластичних мас відбувається при різній температурі, тиску і часу витримки. Переробка полімерів базується на здатності *ВМС* набувати пластичність або текучість, при нагріванні і стисненні, та зберігати набуту форму при звичайних умовах. Основними способами переробки є пресування, лиття під тиском, формування з листа, штампування та механічна обробка. Полімерний матеріал попередньо переробляють у гранули, таблетки або заготовки.

Пресування здійснюється в металевих прес-формах на гідравлічних пресах, де при нагріванні та тиску, полімер стає пластичним, змінює форму і затвердіває, в результаті охолодження водою. Використовується переважно при обробці термореактивних *ВМС* у вигляді порошку або таблеток. Полімер розміщують в *прес-формі* – матриці, яка обігривається парою або електричним струмом під тиском. Зверху притискається пуансоном, який заповнює весь неробочий простір та надає форму потрібній деталі.

Лиття пресуванням використовується при переробці термореактивних та термопластичних полімерів. Завантажувальна камера (тигель) нагрівається, вона сполучена з матрицею *литтєвим каналом*, в результаті чого, нагрівання та формування *ВМС* здійснюється при різних температурах. Полімер у в'язко-текучому стані повністю заповнює матрицю, в разі потреби, додатково підігривається, витримується деякий час, після чого виймається готовий виріб.

Лиття під тиском відрізняється тим, що завантажувальна камера відокремлена від прес-форми, і розплавлений матеріал, тиском продавлюють через канали у холодну порожнину прес-форми, де відбувається застигання полімеру. Його використовують переважно на ливарних машинах, при переробці термопластичних пластмас. Термореактивні пластмаси переробляють при 140-200°C, а термопластичні при 30-45°C.

Деталі циліндричної форми, труби, стержні виготовляють методом *екструзії* на *екструдерах* (рис. 93). Шнеком, в нагрітому корпусі розплавлений полімер надходить до головки (*мундштук екструдера*), де формується виріб. Форма головки екструдера визначає профіль виробу. Після виходу з екструдера, виріб швидко охолоджується, роздувається, витягується, намотується і відрізається. Температура та режим роботи екструдера визначається індивідуально для кожного полімеру. Так для полівінілхлориду температура становить 140-180°C, полістиролу – 130-140°C.

Штампування використовують для виготовлення виробів з листів. Термопластичні матеріали витягують, формують і охолоджують, а термореактивні – нагрівають із заготовками до пластичного стану, в матриці, і опускають пуансон-форму, та витримують так до повного охолодження і набуття потрібної форми.

Механічній обробці піддаються всі види пластмас та здійснюється на звичайних станках або вручну.

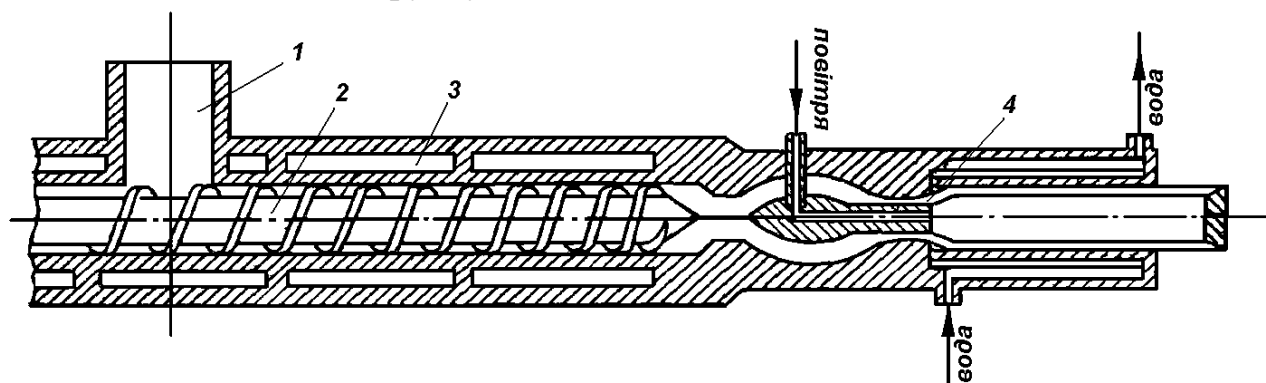


Рис. 93. Схема будови екструдера: 1 – завантажувальний бункер, 2 – шнек, 3 – водяна сорочка, 4 – формувальна головка.

§ 13.4. Виробництво целюлози та її використання

Целюлоза – один з самих головних природних полімерних матеріалів. Більше 80% деревини що хімічно переробляється використовується для виробництва целюлози. Целюлоза (*клітковина*) має волокнисту будову, є головною частиною стінок рослинних клітин. Найбільш чиста целюлоза з вмістом 96-98% міститься в бавовняних волокнах. До складу деревини входять інші речовини, серед яких геміцелюлоза, лігнін, смоли, жири, білкові речовини,

барвники та мінеральні речовини, яких всього 0,3-1,1%. В сухій деревині міститься від 40 до 60% α -целюлози, яка не розчиняється в 17-18%-му розчині луку за кімнатної температури, та становить основу добутої целюлози. Вона має лінійну будову, молекулярна маса становить 50-150 тис., надає міцність і еластичність рослинним організмам.

Геміцелюлоза також відноситься до полісахаридів, що складається з гексоз та пентоз, завжди супроводжує целюлозу, але має менші ланцюги і хімічну стійкість, тому може розчинятись в мінеральних кислотах та лугах в результаті гідролізу полімеру. Гексози, що утворюються внаслідок гідролізу, можуть бродити і утворювати етанол. Вміст геміцелюлози вищий в листяних деревах (30-35%), ніж у хвойних (17-20%), тому технологія обробки кожного виду деревини відрізняється.

Лігнін являє собою суміш ароматичних вуглеводнів, які надають твердість рослинним клітинам. Лігнін є найбільш реакційноздатним і легко розчиняється в гарячих розчинах лугів, окисників та інших речовин. Вміст лігніну становить 17-30% маси деревини. Крім того в порах містяться смоли, камеді, ефірні масла, спирти, карбонові кислоти, дубильні речовини, алкалоїди.

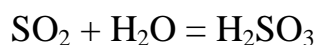
Виробництво целюлози полягає у розчиненні інших речовин, що містяться в деревині, і тим самим здійснюється очищення природної целюлози від домішок. Отримують целюлозу трьома способами: кислотним, лужним та комбінованим, при чому використовують сульфатний, сульфатно-лужний, азотно-лужний та ін. методи.

Деревина проходить стадії підготовки деревини, підготовки варочних розчинів, варіння деревини, обробки отриманої целюлози. Обробка целюлози здійснюється різними способами в залежності від отриманого продукту, та може включати очистку, сортування, зневоднення, пресування, розрізання, облагородження, відбілювання.

Для отримання якісної целюлози, переважно використовують деревину малосмолистих порід – ялини, буку, пихти. У разі використання смолистих порід, використовують більше лужні методи. Попередньо деревину сортують, витримують певний час та розрізають на відрізки 0,075-3,2 м, які мають назву баланс (*балансована деревина*). Отриманий баланс подрібнюють на *рубильних* (подрібнюючих) машинах на скалки, довжиною 15-30 мм та товщиною до 3 мм, і відправляють на варіння.

Сульфатний метод потребує пічні гази, що містять сульфур (IV) оксид. Для отримання газу здійснюється випалювання колчеданів і сірки та очистка пічних газів від сполук арсену, селену, сульфур (VI) оксиду та пилу. Особливу увагу приділяють концентрації селену, який окиснює сульфід-аніони в сульфати, тому в колчедані вміст селену не повинен перевищувати 0,012%, а в

сірці – 0,03%. Очищений газ з температурою 30-35°C пропускають через *башти*, що заповнені вапняком та зрошуються водою. В результаті утворюється суміш кальцій гідрогенсульфіту, сульфитної кислоти (3-6% в перерахунок на SO₂) та сульфур (IV) оксиду (2%).



Також можуть використовуватись башти, що містять вапняне молоко, магній, натрій або амоній карбонат.



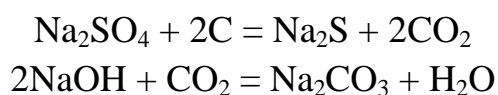
Отриману варильну кислоту, з надлишком сульфур діоксиду, відправляють на варіння целюлози. Процес варіння відбувається в сталених *котлах* об'ємом від 340 м³, висотою 12-16 м і діаметром циліндру 5,0-6,5 м, що всередині футеруються кислотостійким бетоном та керамічними плитами. Товщина футерування досягає 170-180 мм. Також розпочато використання котлів виготовлених з біметалу, які містять шар вуглецевої сталі, до якої гарячим прокатуванням приєднують тонкий шар кислотостійкої сталі. Робота котла здійснюється періодично протягом 6-12 год. Він наповнюється скалками дерева, варильною кислотою, суміш вариться, та випускається *луг*, газоподібні речовини та целюлоза. Варильну кислоту подають знизу та заповнюють котел нею на 60-70%, в результаті чого скалки просочуються кислотою, видаляється повітря. В котел подається гостра пара через нижній штуцер, з температурою 105-110°C, яку поступово підвищують до 135-150°C та доводять тиск до 5-7·10⁵Па. В процесі варіння відбувається розчинення лігніну, геміцелюлози та інших домішок в деревині. Вже при 70°C лігнін реагує з кислотою, утворюючи лігносульфонієву кислоту та кальцієві, натрієві, магнієві або амонієві солі цієї кислоти, які є водорозчинними. Аналогічно веде себе геміцелюлоза, але за вищих температур. Як наслідок в *лугу* збільшується вміст цукрів. Процес розчинення є гетерогенною окисно-відновною реакцією, в результаті якої лігнін відновлюється, а сульфур окиснюється до сульфатів. Швидкість реакції прямопропорційна концентрації надлишкового сульфур діоксиду у варильному розчині, та має температурний коефіцієнт (γ) 2. Умови проведення варки залежить від якості вихідної сировини, швидкості збільшення температури та складу варильної кислоти. При швидкому нагріванні до вищих температур, відбувається прискорення варіння, але погіршення якості целюлози. Для рівномірного нагрівання сировини використовують примусову циркуляцію кислоти. В процесі варіння, декілька разів здійснюється випуск газів, які очищають, уловлюють SO₂, який знову повертають у виробництво. По закінченні варіння випускають газ, знижують тиск до 2-4·10⁵Па і вміст котла

вивантажують за 8-12 хвилин в *сцежу*, іноді для цього використовують вимивання водою.

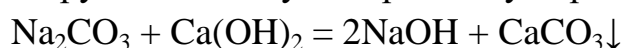
Вміст лігніну в отриманій целюлозі після варки визначає її якість. При концентрації лігніну менше 2% целюлоза вважається *м'якою*, а при більше 3% – *жорсткою* целюлозою.

Целюлозу промивають і розводять водою до концентрації 1,0-1,2% та перекачують в цех для очистки від сучків на *фільтрах-сучкоуловлювачах*. Потім розчин проходить через *відстійник-пісочницю* та *сита* сортування, внаслідок чого він очищується від сучків, непроварених скалок та мінеральних домішок. Целюлоза, що використовується для хімічної обробки та виробництва паперу, піддається відбілюванню та облагороджуванню. Відбілювання здійснюють хлором, хлорною водою, кальцій, натрій гіпохлоритами або хлоратами, а також гідроген пероксидом. Облагороджування здійснюється при 20°C 12%-вим розчином натрій гідроксиду, або під час кип'ятіння в 1%-вому розчині лугу. Під час цих процесів відбувається додаткове видалення домішок і підвищення вмісту α -целюлози до 92-97% та збільшення однорідності маси. Отриману целюлозу ретельно відмивають водою від домішок хлору і кислих продуктів, зневоднюють до вологості 6-12%, формують полотно та розрізають на потрібні за розміром листки. Використання для варіння сполук амонію, натрію та магнію дозволяє збільшити потужність на 10-15% та збільшити вихід целюлози та одночасно покращити її фізико-механічні властивості.

Сульфатний метод передбачає використання лужного розчину натрій гідроксиду з натрій сульфідом, при чому сировина, що може використовуватись для варіння набагато розширюється. В процесі варіння, лігнін, геміцелюлоза та інші домішки переходять в розчин з утворенням *чорного лугу*, який легко відділяється при зливанні з реактору. Розчин чорного лугу упарюють до вологості 35%, додають натрій сульфат та прожарюють в печах. В результаті відновлюється втрати лугу, органічна частина згорає, а сульфат відновлюється карбоном до сульфїду.



В печі утворюється плав, що містить Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 , який розчиняють у воді та отримують *зелений луг*. Його кип'ятять з гашеним вапном (*каустифікують*), фільтрують та знову повертають у виробництво.



При цьому методі відбувається майже повна регенерація лугу та повернення його у виробництво, тому зводиться до мінімуму шкідливий вплив на екологію водойм. Подальша обробка целюлози аналогічна сульфїтному способу.

До лужних способів відносять натронний, при якому втрати лугу відновлюються додаванням натрій гідроксиду або кальцинованої соди.

Досить поширена є *безперервна переробка* деревини. Для цього способу використовується апарати у вигляді котла або труб, в які неперервно завантажуються сировина, з потужністю 300-400 т целюлози за добу. Використовуються апарати з тривалістю обробки до 4 год та до 1 год (*швидкісна варка*). В кожні трубі, яких може бути від двох до восьми, довжиною 6-10 м і діаметром 0,3-1,2 м, обертається шнек, який подає сировину до виходу. Варильний розчин і пар подаються через сопла верхніх частин перших варильних труб під тиском $12 \cdot 10^5 \text{ Па}$ з температурою 170-190°C. Біля 65% цукрів, переважно гексозанів, що знаходиться в розчині лугів після нейтралізації, використовується для виробництва етанолу біохімічним способом.

Для отримання паперу отримане волокно подрібнюють, змішують за рецептурою з іншими компонентами у воді, та виливають на стрічку *паперової віддільної машини*, яка безперервно рухається. Вода фільтрується через сітку, а волокна переплітаються в усіх напрямках, утворюючи паперову стрічку, яка віджимається від води та висушується.

Крім целюлози виробництво дозволяє отримати ряд цінних продуктів: з газів отримують сульфатне масло, сульфатне мило, скипидар; з продуктів геміцелюлоз – етанол, кормові дріжджі; з лігніну – дубильні екстракти, ванілін.

З целюлози отримують нітроцелюлозу, ацетилцелюлозу, ацетобутиратцелюлозу, етроли, етилцелюлозу. *Нітроцелюлозу* отримують обробкою целюлози сумішню сульфатної та нітратної кислот, а продукт, що містить до 12% нітрогену (*колоксилін*) використовувався для виробництва кіно- та фотоплівок. Продукт з 12,5-13,0% нітрогену (*піроксилін*) використовують для отримання порохів. *Ацетилцелюлозу* добувають в результаті обробки целюлози оцтовим ангідридом в середовищі бензену або метилхлориду, з хлоридною кислотою, в якості каталізатору. Використовують ацетилцелюлозу для виробництва пластмас, ацетатного шовку, лаків, негорючих плівок. *Ацетобутиратцелюлози* добувають естерифікацією оцтовим та масляним ангідридом. Він є волокнистим або шматковим матеріалом, що розчинний в ацетоні та інших органічних розчинниках, та використовується для виготовлення плівок і етролів. Етроли містять ефіри целюлози, наповнювачі, стабілізатори, барвники, мастильні речовини. *Етилцелюлоза* – продукт етерифікації лужної целюлози хлоретаном при 100-140°C, в суміші бензену, метанолу, толуену і етанолу. Вона стійка до кислот і лугів різної температури, пластична, морозостійка речовина, тому використовується для виготовлення хімічно- та морозостійких лаків, пакувальних матеріалів. Для отримання

пластмас з ефірів целюлози їх змішують з пластифікаторами, наповнювачами, барвниками, стабілізаторами та формують виріб.

Найчастіше використовують: *целулоїд* (розчин нітроцелюлози в камфорі та додаванням інших домішок) – для склування приладів, канцелярських виробів, іграшок; *целлон* (суміш з ацетилцелюлозою) – для ізоляційних корпусів, склування приладів, облицювання автомобілів, вентиляційних решіток поїздів, декоративних виробів та ін.

Контрольні питання та завдання

1. Який зв'язок між просторовою будовою полімеру та його фізичними властивостями?
2. Чим відрізняється процес полімеризації та поліконденсації? Розкрийте механізми цих реакцій.
3. Чим відрізняється будова і термічні властивості резольної та новолачної смоли?
4. Як формується виріб з пластмаси? Які компоненти входять до її складу?

Розв'яжіть задачі:

1. Який об'єм етилену при н.у. потрібно для добування 50 кг поліетилену полімеризацією. Вихід полімеру 92%
2. Для синтезу фенол формальдегідної смоли беруть на 1 моль фенолу 1 моль формальдегіду та 0,13 моль NH_3 . Скільки 32% -ного розчину формаліну та 25% -ного NH_3 потрібно на добування 1 кг фенол формальдегідної смоли.
3. Скільки ацетилену та гідроген хлориду (н.у.) необхідно для отримання 1 т полівінілхлориду, якщо вихід полімеру становить 96% від теоретичного.
4. При утворенні новолаку виділяється 0,6 кг води з розрахунку на 1 кг прореагованого фенолу. Визначте масу води, якщо для отримання новолаку використано 200 кг формаліну, а мольне співвідношення фенолу та формальдегіду 7 : 6. Масова частка формальдегіду в формаліні 0,37.
5. Розрахуйте маси компонентів, що необхідні для отримання 31 т кабельного пластика, якщо для його виробництва використовують наступні речовини (в масових частинах): полівінілхлориду 100, діоктилфталату (пластифікатор) 45, середнього плумбум стеарату (стабілізатор) 8, каоліну (наповнювач) 2. Втрати при виробництві пластику 3%.

Розділ 14. Хімічні волокна

Волокна – тіла, довжина яких в багато разів перевищує розміри їх поперечного перерізу. В залежності від походження волокна поділяють на *природні* (натуральні шовки, льон, бавовна, вовна) та *хімічні*. В залежності від природи вихідного полімеру хімічні волокна бувають *штучні* та *синтетичні*. Штучні волокна виробляють з природних полімерів (целюлози, білків), що підлягають попередній обробці. Синтетичні волокна виготовляють із синтезованих полімерів.

Промисловість виготовляє *комплексні нитки*, які утворюються в результаті скручування або склеювання тонких одиничних волокон: *штапельне волокно* – відносно короткі відрізки волокон по 35-150 мм; *філалитні нитки* – складаються з пучка паралельно розташованих тонких елементарних волокон (3-100, а в автомобільних покришках – до 2000 шт) великої довжини; та *моноволокно* – одиничне волокно великої довжини. Штапельне волокно попередньо переробляють в пряжу. За призначенням комплексні нитки поділяють на текстильні та технічні. *Текстильні волокна* – тонкі кручені нитки, які використовують для загального споживання. *Технічні волокна* – відносно товсті нитки підвищеної міцності і кручення, які використовують для виготовлення шин і гумових технічних виробів.

Виробництво волокон включає 4 стадії: отримання вихідного полімеру, виготовлення прядильного розчину; формування волокна; обробка волокна. Для формування волокна використовують в'язкі концентровані розчини або розплави – *прядильні*. Змінюючи умови формування волокна можна в широких межах змінювати структуру і властивості волокна.

Вихідні полімери отримують шляхом очистки та обробки природних полімерних матеріалів, або синтезу відповідних полімерних смол з мономерів. До полімерів, що можуть використовуватись для формування волокна ставляться наступні вимоги: лінійна будова, яка дозволяє плавити, розчиняти та орієнтувати молекули вздовж осі волокна; невелика молекулярна маса (15-100 тис.), що дозволяє формувати та отримувати міцне волокно; чистота та однорідність полімеру.

Приготування прядильного розчину відбувається при розчиненні полімеру в різних розчинниках, при чому утворюється в'язкий концентрований розчин, що містять 7-25% високомолекулярних сполук. Синтетичні смоли, крім розчинення, можуть просто розплавляти з утворенням в'язкого *плаву полімеру*. Прядильні розчини ретельно очищуються шляхом фільтрування (часто декілька разів), та позбавляються пухирців розчинених газів (переважно повітря).

Формування волокна з розчину здійснюють мокрим і сухим способами. При *мокрому* – волокна утворюються (застигають) під час взаємодії цівок прядильного розчину, з речовинами, що входять до складу *осаджувальної ванни*. При *сухому* – волокна утворюються внаслідок випаровування при нагріванні органічних розчинників із цівок. Формування волокна з розплаву полягає у застиганні полімеру у вигляді тонких ниток з цівок при охолодженні розплаву. *Цівка* – тонкий струмінь розчину або розплаву полімеру, що виходить з отвору філь'єри. Нитка хімічного волокна утворюється з цівки розчиненого або розплавленого полімеру, що витікає з отвору філь'єри. *Філь'єра* – невеликий циліндр (ковпачок) в дні якого є отвори для утворення тонких цівок прядильного розчину або розплаву. Процес формування волокна залежить від кількості, діаметру та форми отворів філь'єри.

У фільєрі буває 24-120 отворів, для виробництва текстильного волокна, 300-2000 отворів, для нитки при формуванні сухим способом, або 3-15 тис. отворів, при формуванні мокрим способом. Діаметр отворів становить до 0,06 мм при формуванні з розчинів та 0,25-0,5 мм – з розплавів. Отвори філь'єри крім круглої форми можуть бути зірчастими, трикутними та ін., що дозволяє підвищити міцність, зцеплюваність волокон. На прядильній машині встановлюється 60-200 філь'єр, кожна з яких має свій прядильний носик та пристрій для приймання волокна. Волокно формується під натягом, за допомогою спеціальних пристроїв. Під час витягування відбувається орієнтація макромолекул вздовж осі волокна замість хаотичного розташування, що підвищує міцність волокна та його довжину. Формування волокна закінчується затвердінням елементарних волокон, при якому зберігається орієнтація макромолекул.

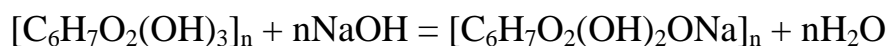
Після формування, волокно обробляють, очищають, відбілюють, якщо потрібно підфарбовують, промаслюють, сушать, підкручують і перемотують на бобіни або шпулі. Якість волокна оцінюється рівномірністю товщини нитки, міцністю на розрив (кг/мм^2), подовженням на розрив (у %), відсутністю зовнішніх дефектів.

§ 14.1. Штучні волокна

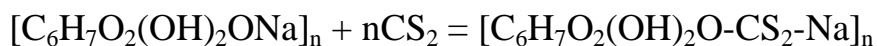
Сировиною для виробництва *штучного волокна* слугує природні полімерні матеріали, в основному це є целюлоза.

В якості сировини для виробництва *віскозного волокна* використовують деревину та целюлозу (88-94% α -целюлози). Целюлозу з вологістю 5-6% піддають *мерсеризації* 16-20%-вим розчином натрій гідроксиду у *мерсеризаційних ваннах-пресах*, при цьому α -целюлоза набухає і утворює *алкілцелюлозу*. Процес триває 15-30 хв за температури 20-50°C, при чому

целюлоза додатково очищується від домішок та стає більш реакційно здатною.



Алкілцелюлозау віджимають від залишку натрій гідроксиду на *гідралічних пресах* і подрібнюють. Далі *переддозрівання* відбувається при 20-22°C протягом 24-50 год, для додаткової окислювальної деструкції і зменшення молекулярної маси алкілцелюлози, що дозволяє регулювати густину прядильного розчину. Отриману суміш обробляють сірковуглецем з утворенням *ксантогенату целюлози*, який розчинний в лугах і у воді:

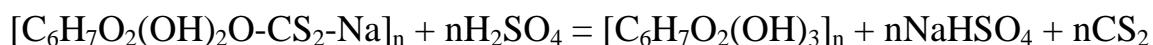


Ксантогенація здійснюється 1,5-2,5 год при температурі 22-30°C в *ксантозмішувачах*, куди під вакуумом подають сірковуглець в кількості 33-38% від маси целюлози і розчин лугу, безперервно перемішуючи і охолоджуючи розчин.

Розчин ксантогенату в лузі перекачують у *віскозний погріб* для визрівання *віскози*. Ксантогенат целюлози – це сипка речовина оранжевого кольору, що розчинна в 4-7%-вому розчині лугу, з утворенням прядильного розчину – *віскози* (8-10% целюлози і 6-7% лугу). Процес *визрівання* – це часткове омилення ксантогенату водою, що призводить до збільшення вмісту целюлози та зменшення ступеня естерифікації. Розчин *віскози* 2-3 рази фільтрують та витримують 24-60 год при 14-17°C.

Зараз добувають віскозу в одному апараті. Целюлозу обробляють 18-20%-вим розчином лугу при 60-70°C, алкілцелюлозу охолоджують до 25-28°C, ксантогенують і розчиняють ксантогенат. Весь процес (мерсеризації, переддозрівання, ксантогенації та розчинення) триває 6-8 год. Віскозний апарат має об'єм 22 м³ (довжиною 7,5 м і висотою 4 м), виготовлений зі сталі та оснащений водяною сорочкою для охолодження. Всередині розташовані дві Z-подібні мішалки, що обертаються з швидкістю 900-1000 об/хв.

Отриманий розчин віскози відправляють на формування волокна. Насосом по трубопроводі розчин *віскози* проходить через фільтри по скляній трубці до *філь'єри*, через яку тонкими цівками продавлюється в *осаджувальну ванну* (рис. 94). Розчин ванни з температурою 45-48°C містить 10-12%-ву (120-150 г/л) H₂SO₄, 20-24%-вий (250-300 г/л) розчин Na₂SO₄, 1,5-2,0%-вий (14-20 г/л) ZnSO₄, іноді додають амоній сульфат, магній сульфат, які прискорюють коагуляцію. Для інгібування розкладання ксантогенату целюлози, в розчин додають 8-10 г/л формаліну.



Волокна целюлози з швидкістю 40-140 м/хв утворюють нитку, яка витягується на двох дисках, один з яких обертається швидше іншого. Волокно витягується при цьому на 25-30% і стає міцнішим на 30-35%. Воно міцнішає ще

на 40-45%, якщо при температурі 80-85°C протягується через *пластифікаційну ванну*, що містить розчин H_2SO_4 концентрацією 6-8 г/л.

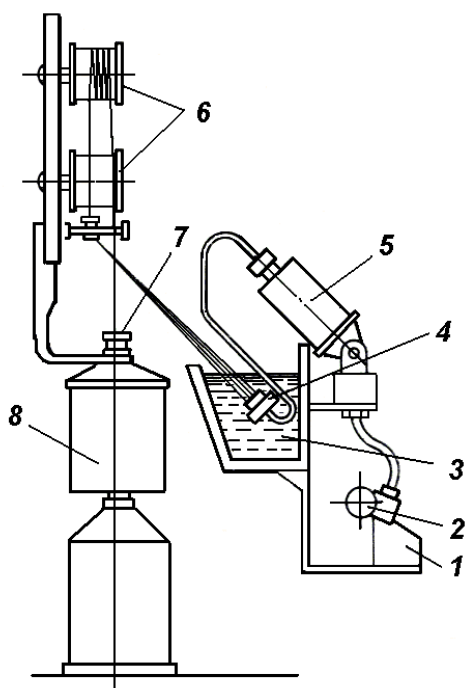
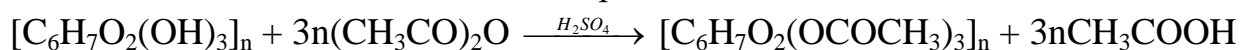


Рис. 94. Схема формування волокна мокрим способом з прядильного розчину: 1 – насос, 2 – трубопровід, 3 – осаджувальна ванна, 4 – фільтр, 5 – фільтр, 6 – прядильні диски, 7 – вхідний конус, 8 – центрифуга.

На прядильних машинах розташовується 80-200 фільт'єр. Отримана нитка надходить до приймального пристрою та намотується на бобіну (*бобінний спосіб*), або центрифугується через лійку та диск, що обертається зі швидкістю 6-10 тис об/хв, і намотується на бобіну (*центрифугальний спосіб*). При бобінному способі волокно додатково піддається процесу кручення. Волокно промивається м'якою водою, для видалення залишків солей та кислот, обробляється розчином лугу для видалення сірки (*десульфуризація*), слабким розчином кислоти для видалення важкорозчинних солей, відбілюється. Після чого волокно замаслюється для надання еластичності і м'якості, сушиться та перемотується, сортується, відправляється споживачу.

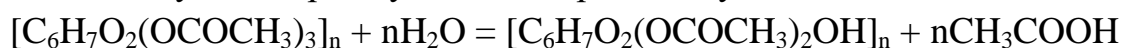
Віскозне волокно стійке до органічних розчинників, має досить високі механічні (міцність на розрив 20-54 кг/мм²) та термостійкі (до 120°C) властивості, але не стійке до дії лугів та води. Використовується для виробництва шовку, штапеля, корду, каракуля та ін.

Ацетатне волокно – це оцтовий ефір целюлози, що утворюється при ацетилюванні целюлози оцтовим ангідридом.



Бавовняну целюлозу у вигляді пуху піддіають обробці 98%-вою оцтовою кислотою в апараті при 34-35°C протягом 8-10 год. Продукт – *триацетат целюлози*, що погано сполучається з пластифікаторами, погано розчиняється в органічних розчинниках і використовується для волокон і кіноплівки, він називається *первинний ацетат*. Для підвищення розчинності первинний ацетат частково омилують в *діацетат* (*вторинний ацетат*). При цьому оцтову

кислоту розводять водою до 90-95%, і суміш перемішують протягом 10 год при 30-35°C. За цих умов гідролізує 15-20% триацетату.



Осаджують вторинний ацетат додаваючи воду або 10%-вий розчин оцтової кислоти, в результаті чого утворюється 35-40%-ва оцтова кислота, яку регенерують. Осаджений діацетат відмивають, віджимають на центрифугі і сушать. Вторинний ацетат розчинний в суміші ацетону і етанолу (85 : 15) або ацетону і води (95 : 5) при 45-50°C. Розчинення вторинного ацетату здійснюють у вертикальних апаратах оснащених мішалками. Волокно формується сухим або мокрим способом. При сухому – нагрітий до 60-70°C прядильний розчин продавлюють через філь'єру в шахту висотою 5-6 м, крізь яку знизу продувають повітря з температурою 60-86°C. Розчинник при цьому випаровується, а затвердівшє волокно змащується виходячи з шахти та намотується на бобіну (рис. 95). Пари ацетону і спирту уловлюються активованим вугіллям. При мокрому способі використовують ванну з метанолу та домішками солей ацетатної кислоти температурою 20-30°C.

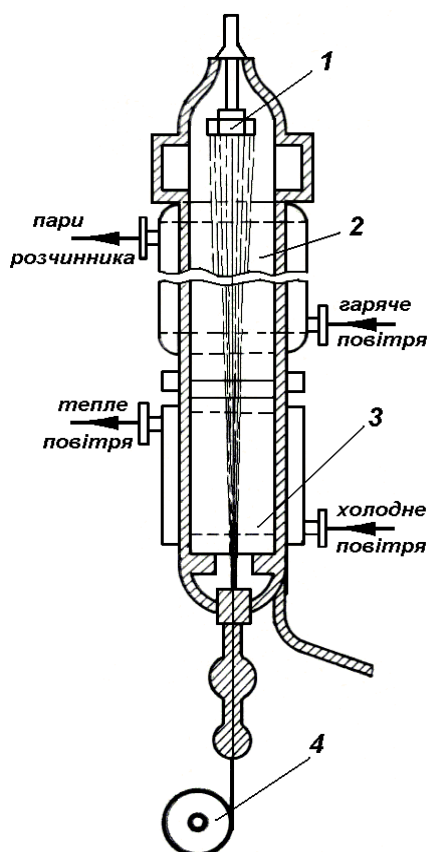


Рис. 95. Схема формування волокна сухим способом з прядильного розчину: 1 – філь'єра, 2 – шахта, 3 – камера затвердіння, 4 – бобіна.

Ацетатне волокно має більшу еластичність, стійкість до вологи, електроізоляційні властивості, тому його використовують для заміни шерсті, виготовлення тканин, трикотажних виробів, сигаретних фільтрів та ін.

Мідно-амоніачне волокно також виготовляють з використанням целюлози. Процес подібний до виробництва віскозного волокна, але целюлоза

обробляється амоніачним розчином купрум (II) гідроксиду, при чому утворюється темно-синій прядильний розчин. Формується волокно мокрим способом в осаджувальній ванні з сульфатною кислотою.

§ 14.2. Синтетичні волокна

Для формування *синтетичного волокна* використовуються ті ж самі методи, але додатково відбувається процес *терморелаксації*, при якому волокно витягується на 400-2000%.

Поліамідні волокна виготовляються з синтетичних високомолекулярних поліамідів:



Поліамідні волокна становлять близько 65% від загальної кількості виготовлених синтетичних волокон. Термостійке поліамідне волокно добувають з термостійких полімерів, температура плавлення яких понад 300°C. Найбільш поширені є *капрон* і *найлон-6-6 (анід)*, яких виробляють близько 95% загальної кількості поліамідних волокон. Капрон і анід плавляться не розкладаючись, вони розчинні у фенолі, крезолі, 4-5 н розчинах мінеральних кислот та в мурашиній кислоті. Для отримання волокна полімери повинні мати молекулярну масу 15-20 тис., а для кордної нитки 25-28 тис.

Капрон синтезують з лактаму – ϵ -амінокапронової кислоти (*капролактаму*). Розплавлений капролактаму змішується з 0,5-1,0% активатору (оцтовою кислотою) та 5-10% води. Після фільтрування капролактаму полімеризується протягом 10-11 год в сталених автоклавах при 250°C та $15 \cdot 10^5$ Па в атмосфері азоту. В процесі полімеризації з лактаму утворюється амінокапронова кислота під впливом води, а потім кислота поліконденсується з утворенням капрону. Смола з автоклаву витискується азотом під тиском $3-4 \cdot 10^5$ Па. Полімер застигає у жолобі з водою при температурі 10-12°C. Він подрібнюється та промивається водою для видалення низькомолекулярних сполук, сушиться протягом 48-60 год при 80-90°C.

Капронову нитку отримують з смоли капрон формуванням з розплаву (рис. 96). Подрібнений полімер (*дрібняк*) розміром 7-10 мм завантажують в прядильну машину висотою 8-9 м на 2-3 дні. Герметично закривають, продувають азот або водяну пару для видалення кисню з бункеру, об'єм якого 300 л. Дрібняк плавлять на плавильній решітці за 260-270°C і, після фільтрування через кварцовий пісок, під тиском $30-60 \cdot 10^5$ Па подають до філь'єри. Філь'єра є хромово-нікелева сталена пластина товщиною 5-6 мм, з отворами діаметром 0,25 мм. Формують волокно з швидкістю до 1500 м/хв, охолоджуючи розплав полімеру холодним повітрям. Для отримання нитки важливою є вологість, температура та кількість повітря, що подається в шахту.

Щоб підвищити вологість капронової нитки її пропускають над двома дисками, що обертаються у ваннах з водною емульсією замаслювача. Сформовані нитки промивають гарячою водою для видалення мономерів, що утворюються в результаті деполімеризації. Далі поліамідні волокна обов'язково скручують і витягують при кімнатній температурі до 3-5 кратного витягування, при цьому міцність зростає в 4-7 разів.

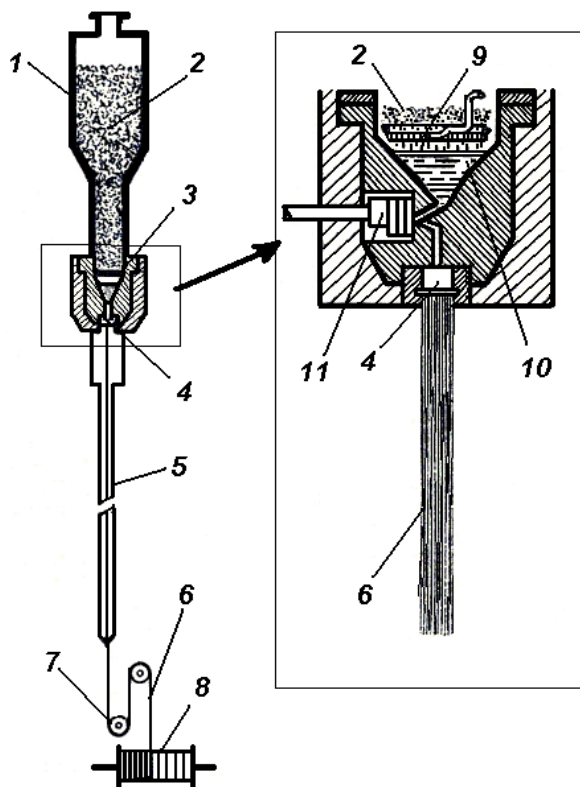


Рис. 96. Схема формування синтетичного волокна з розплаву полімеру: 1 - бункер полімеру, 2 - гранульований полімер, 3 - плавильна головка, 4 - фільтр, 5 - шахта, 6 - нитка, 7 - натяжні вали, 8 - бобіна, 9 - плавильна решітка, 10 - розплав полімеру, 11 - насос.

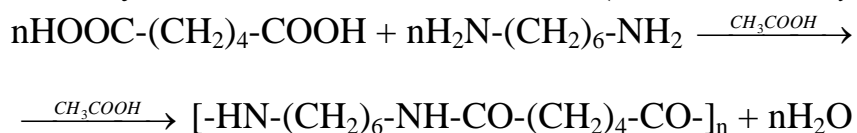
Останнім часом використовується безперервна полімеризація під атмосферним тиском протягом 18-24 год. У вертикальну трубу, що обігривається сорочкою, подається в'язка реакційна суміш, яка надходить у камеру що працює під вакуумом. Полімер видавлюється у вигляді стрічки та направляється на формування волокна.

Волокно з капрону є еластичним, прозорим, стійким до стирання та мікроорганізмів. Текстильну нитку використовують для виготовлення панчішних виробів, білизни, тканин. Штапельне волокно в суміші з іншими волокнами (бавовною, вовною, віскозними) використовують для отримання хімічностійких тканин, строп, рибацьких сіток, електроізоляційних матеріалів.

Найлон-6-6 (анід) отримують з смоли найлон, яку добувають реакцією поліконденсації адипінової кислоти та гексаметендіаміну при 280°C протягом 8-10 год в присутності оцтової кислоти. Ступінь полімеризації полімеру повинен становити 100-130, а воду яка утворюється необхідно повністю видалити з реакційного середовища.

Також до поліамідних волокон відноситься *енант (найлон-7)*, який добувають поліконденсацією з ω -аміноенантової кислоти ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-COOH}$),

найлон-12 – з лактаму і амінододеканової кислоти (додекалактаму):



Сировиною для виробництва енанту є ω -аміноенантова кислота, яку отримують синтетично з етену методом теломеризації, що розроблений академіком А.Н. Несміяновим з співробітниками. *Теломеризація* – ланцюговий радикальний механізм полімеризації, в результаті приєднання насиченої сполуки (CCl_4) до мономеру в присутності ініціатору. Процес теломеризації етену проводять безперервно в трубчатому реакторі при $90-100^\circ\text{C}$ і тиску $12-15 \cdot 10^5 \text{Па}$ при співвідношенні $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CCl}_4 = 2 : 3,5$. Ініціатором є азодинітрилдізомаєляної кислоти, а час полімеризації 30-40 хв, при чому отримують рідину, що містить 35-40% тетрахлоралканів. Їх розділяють перегонкою під вакуумом. Тетрахлоренант $\text{CCl}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ при нагріванні з сульфатною кислотою піддають гідролізу з утворенням ω -хлоренантової кислоти $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$. Її нагрівають з розчином амоніаку до утворення ω -аміноенантової кислоти ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$), яку відділяють іонобмінними смолами. Кислоту упарюють до твердого кристалічного стану. Вона має температуру плавлення 195°C . В присутності азоту відбувається полімеризація концентрованого розчину кислоти в автоклавах, під тиском $13-15 \cdot 10^5 \text{Па}$. Пари води випускають з автоклаву та витримують суміш при постійній температурі ще декілька годин, знизивши тиск до атмосферного. Розплавлену масу полімеру виштовхують через вузькі щілини у воду, де полімер затвердіває. Вузькі стрічки полімеру подрібнюють на крихту. Крихта енанту має не більше 1% домішок та не містить мономеру.

Поліамідні волокна дуже подібні за властивостями, але мають різні температури плавлення: капрон – 215°C , енант – 225°C , анід – $245-250^\circ\text{C}$.

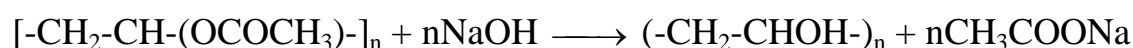
Поліефірне волокно – лавсан (терилен) почали виготовляти в СРСР у 1960 р. Сировиною для виробництва лавсану є етиленгліколь та диметилевий ефір терефталевої кислоти, які розплавляють, та при 150°C завантажують в автоклав. Спочатку в присутності одного з каталізаторів, кобальт, цинк ацетату, цинк борату, стибій (III) оксиду, плюмбум (II) оксиду або ферум бензоату, утворюється ефір терефталевої кислоти з етиленгліколем. Він, при $260-280^\circ\text{C}$ під вакуумом 130Па , поліконденсує в полімер протягом кількох годин. Побічним продуктом поліконденсації є етиленгліколь, який відганяють та повертають у виробництво. Полімер з молекулярною масою 20-30 тис. плавлять при температурі 260°C . Розплав подають *екструдерами* (шнеками) до прядильних насосів, та піддають формуванню волокна на таких же машинах, що і при формуванні поліамідного волокна. Витягують волокна при вищих

температурах на верхньому диску (80-90°C), а потім, після охолодження над металевою пластиною, яка обігривається електричним струмом. Після кручення, волокно піддається термофіксації при 105-125°C протягом 20-40 хв в середовищі водяної пари або повітря. Отримане поліефірне волокно не горить, стійке до бактерій, еластичне, міцне (міцність на розрив становить 55-65 кг/мм²), пружне, негігроскопічне, стійке до стирання, високих температур, світла, кислот, окисників. Лавсан, який може містити домішки інших волокон, використовується для виготовлення кордних та костюмних тканин, верхнього трикотажу, парусів, транспортувальних стрічок, пожежних рукавів, електроізоляційного матеріалу, штучного хутра.

Серед карбланцюгових волокон найпоширенішими є волокна з *акрилонітрилу* (орлон, акрилан, нітрон). Полімер добувають з акрилонітрилу (CH₂=CH-CN), або сополімеризацією з іншими вінільними сполуками у водному розчині в присутності окисників (натрій гідросульфату Na₂S₂O₄ і калій пероксодисульфату K₂S₂O₈). Молекулярна маса полімеру для добування волокна, з якого виготовляють прядильний розчин, становить 40-60 тис. Процеси підготовки та формування волокна аналогічні іншим виробництвам волокон з прядильних розчинів. В якості розчинника використовують ДМФА, що містить до 1% води. При розчиненні в ньому, порошок поліакрилонітрилу спочатку набухає та частково розчиняється, з утворенням 15-16%-вого розчину. Отриманий розчин направляють в *дорозчинник*, в якому у при 80-90°C, протягом 2-5 год, утворюється прядильний розчин. В апаратах безперервної дії процес відбувається протягом 10-30 хв в *шнеках*. Формується волокно сухим або мокрим способом. При мокрому способі використовуються осаджувальні ванни з 40-60%-вим розчином диметилформаміду, або суміші багатоатомних спиртів з ДМФА, при 10°C. Волокно витягують в 6-10 разів в гарячому 25%-вому розчині ДМФА. Далі промивають, замаслюють, сушать, піддають термообробці та гофруванню.

Поліакрилонітрильне волокно має високу світлостійкість, теплоізоляційні властивості, але недоліками є горючість, крихкість, мала хімічна стійкість та легка електризація.

Волокно *вінол* отримують з полівінілового спирту, який добувають омиленням полівініацетату в метанольному розчині, який містить натрій гідроксид:



Полівініловий спирт відділяють, висушують та розчиняють у воді. Формують волокно мокрим способом в осаджувальній ванні з натрій сульфатом, в якому полімер не розчиняється. Волокно частково промивають від солей, витягують в 4-6 разів при 160-180°C та нагрівають до 220°C, після чого

волокно стає нерозчинним в холодній воді. Обробивши розчином формальдегіду в присутності сульфатної кислоти, відбувається зшивання лінійних макромолекул в сітчасту структуру. Волокно стає нерозчинним навіть у гарячій воді, але може поглинати вологу подібно до бавовни.

Контрольні питання та завдання

1. Що таке волокно, які властивості його відрізняють від інших полімерів?
2. Які процеси повинні відбуватись в осаджувальній ванні?
3. Які процеси включає отримання хімічного волокна? Для чого здійснюється витягування волокна?
4. В чому полягають особливості виробництва синтетичних волокон?

Розв'яжіть задачі:

1. В якості регулятора молекулярної маси полікапроаміду використовують оцтову кислоту. Розрахуйте витрати технічної (99%-вої) кислоти на 1 кг полікапроаміду, якщо в реакцію вступає 65% її масової частки, а на 1 моль полімеру витрачається 1 моль кислоти. Молекулярна маса полікапроаміду 22000.
2. При непереривній мерсеризації целюлози в бак-мерсеризатор об'ємом 22 м³ поступає пульпа, яка містить 0,05 масової частки целюлози. Розрахуйте добове виробництво баку по целюлозі, якщо коефіцієнт його заповнення 0,8, тривалість мерсеризації 50 хв., густина пульпи 1100 кг/м³.
3. Розрахуйте число автоклавів полімеризації капролактаму, потужністю 3000 кг/добу кожний, для цеху, що випускає 8000 кг текстильної капронової нитки на добу. Норма витрат полімеру на 1 кг волокна складає 1,11 кг.
4. Визначте коефіцієнт використання капролактаму при виробництві текстильної капронової нитки, якщо за добу випускається 7000 кг нитки, яка містить 4% вологи і 6% замаслюється (по масі). Втрати виробництва становлять 17%.
5. Скільки потрібно гексаметилендіаміну (NH₂(CH₂)₆NH₂) та адипінової кислоти (HOOC(CH₂)₄COOH) для отримання 1 т полі конденсату, якщо виробничі втрати дорівнюють 4 %? Вкажіть ступінь поліконденсації.

Розділ 15. Каучуки та гума

§ 15.1. Властивості природного та синтетичного канчуків

Каучуки – це еластичні високомолекулярні сполуки, здатні під впливом зовнішніх сил піддаватись значній деформації і швидко повертатися в початкове положення після зняття навантаження. Це явище пояснюється тим, що в нормальному положенні макромолекули згорнуті в глобули. Поряд з еластичністю, каучук ще і пластичний – він зберігає форму, придбану під дією зовнішніх сил (при нагріванні і механічній обробки), цим вони нагадують термопластичні полімери. Пластичність невулканізованого каучуку поступово знижується при вулканізації, а еластичність зростає. У залежності від ступеня вулканізації, співвідношення цих властивостей каучуку поступово змінюється. Каучук є сировиною для виробництва гуми.

Особливістю каучуків у порівнянні з іншими відомими речовинами є те, що при розтяганні вони нагріваються, а при стисненні – охолоджуються. Навпаки, при нагріванні каучук стискується, а при охолодженні – розширюється, демонструючи явище, назване ефектом Джоуля.

Розрізняють деформаційно-тревкі, фрикційні і інші специфічні властивості каучуків і гум. До основних деформаційно-тревких властивостей відносяться: пластичні і еластичні властивості, міцність при розтягу, відносне подовження при розриві, залишкове подовження після розриву, умовні напруги при заданому подовженні, умовно-рівноважний модуль, модуль еластичності, гістерезисна втрати, опір, твердість. До фрикційних властивостей гум відноситься зносостійкість, що характеризує опір гум до руйнування при терті, а також коефіцієнт тертя. До специфічних властивостей гум належать, наприклад, температура крихкості, морозостійкість, теплостійкість, опір старінню. Дуже важливою властивістю гум є опір старінню (збереження механічних властивостей) після впливу світла, озону, тепла та інших факторів. Молекулярна маса каучуків обчислюється в 400-450 тис. Структура макромолекул лінійна або слабо розгалужена, і складається з окремих ланок, які мають тенденцію згорнутися в клубок, зайняти мінімальний об'єм, але цьому перешкоджають сили міжмолекулярної взаємодії, тому молекули каучуку звивисті (зигзагоподібні).

До 30-х років XIX ст. уся маса сирого каучуку промислового застосування являла собою дикий каучук, що добувався з молочного соку тропічних дерев – гевеї бразильської в екваторіальних тропічних лісах Латинської Америки, з дерев і лози в екваторіальній Африці, на Малаккском півострові і Зондских островах.

Сирий каучук, призначений для наступного промислового застосування, є щільним аморфним еластичним матеріалом з густиною 0,91-0,92 г/см³ і показником заломлення 1,5191.

Сік бразильської гевеї (*латекс*) містить до 30-40% глобул каучуку, завислих у воді (60%), смоли, білкові і цукристі речовини. Глобули несуть негативний заряд, що не дозволяє укрупнюватись частинкам. Латекс обробляють розбавленою мурашиною або оцтовою кислотою до $pH = 4,4-4,9$, внаслідок чого каучук коагулює і випадає в осад. Пухкий осад каучуку промивають водою, пропускають через вальці для утворення листів, які сушать при 20-30°C і прокопчують, для надання стійкості проти окиснення і дії мікроорганізмів. Іноді латекс використовують як клей, та для просочування тканин. Отриманий таким чином натуральний каучук (*НК*) при температурах більше 50°C плавиться, стає липким, а на холоді (0-10°C) стає крихким. *НК* є полімером ізопрену з молекулярною масою 136-340 тис. та має стереорегулярну цис-будову з кристалічною структурою. Натуральний каучук набухає в бензені, бензині, сірковуглеці, хлороформі, після чого розчиняється з утворенням в'язких розчинів, які використовуються в якості клеїв. При 200°C *НК* розкладається з утворенням низькомолекулярних вуглеводнів.

Оскільки потреба у каучуку постійно зростала і природних джерел було недостатньо, в 1928 р. вчені С.В. Лебедев та Б.В. Бизов запропонували синтетичні способи отримання каучуку (*СК*). Лебедев запропонував добувати каучук з бут-1,3-дієну (*дивінілу*), який синтезується з етилового спирту в присутності каталізатору металічного натрію.

За вихідною сировиною каучуки поділяються на дві групи: виготовлені на основі одного мономеру і співполімери із двох-трьох мономерів. Основною характеристикою каучуків є межа міцності при розтягуванні, зносостійкість, термостійкість, морозостійкість, діелектрична проникність, хімічна стійкість проти дії кислот, лугів, окиснювачів, органічних розчинників, рідкого палива, мастил і газів, газонепроникність та ін.

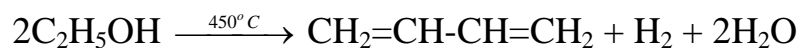
§ 15.2. Виробництво синтетичних каучуків

Синтетичні каучуки поділяють на дві групи:

- *універсальні каучуки* загального призначення, які використовують для виробництва масових гумових виробів, неполярної будови (натуральний, натрій бутадієновий, бутадієнстирольний та ізопреновий каучук);
- *каучуки із спеціальними технічними властивостями*, що використовуються для гумових виробів, які використовуються в особливо важких умовах – при високих або низьких температурах, середовищі розчинників, озону та під впливом ультрафіолетового випромінювання.

Для виробництва синтетичних каучуків найчастіше використовують бутадієн та ізопрен. Процес полімеризації здійснюється двома методами блокового способу: полімеризація в рідкому стані (добування рідинно-фазового або стержневого каучуку), полімеризацією у газоподібному стані (добування газофазного або безстержневого каучуку)

Натрій бутадієновий каучук (СКБ). Сировиною для виробництва каучуку за методом С.В. Лебедева є етанол, який пропускаючи при 450°C над каталізатором $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$, отримують дивініл (бутадієн):



Також дивініл отримують дегідруванням бутану. Після очистки дивініл піддають полімеризації в сталевих автоклавах об'ємом 2,7 м³, розрахованих на тиск 9-10·10⁵ Па при 30-40°C за наявності металічного натрію, в якості каталізатора. Полімеризація відбувається в блоці за йонним механізмом, в реакторах, оснащених водяною сорочкою для початкового підігріву і подальшого охолодження реакційної суміші. Після зниження тиску, в результаті якого видаляється газоподібний мономер, отриманий полімер вивантажують в потоці азоту. Молекули бутадієну сполучаються в положеннях 1-4 та 1-2 у співвідношенні 50 : 50. Він має бокові відгалуження та є менш стійким, і з більшим внутрішнім тертям та теплоутворенням у порівнянні з натуральним каучуком. Молекулярна маса полімеру становить 80-200 тис. (ступінь полімеризації 1500-4000). Морозостійкість каучуку невисока (від -40 до -45°C). Він набухає в тих же розчинниках, що і НК.

Синтетичний каучук дивініловий (СКД) має більш регулярну будову (цис-1,4-вивініловий каучук). Назву СКД використовують, щоб відрізнити від будови СКБ каучуку. Ланцюги розташовані в лінійному порядку і мають цис-конфігурацію. Тому цей каучук за еластичними властивостями відповідає натуральному каучуку, а за зносостійкістю набагато перевищує всі каучуки загального призначення.

Ізопренові каучуки (СКІ, СКІ-3) – добувають неперервною полімеризацією ізопрену за допомогою металоорганічних (металевий літій чи алкіл- і алкілетиллові сполуки, наприклад бутиллітій) та інших каталізаторів. Вони є повними аналогами натурального каучуку, які відповідають йому за структурою і властивостями. Сировиною для виробництва є 15%-вий розчин ізопрену в пентані або ізопентані, що містить 2-3% каталізаторного комплексу, який складається з титан (IV) хлориду та алюміній триізобутану у співвідношенні 1 : 1. Температура в батареї полімеризаторів підтримується 18-50°C за допомогою сорочки з розсолем на кожному апараті. Через високу в'язкість отриманого 20%-вого розчину полімеру (клею), полімеризатори оснащені мішалками шнекового типу. Каталізатор після полімеризації

руйнують 20%-вим метанолом в ізопентані (4-6% від маси мономеру). Отриману масу промивають водою та продавлюють струмочками в гарячу воду, чим видаляють леткий розчинник. Подрібнений полімер фільтрують та сушать. Молекули *SKI-3* містять 95-98% цис-1,4 ланок. Стереорегулярні ізопренові каучуки *SKI-3* можуть повністю замінити натуральний каучук, поступаючись трохи перед *СКД* зносостійкістю.

Бутадієнстирольні (СКС) і *бутадієнметилстирольні (СКМС)* каучуки є співполімерами бутадієну із стиролом або метилстиролом. Виробництво бутадієнстирольного каучуку досягає до 70% всіх синтетичних каучуків. Їх добувають радикальною полімеризацією емульсійним способом, з різним вмістом вихідних компонентів (10-50% співполімеру). Полімеризація відбувається у водному середовищі при 5°C (низькотемпературний) або 40-50°C (високотемпературний каучук) в батареї послідовно з'єднаних 12 апаратів, що дає змогу збільшити час перебування реакційної маси в апаратах. Кожний апарат має ємність 12-20 м³, виготовлений з біметалу, футерований кислотостійким матеріалом та оснащений мішалкою, що обертається з швидкістю 50-1450 об/хв. Тривалість проходження реакційної суміші через полімеризатори становить 12-15 годин під тиском 1-2·10⁵ Па. В якості емульгаторів використовують натрій олеат та дибутилнафталінсульфоокислоту (*некаль*). Співвідношення води до мономеру підтримують у межах 1,0 : 1,8-2,0. Для ініціювання реакції використовують персульфати, перборати, гідроген пероксиди, органічні пероксиди і гідропероксиди, а також активатори – сульфіти, цукри (в комбінації з окислювачем і відновником), з яких утворюються так звані окислювально-відновні системи. При виході з останнього полімеризатора ступінь перетворення мономерів досягає 70%, а потужність системи – 30 кг/год. Отриманий 20%-вий розчин латексу відділяють спочатку у збірнику, а потім під вакуумом, у відпарній колоні, від непрореагованого бутадієну. Очищений латекс піддають коагуляції в баці, під впливом кальцій або натрій хлориду, та оцтової або сульфатної кислоти. В трьох коагуляторах, при повільному перемішуванні латексу за 40°C, часочки каучуку перетворюються в пульпу, яка подається на вібросито. Після промивання каучуку на віброситі від електроліту, пульпа надходить в промивний апарат, з якого виходить 8-10%-ва суміш каучуку. На барабанному вакуум-фільтрі каучук відділяється від води, віджимається та сушиться, перемотується в рулони. Велика кількість виготовляється у вигляді маслонаповненого каучуку, при додаванні мінерального масла (до 20-30% маси полімеру), в якому міститься до 30% ароматичних сполук. Полімеризація при низькій температурі дозволяє отримувати менш розгалужений полімер, який має високу молекулярну масу і дає міцнішу гуму, з кращою зносостійкістю.

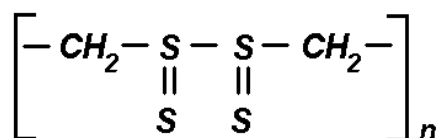
СКС є домінуючим, універсальним каучуком, з гуми якого виготовляють шини, гумове взуття, транспортери і т.д. Марки бутадієнстирольного каучуку містять позначення кількості стиролу у відсотках: СКС-10, СКС-30 або СКС-50 (відповідно стиролу 10, 30 або 50% в суміші з бутадієном). Чим більше стиролу, тим вище міцність, але нижче морозостійкість. Каучук СКС-10 можна застосовувати при низьких температурах (від -74 до -77°C).

Бутадієннітрильний каучук (СКН) – це продукт сумісної полімеризації у водній емульсії бутадієну і нітрилу акрилової кислоти, що чергуються нерегулярно. Наявність $-\text{CN}-$ груп зумовлює його стійкість проти дії мінеральних масел, бензину, і розчинність у карбонільних (ацетон) та інших полярних сполуках в інтервалі температур від -30 до 130°C . Із збільшенням кількості акрилонітрилу зростає масло- і бензостійкість каучуку, а морозостійкість зменшується. Марки СКН показують відсотковий вміст акрилонітрилу (СКН-18, СКН-26, СКН-40). Гуми на основі СКН застосовують для виробництва ременів, конвеєрних стрічок, рукавів, маслобензостойких гумових деталей (ущільнювальні прокладки, манжети і т. п.).

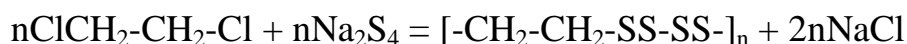
Хлоропренові каучуки (найрит або неопрен) є продуктами емульсійної полімеризації хлоропрену ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$) в присутності Cu_2Cl_2 та NH_4Cl . Полімеризація відбувається у водній емульсії при 40°C , з утворенням малорозгалужених ланцюгів. Цей каучук є найдешевшим, з високими експлуатаційними показниками: негорючий, нерозчинний в більшості органічних розчинників, стійкий проти дії озону, лугів, більшості кислот, сонячного світла тощо. Найрит – продукт співполімеризації хлоропрену і невеликої кількості стиролу. Хлоропренові каучуки вулканізують без сірки, а з додаванням цинк або меркурій оксиду та оксидів металів змінної валентності що утворюють зв'язки між макромолекулами. Отримана гума може витримувати тривалий час нагрівання $100-150^{\circ}\text{C}$.

Етиленпропіленові каучуки (СКЕП) – це співполімери етену і пропену, які не мають сталої будови, але мають високу еластичність, хімічну, озono- і морозостійкість, а також легкість (густина $0,86 \text{ г/см}^3$).

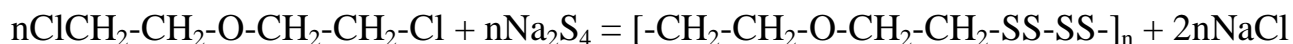
Полісульфідні каучуки (тіоколи) – продукти поліконденсації дигалогенопохідних вуглеводнів або ефірів з полісульфідами лужних металів. У 1920 р., намагаючись одержати новий антифриз з етиленхлориду і натрій полісульфіду, Дж. Патрік відкрив нову каучукоподібну речовину, названу ним тіоколом. В основі полісульфідних каучуків лежить високомолекулярний ланцюг з атомів карбону і сульфуру:



Тіокол А отримують за реакцією

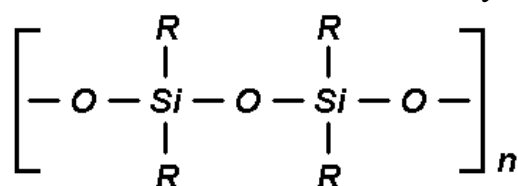


Тіокол В отримують за реакцією



Поліконденсацію здійснюють у водних дисперсійних розчинах при 60-70°C, а вулканізацію в присутності цинку та свинцю (II) оксидів. Тіоколи стійкі проти дії вуглеводів і жирів, бензинів і органічних розчинників, але поступаються механічними властивостями і теплостійкістю перед іншими канчуками. Теплостійкість становить 80°C, а морозостійкість – –15°C.

Силіконові каучуки або силосани (СКТ – синтетичний каучук термостійкий) є високомолекулярними кремнійорганічними сполуками, ланцюги яких побудовані з атомів силіцію та кисню:



Силіконові каучуки отримують поліконденсацією диметилсиландіолу при 200°C в присутності кислого або лужного каталізатора. СКТ мають високі електроізоляційні властивості, велику тепло- і морозостійкість. Такі каучуки зберігають еластичність при температурах від –100 до +250°C, і кроткотрвало, навіть до 350°C (інші каучуки розкладаються вже при 200°C). Процес вулканізації здійснюється в присутності пероксосполук (бензен пероксид) при 180-200°C, γ -випромінюванні, сірки. Після вулканізації такі каучуки використовують у медицині, у вигляді трубок для заміни кровоносних судин.

Фторкаучуки (СКФ) – фторорганічні високомолекулярні сполуки для сучасного літако- і ракетобудування та для атомної енергетики. СКФ добувають полімеризацією тетрафторетену або співполімеризацією трифторхлоретену $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ з вініліденфторидом $\text{CF}_2=\text{CH}_2$: $[-\text{CF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-]_n$. Вулканізацію СКФ здійснюють в присутності пероксосполук, поліамідів та ін. при 120-160°C у вулканізаційних пресах, а потім в термостатах при 150-175°C. Вироби з такого каучуку можуть витримувати температуру до 200°C протягом 30 діб. СКФ має хімічну стійкість до дії озону, агресивних середовищ і негорючі, але в той же час, мають низьку морозостійкість, володіють текучістю та здатністю набухати в деяких мастилах.

Бутилкаучук відноситься до змішаних каучуків, що є продуктом співполімеризації ізобутену і невеликої кількості ізопрену (1,5-3,0%) при 100°C в присутності алюміній хлориду та бор фториду. Наявність ненасичених зв'язків зумовлює його стійкість до озону, кисню, тепла, світла, хімічних реагентів. Його використовують для виготовлення газо- та повітронепроникних

гумових виробів (автомобільних камер, прогумованих тканин, деталей протигазів, для футерування хімічної апаратури).

Акрилові каучуки (лактопрени) отримують співполімеризацією ефірів капронової кислоти з акрилонітрилом. Вони витримують нагрівання 175°C, але володіють низькою морозостійкістю та здатністю набухати в деяких розчинниках.

Регенерат – відходи гумового виробництва, які переробляють в матеріал, що додають до гумової суміші. Отримують його при термічній обробці подрібненої гуми в присутності пластифікаторів та інших речовин, що призводить до часткової девулканізації, деструкції з утворенням пластичної маси. Регенерат складає близько 10-15% від всього каучуку, що добувається. Введення регенерату в гуму полегшує обробку, покращує хімічну стійкість та стійкість до стирання гумових виробів.

Поліуретанові каучуки володіють високою міцністю, еластичністю, опором до стирання, масло- та бензостійкістю. У структурі каучуку немає ненасичених зв'язків, тому він стійкий до кисню та озону, його газонепроникнення в 10-20 разів вище, ніж газопроникність *НК*. Робочі температури гум складають від -30 до 130°C. На основі складних поліефірів виробляють каучуки *РКУ-7*, *СКУ-8*, *РКУ-50*, на основі простих поліефірів – *СКУ-ПФ*, *СКУ-ПФЛ*. Останні відрізняються високою морозостійкістю (для *СКУ-ПФ* – до -75°C) і гідролітичною стійкістю. Уретанові гуми стійки до впливу радіації. Гуми на основі *РКУ* застосовують для автомобільних шин, конвеєрних стрічок, обкладки трубі жолобів для транспортування абразивних матеріалів, взуття та ін.

§ 15.3. Виробництво гуми

Гума – еластичний матеріал – продукт вулканізації каучуку, здатний до великих (1000%) оборотних деформацій. За ступенем вулканізації гуму поділяють на м'яку (містять 2-3% сірки), напівтверду (3-5% сірки) і тверду (більше 5% сірки). Виробництво гуми складається з кількох окремих операцій: підготовчої, для виготовлення гумової суміші, формування гумової суміші, формування виробів (шпринцювання, каландрування, розкрою деталей і складання виробів), вулканізації і опорядження виробів.

Відповідно до каучуків, виготовляють гуми загального призначення та спеціальні гуми. Гуми загального призначення можуть працювати в середовищі води, повітря, слабких розчинів кислот і лугів. Інтервал робочих температур складає від -35 до 130°C. З цих гум виготовляють шини, ремені, рукава, конвеєрні стрічки, ізоляцію кабелів, різні гумовотехнічні вироби. Спеціальні гуми підрозділяють на кілька видів: маслобензостійкі, теплостійкі,

світлоозоностійкі, зносостійкі, електротехнічні, стійкі до гідравлічних рідин. Маслобензостійкі гуми отримують на основі найриту, *СКН* і тіоколу. Зносостійкі гуми отримують на основі поліуретанових каучуків *СКУ*.

До складу гумової суміші входять різні органічні і мінеральні речовини – *інгредієнти*. Основним компонентом гумової суміші є каучуки, які і визначають властивість гуми, а також: вулканізуючі реагенти, прискорювачі вулканізації, наповнювачі, пластифікатори (пом'якшувачі), речовини, що запобігають старінню, барвники, деякі спеціальні добавки. Інгредієнти поліпшують технологічні властивості гумових сумішей і підвищують якість виготовлених виробів.

Утворення полімерів пористої будови з лінійних або розгалужених макромолекул відбувається в процесі вулканізації. Найважливішим вулканізуючим реагентом є сірка, яка при нагріванні утворює між окремими макромолекулами місткові хімічні зв'язки. До інших вулканізуючих реагентів відносяться органічні пероксиди, алкілфнолоформальдегідні та епоксидні смоли, діазосполуки та діаміни. Роль вулканізатора виконує також радіаційне опромінення.

Щоб змішати каучук з іншими інгредієнтами гумової суміші, його потрібно спочатку пом'якшити (пластикація каучуку), шляхом механічної чи термічної обробки. Відкриття Т. Хенкоком у 1820 році можливостей пластикації каучуку мало величезне значення для гумової промисловості. Його пластикатор складався із *шипованого ротора*, що обертається в циліндрі з шипованим дном, та мав ручний привід. У сучасній гумовій промисловості використовуються три типи подібних машин для введення інших компонентів гумової суміші в каучук – *каучукотерка*, *змішувач Бенбери* і *пластикатор Гордона*.

Використання *грануляторів* – машин, що розрізають каучук на маленькі гранули чи пластинки однакових розмірів і форм, полегшує операції по дозуванню і керуванню процесом обробки каучуку. Гранули, що виходять, змішуються з вуглецевою сажею та оліями в змішувачі Бенбери, утворюючи маточну суміш, яка також гратулюється. Після обробки в змішувачі Бенбери, відбувається змішування з вулканізуючими речовинами, сіркою і прискорювачами вулканізації.

Прискорювачами вулканізації є дитіокарбамати, тетраметилтіурамдисульфід (тіурам), каптакс (меркаптобензотіазол), дитіо-біс-бензтіазол (альтакс) та дифенілгуанідин, які активізуються оксидами металів (PbO, MgO) або жирними кислотами. Для запобігання передчасної вулканізації застосовуються уповільнювачі вулканізації (фталевих ангідрид та ін.).

Наповнювачі вводять для поліпшення фізико-хімічних властивостей та здешевлення гумових виробів, а також для полегшення обробки гумових виробів. До активних наповнювачів належать сажа, біла сажа (силіцій (IV) оксид), цинк та титан (IV) оксид, а до інертних – крейда, каолін, тальк, барій сульфат та ін.

Пластифікатори застосовують для підвищення пластичності гумової суміші і полегшення формування виробів. Пластифікатори є речовини, які здатні взаємодіяти з активними групами макромолекул каучуку, це вищі жирні карбонові кислоти, нафтові та кам'яновугільні смоли, нафталін, каніфоль, вазелін, соснова смола, парафін. Їх вводять 5-8% гумової суміші.

Гумові вироби при експлуатації або зберіганні втрачають еластичність, стають крихкими внаслідок старіння. *Старіння гуми* – процес зміни властивостей полімеру, що є наслідком хімічних процесів, зумовлених дією кисню, озону, нагрівання, світла, радіоактивного випромінювання, механічної деформації, які призводять до деструкції та структурування. Старіння можливе внаслідок випаровування з полімерної композиції летких компонентів, а також релаксації ланцюгів або їх ділянок, з орієнтованих матеріалів. Близьким до старіння є явище *стомлення* і *зношування*, яке настає внаслідок багаторазової деформації, або тривалої напруги.

Процес старіння сповільнюють, вводячи в гуму речовини, що запобігають старінню (*антиоксиданти*) або *інгібітори*. Здебільшого використовують антиоксиданти, оскільки провідна роль у деструкції належить кисню. До антиоксидантів належать: аміни, феноли, віск, гідрохінон та феніл- α -нафтиламін. Для захисту кучуку від стомлення до гумової суміші додають похідні *n*-фенілендіаміну. Зниження міцності матеріалу внаслідок багаторазових деформацій називається *динамічною втомою* або *втомою*. Опір гум стомленню або динамічна витривалість виражається числом циклів деформації, необхідним для руйнування зразка.

Барвники гуми є неорганічні пігменти та органічні барвники. Білий колір надають титанове білило, цинк сульфід або оксид; червоний – ферум (III) оксид, сполуки селену і кадмію, кіновар; зелений – хром оксиди; синій – ультрамарин. З органічних сполук, для забарвлення гуми використовують деякі азобарвники, пігменти (блакитний фталоціаніновий, синій антрахіноновий та ін.).

Для виготовлення з гумової суміші пористої маси (губки) добавляють до неї *порофори* (амоній карбонат, діазоамінобензен та ін.), які при нагріванні розкладаються, і виділяють газу, що призводять до утворення пор.

Щоб надати гумовим виробам міцності, форми під навантаженням і певних габаритних розмірів, гумові технічні вироби армують, тобто вводять у них

каркас із тканини або металу. Текстильним матеріалом, який використовується для армування шин та інших гумових виробів, є *корд* – тканина з міцних кручених ниток. Для виготовлення шин важких автомобілів та авіаційних шин, застосовують капронових корд, а в інших випадках – віскозний. Іноді армувальним матеріалом є металевий дріт, металокорд, сталевий дріт і троси.

Щоб утворилася цілком однорідна гума, необхідно дуже ретельно перемішувати суміш компонентів. Змішування проводять на вальцях або в закритих апаратах (*гумозмішувачах*), які мають велику продуктивність рис. 97.

Вальці мають два порожнисті вали, які охолоджуються зсередини водою, та обертаються назустріч один одному. Вони виготовленні з сталі або білого чавуну, довжиною 1,5-2,0 м і діаметром 0,5-0,6 м. На щілину між валами, яка регулюється від 3 до 10 мм, подається каучук. Вона за рахунок тертя нагрівається і пом'якшується, а потім, до каучуку додають пасту з інших компонентів гуми. Через 40 хвилин гумову суміш масою до 150 кг зрізають з валів ножем у вигляді листків.

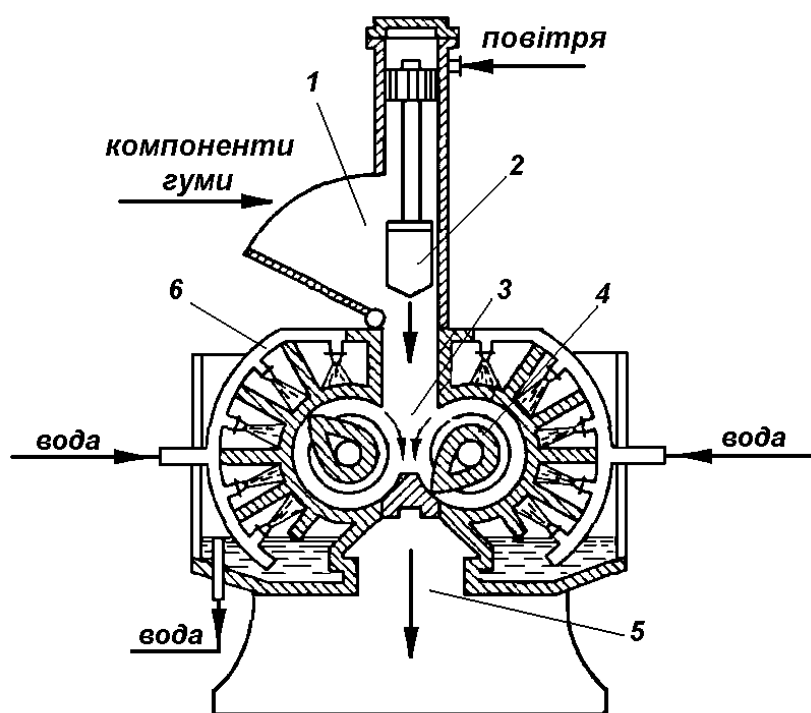


Рис. 97. Схема закритого гумозмішувача: 1 – отвір для завантаження сировини, 2 – поршень для подачі компонентів суміші, 3 – камера для змішування інгредієнтів, 4 – сталеві ротори з виступами, 5 – отвір для вивантаження готової гумової суміші 6 – водяна сорочка.

У камері гумозмішувача, в різні напрями обертаються з великою швидкістю сталеві ротори з виступами, в яких розтирається до 200 кг гумової суміші протягом 5-10 хв. При цьому температура підвищується до 100-120°C. Щоб не сталося передчасної вулканізації, сірку вводять через верхній отвір з затвором за 0,5 хв до закінчення змішування, або при додатковій обробці охолодженої суміші на вальцях. Готову суміш вивантажують через отвір.

Різні заготовки і напівфабрикати з гумової суміші виготовляють з листів або зігнутих стрічок, які виробляють формуванням на каландрі. *Каландри* являють собою машини, призначені для розкочування гумової суміші в аркуші,

чи промазки нею тканин. Стандартний каландр звичайно складається з трьох горизонтальних порожнистих чавунних валків довжиною до 3 м і діаметром до 1 м, розташованих один над іншим. Для деяких видів робіт використовуються чотирьохвальні і п'ятивальні каландри. Сусідні вали обертаються в протилежних напрямках, причому частота обертання кожного вала і відстань між валами точно контролюються.

Прогумовування тканин здійснюють промазуванням тканин гумовим клеєм, який добувають розчиненням гумової суміші в органічному розчиннику. Тканина проходить через вузьку щілину *промазувальної машини*, між ножем та валом, де наноситься тонкий шар клею, товщиною до 0,05 мм. Далі тканина рухається над плитою, яка зсередини нагрівається водяною парою, при цьому розчинник випаровується. Отриману тканину піддають вулканізації.

Заготовки для виготовлення протекторів, боковин і камер для шин, гумових рукавів, шлангів, трубок, шнурів виготовляють шприцюванням (формуванням) на черв'ячних пресах – шприц-машинах (рис. 98).

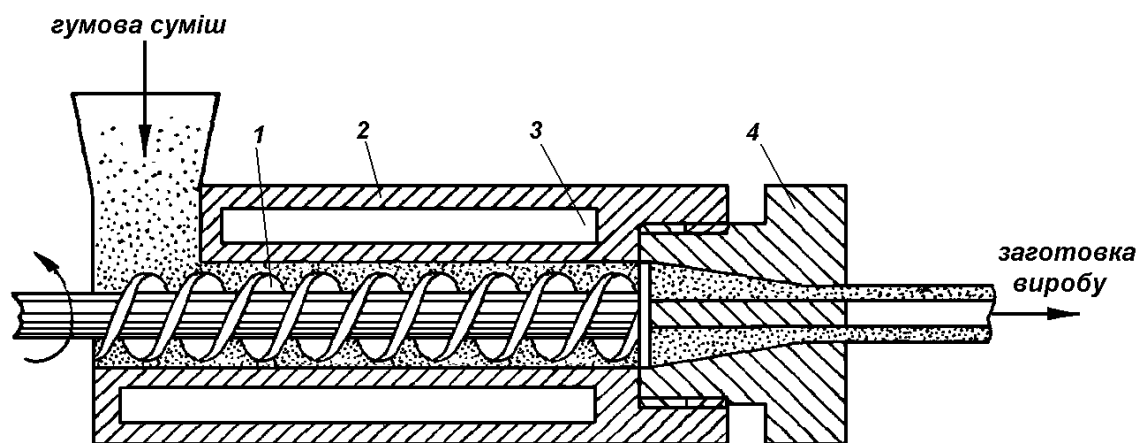


Рис. 98. Черв'ячний прес: 1 – шнек, 2 – циліндр пресу, 3 – водяна сорочка, 4 – формувальна головка.

Нагріта гумова суміш видавлюється черв'яком з циліндру через кільцеподібні, круглі або інші форми отвори в голівці, яку замінюють для виготовлення нової форми заготовки. Температурний режим підтримують з допомогою водяних сорочок. На черв'ячних пресах гумою обкладають електричний дріт і кабелі. Прогумовування тканин здійснюють промазуванням її гумовим клеєм, який виготовляють, розчиняючи гумову суміш в органічному розчиннику (бензині, бензені, оцтовому ефірі) або латексом на клеєпромазувальній машині.

Для виготовлення різних виробів широко використовують латекс. Спінюванням латекса виготовляють піногуму, з якої потім виробляють матраци, сидіння та інші вироби. Вироби з латексу виготовляють змочуючи

форми латексом, в якому містяться різні інгредієнти. Потім латекс коагулюють, сушать і вулканізують.

Вулканізація є найважливішим завершальним процесом гумового виробництва. При вулканізації відбувається поперечне «зшивання» макромолекул каучуку внаслідок дії вулканізуючих речовин. Більшість гумових виробів вулканізується під тиском в прес-формах. При цьому відбувається відпресовування внутрішніх деталей і профілювання зовнішньої поверхні виробу. Таким чином, фізико-хімічний процес вулканізації часто поєднується з механічним процесом завершального формування виробу. Внаслідок вулканізації, пластичний сирий каучук перетворюється на еластичну гуму, яка має набагато кращі, фізико-механічні і експлуатаційні властивості. Під час термічного розкладання вулканізуючого агента або прискорювача, чи внаслідок реакції між сіркою і прискорювачем, утворюються вільні радикали. Радикали приєднуються до подвійних зв'язків або забирають атом гідрогену від α -метильної групи вуглецевого ланцюга полімеру. Вільний полімерний радикал приєднується за місцем подвійного зв'язку до сусіднього полімерного ланцюга, і може далі реагувати з іншими радикалами або групами атомів, утворюючи поперечні зв'язки між макромолекулами каучуку. Складом, концентрацією, розподілом та енергією цих зв'язків визначається більшість фізико-механічних властивостей вулканізаторів.

Вулканізація каучуку сіркою називається гарячою вулканізацією, та здійснюється при 125-160°C та тиску $3-6 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Холодна вулканізація здійснюється за допомогою хлоридної сірки (S_2Cl_2) за кімнатної температури. Вулканізація може проводитись за допомогою окислювальних речовин, або сполук, що розпадаються з утворенням вільних радикалів, внаслідок дії радіаційного опромінювання або нагрівання до 200°C. Вулканізація триває 5-90 хвилин в залежності від товщини гуми та активності прискорювача вулканізації.

Вулканізацію здійснюють в різних апаратах. *Вулканізаційний котел* – горизонтальна циліндрична ємність з герметично закритими дверима. В котел закатують по рельсам вагонетку, на полицях якої містяться вироби, та нагрівають водяною парою під тиском до $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$. *Гідравлічний вулканізаційний прес* використовується для виготовлення багатошарових виробів під тиском до $300 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вироби затискають між плитами пресу, а невеликі – в прес-форми на плитах, які обігріваються водяною парою, що рухаються по каналах в плитах, або електричним струмом. *Автоклав* – це поєднання котла та пресу, що являє собою вертикальний циліндр із знімною кришкою, в якому рухається стіл пресу з 6-16 формами. В кожену форму закладається сира заготовка (наприклад покришка автомобіля), яка стискається до $150 \cdot 10^5 \text{ Па}$, та подається водяна пара

під тиском $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Після закінчення вулканізації автоклав заповнюється водою, для охолодження суміші. *Вулканізаційна камера* є апаратом безперервної дії, та використовується для вулканізації прогумованих тканин. Тканина рухається через камеру, яка обігривається нагрітим повітрям, проходячи через камеру відбувається вулканізація.

При виготовленні гумових виробів, в реакцію вступає лише невелика частина (5-10%) всіх наявних подвійних зв'язків молекул каучуку. Збільшення кількості сірки (40-60% маси каучуку) призводить до насичення всіх подвійних зв'язків, утворення тривимірної структури, і утворення *ебоніту* – твердого матеріалу, який зовсім не має еластичних властивостей і подібний до виробів з пластичної маси. Ебоніт широко використовується в електро- і радіотехніці, в приладобудуванні.

Контрольні питання та завдання

1. Чим обумовлена еластичність канчуків? Чому при розтягуванні вони нагріваються?
2. Яка відмінність між дивініловим і бутадієновим каучуком?
3. Які інгредієнти входять до складу гум?
4. Що називають вулканізацією гумових виробів?
5. Чим відрізняється втома і зношуваність гумових виробів?

Розв'яжіть задачі:

1. Для оцінки мольного співвідношення стирольних і бутадієнових ланок в бутадієн-стирольному каучуку можна використовувати титрування бромом. Визначте співвідношення бутадієнових і стирольних ланок у зразку кучуку, 0,284 г якого приєднують 0,173 г бром.
2. Скільки взято вінілхлориду і води, якщо об'єм автоклаву 25 м^3 , а коефіцієнт заповнення його 0,9. Латекс, що виходить з полімеризатору, має густину 1150 кг/м^3 і містить 0,42 масові частини полівінілхлориду, а конверсія мономеру становить 92%.
3. Скільки дивінілового каучуку можна отримати з 200 л 96%-ого етилового спирту ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$), якщо практичний вихід дивінілу складає 75% від теоретичного? Який ступінь полімеризації каучуку?
4. В якості ініціатора полімеризації вінілхлориду емульсійним способом використовують 1,2%-ий водний розчин калій проксосульфату, завантаження якого в автоклав складає 1,5% від маси мономеру. Розрахуйте масу калій пероксосульфату, що введений в полімеризатор, потужність якого 625 кг/год. Конверсія вінілхлориду складає 92 мас.%.

Розділ 16. Основи біотехнології

Біотехнологія – використання живих організмів і біологічних процесів у промисловому виробництві. Головними особливостями якої є те, що процеси проходять при температурі і тиску близькими до нормальних умов і не потребують великих енергозатрат.

Біотехнологічні процеси дозволяють збільшувати кількість продукції, яка використовується в різних галузях промисловості, особливо в фармацевтиці, сільському господарстві і виробництві хімікатів. Біологічні процеси іноді витісняють традиційні етапи хімічного синтезу розчинників, органічних кислот, антибіотиків і інших речовин, що значно знижує вартість їх виробництва і несприятливу дію на навколишнє середовище.

Основними перевагами біотехнологічних методів при добуванні хімічних речовин є спрямована специфічна дія ферментів, яка дозволяє здійснювати надзвичайно тонкі перетворення органічних сполук, з використанням простих систем, в той час, як аналогічні хімічні перетворення вимагають багатостадійних синтезів. Умови для дії ферментів відтворюються досить легко, оскільки вони звичайно функціонують в водних середовищах і при температурах не вище 80°C. При біотехнологічних процесах утворюється невелика кількість побічних продуктів і шкідливих для біосфери відходів.

Сучасна біотехнологія включає мікробіологічний синтез, генетичну інженерію, клітинну інженерію, інженерну ензимологію.

В основі мікробіологічного синтезу лежать біохімічні перетворення, що забезпечують отримання потрібної біомаси або продуктів життєдіяльності. Вони здійснюються в клітинах або поза клітиною під впливом ферментів. Для практичного здійснення біосинтезів використовуються організми, що розмножуються з великою швидкістю (в 500 раз швидше інших), і здатні до надсинтезу. *Надсинтез* – це надлишкове утворення продуктів обміну речовин (амінокислот, вітамінів, нуклеїнових кислот), що перевищують потреби клітини. Такі організми виділяють з природних джерел або виводять штучно.

Технологічний процес складається з підготовки культури *продуценту* (мікроорганізмів), підготовки живильного середовища (*субстрату*), вирощування продуценту, культивування продукту в певних умовах (синтез, який називається *ферментацією*), згущення, відділення біомаси, виділення і очистка цільового продукту (рис. 99).

Для згущення використовують сепаратори, флотатори, фільтри, випарні апарати. Частина культурної рідини виділеної при згущенні повертаються у ферментатор інша частина біологічно очищується і виводиться з процесу.

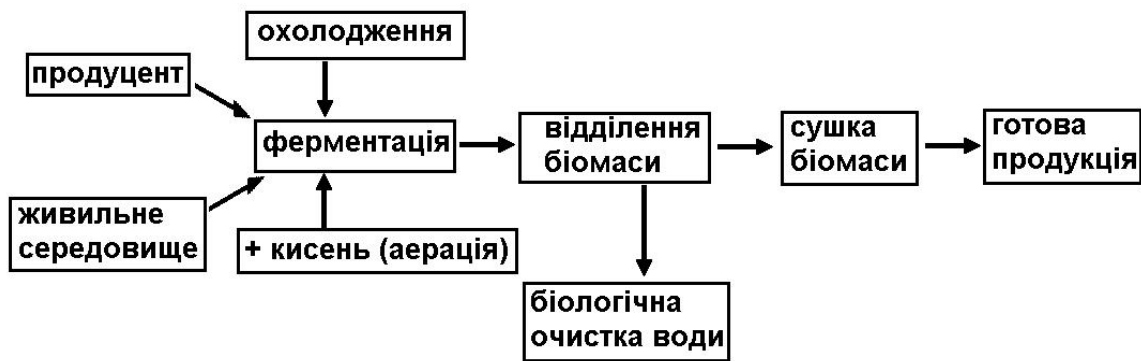


Рис. 99. Схема біотехнологічного процесу.

Ріст і розвиток мікроорганізмів здійснюється під впливом певної температури, тиску, рН середовища, світла. Живильне середовище складається з вуглеводнів (*n*-парафіни, метан, газойль, вуглеводи) та мінеральних сполук, що містять нітроген, фосфор, магній, калій, ферум, цинк, манган, та мікроелементи – молібден, купрум, кобальт, кальцій, нікель, сульфур, хлор, натрій. Більшість біотехнологічних процесів відбуваються при температурах 32-34°C, тиску до $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та рН від 4 до 9 (для дріжджів рН = 4-6).

Для ферментації використовують реактори безперервної та періодичної дії, а також стерильні (герметичні) і нестерильні апарати. Вимоги до реактору залежать від субстрату (рідина чи газ), кількості кисню і теплового ефекту процесу.

Біотехнологічні виробництва виготовляють кормові добавки і препарати, кормові дріжджі, амінокислоти, комплексні добавки, вітаміни, ферменти, антибіотики, мікробіологічні засоби захисту рослин, бактеріальні добрива.

§ 16.1. Добування металів за допомогою біотехнологій

Людство протягом ряду століть одержувало метали з багатих руд і концентратів. Вони в більшості випадків характеризувалися порівняно простим хімічним складом. Існуюча технологія не дозволяє економічно вигідно переробляти складні руди і концентрати. Наприклад, існують родовища золота, олова, міді, цинку, марганцю й інших металів, добування яких з руд традиційними схемами складне або неможливе. Постає питання про розробку більш досконалих технологічних схем отримання металів з руд, концентратів, гірських порід і розчинів, зокрема, гідрометалургійних. Одним з їхніх різновидів є мікробіологічний спосіб.

На стику біотехнології і хімії виникає *біогеотехнологія металів* – наука про вилучення металів із руд, концентратів, гірських порід із розчинів під дією мікроорганізмів або їх метаболітів при нормальному тиску і температурі від 5 до 80°C.

Підземне і купчасте бактеріально-хімічне вилуговування з бідних руд міді і урану в промислових масштабах здійснюється в багатьох країнах світу. Вже в 80-х рр. минулого століття тільки міді добували сотні тисяч тонн на рік. Собівартість такої міді була нижчою (часто в 2-3 рази), ніж вартість міді, що добували традиційним способом. Існують процеси чанового бактеріально-хімічного способу вилуговування, які застосовують для переробки складних мідних, цинкових, нікелевих, олов'яних та золотовмісних руд, а також технології неперервного бактеріально-хімічного способу добування золота і срібла, яка забезпечує вилучення золота і срібла більше 90%.

За допомогою бактерій можливо якісно очищати різні концентрати від домішок, при чому ці домішки також можливо використовувати. Наприклад із свинцевих концентратів можливо практично повністю вилучити мідь, цинк і кадмій, і при цьому концентрація Cu і Zn в розчині може сягати 50 і 100 г/л відповідно. За допомогою бактеріально-хімічного способу можливо селективно переводити в розчин із металоколоїдних мідно-цинкових концентратів до 90% цинку, а далі добути концентрати купруму і кадмію, при вилученні їх відповідно до 80 і 90%.

До нових тенденцій розвитку біотехнології або біогеотехнології металів належить збагачення гірських порід і руд, наприклад, бокситів, сульфидування, окиснених руд, біосорбцію металів з розчинів. Використання бактеріально-хімічних способів дозволяє розширити сировинні ресурси, забезпечити комплексність використання сировини без утворення складних гірничодобувних комплексів, автоматизувати процеси, підвищити продуктивність праці і культуру виробництва, вирішити багато проблем навколишнього середовища.

§ 16.2. Біотехнологія виробництва розчинників

До числа важливих виробництв розчинників на основі бродильних процесів відноситься добування ацетону і бутанолу. Вперше в промисловому масштабі вони були здійснені Вейсманом в Манчестері в роки першої світової війни. Низькоякісний ацетон виробляли з деревини, але коли став потрібен високоякісний ацетон, то був заснований бродильний процес на переробці крохмалю (з концентрацією розчину 3,8%) анаеробними спороутворюючими бактеріями *Clostridium acetobutylicum*. Перетворенню підлягає до 30% субстрату, в результаті чого утворюється суміш розчинників (60% бутанолу, 30% ацетону і 10-15% ізопропанолу, етанолу). Залишок субстрату перетворюється на вуглекислий газ і водень (рис. 100).

Оскільки утворюються великі об'єми газів при масштабному виробництві перемішування не потрібно. Головні проблеми заключаються в гасінні піни. В

залежності від штамів відношення *ацетон : спирт* дещо варіює. Розчинники відокремлюють від середовища перегонкою.

Велике значення має виробництво бутанолу. Його використовують при добуванні широкого кола речовин, включаючи гальмівну рідину, пластифікатори, карбамідну смолу, речовини з властивостями екстракції і добавки до бензину.

Також цікавим є отримання бутен-2,3-діолу за допомогою мікробіологічної конверсії. Для цього можна використати молочну сироватку. Вона може бути джерелом карбону при утворенні бутенгілколю бактеріями *Klebsiella pneumoniae* або *Enterobacter aerogenes*. Бутенгіколь потім використовується для виробництва каучуку.

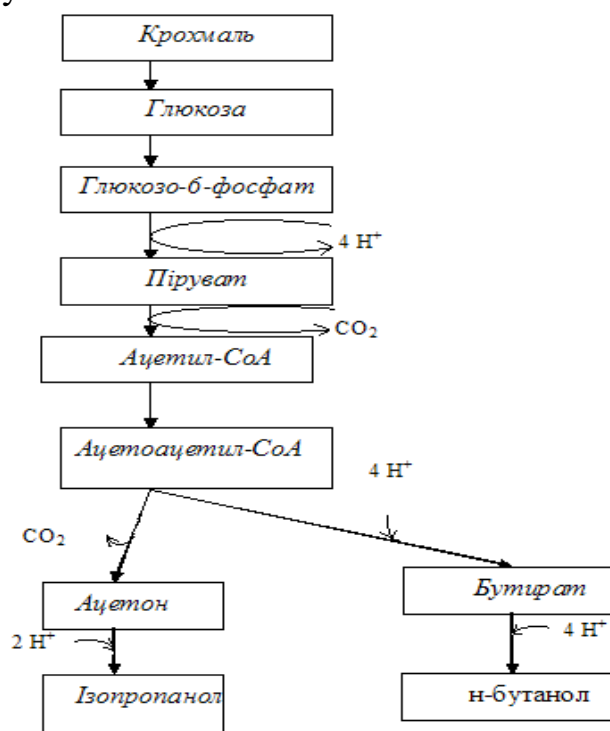


Рис.100. Схема реакцій ацетон-бутанольного бродіння

§ 16.3. Виробництво органічних кислот

Однією з важливих органічних кислот є *оцтова кислота*. Вона використовується при виробництві багатьох хімічних речовин, включаючи каучук, пластмаси, волокна та інсектициди. В минулому основну її частину добували з етанолу шляхом мікробіологічного окиснення. Мікробіологічне перетворення етанолу відбувається за допомогою мікроорганізмів *Acetobacter* і *Gluconobacter* в аеробних умовах, і тому не являється процесом бродіння. Перетворення етанолу в оцтову кислоту за допомогою бактерій економічно вигідним є лише при добуванні харчового оцту. Відомо, що термофільні бактерії мають властивість перетворювати целюлозу в оцтову кислоту, тому є перспективними для використання їх в промисловому виробництві цієї

речовини. Також можливо використовувати *Acetobacter* і *Clostridium* для синтезу її з вуглекислого газу і водню.

Важливою також є *молочна кислота*. Її виробництво було одним з перших процесів із застосуванням часткової стерилізації середовищ нагріванням за участі мікроорганізмів з роду *Lactobacillus bulgaricus* і *L. leischmanii* (XIX ст.). Здійснювався цей мікроаерофільний процес при температурі 45-50°C. В ньому використовуються речовини що містять крохмаль, які попередньо обробляють ферментами або за допомогою кислотного гідролізу. Бактерії *Lactobacillus bulgaricus* зброджують лактозу, тому можна використовувати як субстрат молоко. Також в якості субстрату можна використати сахарозу (концентрація 12-18%). Процес конверсії триває 3-4 доби. При цьому виділяється CO₂ і створюються напіванаеробні умови. Описані також способи конверсії 1,2-пропандіолу в молочну кислоту. Такі мікроорганізми, як *Arthrobacter oxydans*, *Fusarium solani*, *Alcaligenes faecalis*, утворюють L(+)-ізомер молочної кислоти, а *Lactobacillus leischmanii* синтезують D-ізомер. Молочну кислоту використовують як добавку до безалкогольних напоїв, фруктових соків, джемів і сиропів, есенцій, в медицині, для декальцифікації шкір в дубильній промисловості. З L(+)-молочної кислоти полімеризують в полілактат, який застосовують для виробництва пластикових обгортки.

Лимонна кислота. Процес виробництва лимонної кислоти проходить за допомогою ферментації при участі грибів. Налагоджено його вперше в 1843 р. Основні проблеми цього процесу спочатку були пов'язані з мікробним забрудненням. Виявилось, що процес можна вести при низьких рН, і в таких умовах підтримувати стерильність простіше. За 1-2 тижні при високих концентраціях цукру вихід лимонної кислоти становив 60%. В 1950 р. було освоєно глибинне культивування. Відомо, що стабільний процес глибинної ферментації можливий лише в тому випадку, якщо він здійснюється у дві стадії: на першій йде ріст міцелію, а на другій – утворення лимонної кислоти. Для цього процесу використовується сировина: м'яса, крохмаль, глюкозний сироп. Наявність іонів металів в вихідному середовищі призводить до різкого зниження виходу лимонної кислоти. Їх осаджують за допомогою іонів гексаціаноферату, пропусканням через іонообмінні смоли, а також для ліквідації шкідливої дії цих домішок використовують метанол і інші спирти. В 60-х рр. були запропоновані процеси для виробництва лимонної кислоти за допомогою штамів *Corynebacterium*, *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, *Candida*. В промисловому виробництві в основному використовують *Aspergillus niger*, *A. wentii*. Надлишок продукції лимонної кислоти являється реакцією відповіді на нестачу фосфат-аніонів, але при вираженій нестачі металів, лімітуючим фактором не обов'язково являється фосфат. Оптимум рН складає 1,7-2,0. В

більш лужному середовищі проходить утворення помітних кількостей щавлевої та глюконової кислот. Таким чином, контроль за культуральним середовищем дозволяє обійти регуляторні системи обміну і створює оптимальний фон для утворення лимонної кислоти.

В промисловому виробництві лимонної кислоти застосовується декілька варіантів процесу. Традиційним твердофазним варіантом є *процес Коджі*. Він має багато спільного з поверхневою ферментацією. Глибинна ферментація є періодичною і безперервною. Безперервна дає найбільший вихід продукції, але його застосування в промисловості поки що малоімовірно.

На першому етапі утворюється значна кількість продукту. На другому етапі ріст відсутній, а гранична кількість продукту залежить від концентрації біомаси. В кінці ферментації масу міцелію відокремлюють фільтруванням і промивають. При $pH < 3,0$ осаджують щавлеву кислоту у вигляді кальцій оксалату. Лимонну кислоту осаджують з рідкої фази у вигляді кальцієвої трьохзаміщеної солі в комплексі з чотирма молекулами води. Осад відфільтровують, промивають і вільну кислоту отримують шляхом обробки кальцій сульфатом. Далі її очищають за допомогою активованого вугілля та іонообмінних смол. Можна також екстрагувати кислоту розчинником.

Розроблений ряд процесів добування інших органічних кислот – глюконової, яблучної, винної, саліцилової, янтарної, піровиноградної. В сьогоденних умовах, здебільшого, їх виробництво не економічно вигідне. D-глюконову кислоту добувають з глюкози за участю *Aspergillus niger*. В деяких країнах сходу для її виробництва використовують чайний гриб. Натрієва сіль глюконової кислоти використовується для вилучення металів. Оскільки в присутності натрій гідроксиду вона може зв'язувати кальцій, то використовується в складі лужних препаратів для миття посуду. Кальцієві і ферумвмісні солі глюконової кислоти застосовуються як пероральні і внутрішньовенні препарати в медицині, а чиста кислота – як миючий засіб в молочній промисловості. Яблучну кислоту можна добувати з фумарової в харчовій промисловості за допомогою *Paracolobactrum*. Також можна її отримувати з *n*-парафінів за допомогою дріжджів і з етанолу за участю *Schizophyllum commune*.

Контрольні питання та завдання

1. Які основні вихідні речовини потрібні для біотехнологічних виробництв.
2. В чому особливість умов проведення біосинтезу? За яких умов біотехнологічні процеси неможливі?
3. Які можливі перспективи і загрози біотехнологічних виробництв ви знаєте? З чим це пов'язано?

Рекомендована література:

1. Алтухов К.В. Химическая технология / К. В.Алтухов, И. П.Мухленов, Е. С. Тумаркина – М. : Просвещение, 1985. –304 с.
2. Ахметов Т. Г. Химическая технология неорганических веществ : Учеб. пособие : в 2 кн. / Т. Г. Ахметов, Р. Т. Порфирьева, Л. Г. Гайсин и др.; Под ред. Т. Г. Ахметова. – М. : Высшая школа, 2002. – 2 кн.
3. Белоцветов А.В. Химическая технология / А. В. Белоцветов, С. Д. Бесков, Н. Г. Ключников. – М. : Просвещение, 1976. –319 с.
4. Аранская О.С. Сборник задач и упражнений по химической технологии / О. С. Аранская. – Минск : Высшейшая школа, 1983. – 206 с.
5. Беляева И. И. Сборник задач по химической технологии / И. И. Беляева, В. А. Трофимов, М. Ю. Тихвинская и др. – М. : Просвещение, 1982. – 143 с.
6. Бесков В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии : Учеб. для вузов. / В. С. Бесков, В. С. Сафронов. – М. : Химия, 1999. – 472 с.
7. Бондаренко А. Д. Технология химической промышленности : Учеб. пособие / А. Д. Бондаренко, Ю. А. Гохберг, А. М. Паршиков. – Донецк : ДонНУ, 2002. – 143с.
8. Воронов Ю. В. Вотоотведение и очистка сточных вод : Учеб. для вузов / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – М. : Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.
9. Гончаров А.І. Хімічна технологія. Практикум / А. І. Гончаров, В. П. Михайленко. – К. : Вища школа, 1982. –246 с.
10. Брацыхин Е. А. Технология пластических масс : Учеб. пособие для техникумов / Е. А. Брацыхин, Шульгина Э. С. – Л. : Химия, 1982 – 328 с.
11. Гончаров А. І. Хімічна технологія : у 2 ч. / А. І. Гончаров, І. П. Середа – К. : Вища школа, 1979-1980. – 2 ч. -568с.
12. Грей Форест Добыча нефти / Форест Грей, пер. с англ. – М. : ЗАО « Олимп-Бизнес», 2001. – 416 с.
13. Гуль В. Е. Структура и механические свойства полимеров : Учеб. для хим. технолог. вузов / Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. – М. : Лабиринт, 1994. – 367 с.
14. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии : Учебник для вузов : в 2 кн. / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1995. – 2 кн.
15. Иванов С. В. Загальна хімічна технологія: навчально-методичний комплекс / С. В. Иванов, П. С. Борсук, Н. М. Манчук. – К. : НАУ, 2008. – 288 с.
16. Киперман С Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С. Л. Киперман. – М. : Химия, 1979. – 325 с.
17. Ключников Н. Г. Практические занятия по химической технологии / Н. Г. Ключников. – М. : Просвещение, 1978. – 233 с.

18. Кондауров Б. П. Общая химическая технология : Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б. П. Кондауров, В. И. Александров, А. В. Артемов. – М. : Издательский центр «Академия», 2005. – 336 с.
19. Кутепов А. М. Общая химическая технология : Учеб. для техн. вузов / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М. : Высш. школа, 1990 – 520 с.
20. Леонтьева А. И. Общая химическая технология : Учеб. пособие. / А. И. Леонтьева, К. В. Брянкин. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – 108 с.
21. Мельников Е. Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений : Учебник для техникумов / Е. Я. Мельников, В. П. Салтанова, А. М. Наумова, Ж. С. Блинова. – М. : Химия, 1983. – 432 с.
22. Мухленов И. П. Общая химическая технология : Учеб. для химико-техн. спец. вузов : в 2 т. / И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, Е. С. Тумаркина и др.; Под ред. И. П. Мухленова. – М. : Высш. Школа, 1984. – Т. 1 : Теоретические основы химической технологии. – 1984. – 256 с. ; т. 2 : Важнейшие химические производства. – 1984. – 288 с.
23. Позин М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии / М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк – Ленинград : Химия, 1985. – 384 с.
24. Соколов Р. С. Химическая технология : Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений : в 2 т. / Р. С. Соколов. – М. : Гуманит. изд. центр Владос, 2000. – 2 т.
25. Тихвинская М. Ю. Практикум по химической технологии: Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / М. Ю. Тихвинская, В. Е. Волынский. – М. : Просвещение, 1984. – 160 с.
26. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии : в 2 ч. / С. Уэйлес ; пер. с англ. ; под ред. В. С. Бескова. – М. : Мир, 1989. – 2 ч.
27. Фурмер И. Э., Зайцев В. Н. Общая химическая технология : Учеб. пособие для проф. техн. училищ / И. Э. Фурмер, В. Н. Зайцев. – М. : Высш. школа, 1978. – 264 с.

Література для поглибленого вивчення курсу:

1. Аверко-Антонович Л. А. Химия и технология синтетического каучука : Ученик и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений / Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, И. М. Давлетбаева, П. А. Кирпичников. – М. : Химия, КолосС, 2008. – 357 с.
2. Анохін В. В. Хімія і фізико-хімія полімерів / В. В. Анохін. – К. : Вища школа, 1972. – 371 с.

3. Бахарева В. Е. Переработка пластмасс : Справочное пособие / В. Е. Бахарева, В. В. Богданов, В. А. Брагинский и др. ; под ред. В. А. Брагинского. – Ленинград : Химия, 1985. – 296 с.
4. Бледнов Б.П. Расчеты по металлургии меди и никеля: Учеб. Пособие / Б. П. Бледнов, В. Е. Дульнева. – Красноярск : ГУЦМиЗ, 2004. – 120 с.
5. Бородулин Г. М. Нержавеющая сталь / Г. М. Бородулин, Е. И. Мошкевич. – М. : Металлургия, 1973. – 319 с.
6. Гарбар М. И. Справочник по пластическим массам / под ред. М. И. Гарбара, М. С. Акутина, Н. М. Егорова. – М. : Химия, 1967. – 462 с.
7. Глаголев С. П. Кварцевое стекло. Его свойства, производство и применение / С. П. Глаголев.; под ред. Н. Н. Яроцкого. – Москва-Ленинград : ОНТИ «Государственное химико-техническое издательство», 1934. – 214 с.
8. Гусев В. С. Химические волокна в текстильной промышленности / В. С. Гусев. – М. : Легкая индустрия, 1971. – 608 с.
9. Егоров Н. С. Биотехнология : Учеб. пособие для вузов : в 8 кн. / Н. С. Егоров, А. В. Олексин, В. Д. Самуилов ; под ред. Н. С. Егорова, В. Д. Самуилова. – М. : Высш. школа, 1987. – кн. 1 : Проблемы и перспективы. – 1987. – 159 с.
10. Зимин В. С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента / В. С. Зимин. – М. : Химия, 1974. – 328 с.
11. Иванова В. Н. Технология резиновых технических изделий : Учебник для техникумов / В. Н. Иванова, Л. А. Алешунина. – Ленинград : Химия, 1988. – 288 с.
12. Клевке В. А. Технология азотных удобрений : Учеб. пособие для химических техникумов / В. А. Клевке, Н. Н. Поляков, Л. З. Арсеньева – М. : Госхимиздат, 1956. – 287 с.
13. Клещев Н. Ф. Общая промышленная биотехнология : Технология бродильных производств : Учеб. Пособие / Н. Ф. Клещев, М. П. Бенько. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2007. – 200 с.
14. Корнеев В. И. Растворимое и жидкое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – Санкт-Петербург : Строй. издат, 1996. – 216 с.
15. Крашенинников С. А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия : Учеб. пособие для сред. ПТУ / С. А. Крашенинников. – М. Высш. школа, 1985 – 287 с.
16. Кутепов А. М. Химическая гидродинамика : Справочное пособие / А. М. Кутепов, А. Д. Полянин, З. Д. Запрянов и др. – М. : Квантум, 1996. – 336 с.
17. Левинский М. И. Хлористый водород и соляная кислота / М. И. Левинский, А. Ф. Мазанко, И. Н. Новиков. – М. : Химия, 1985. – 160 с.
18. Маньшина А. А. Химия и физика стекла / А. А. Маньшина, М. Д. Михайлов, И. А. Соколов. – СПб. : Изд-во СПб Гос ун-т, 2013. – 106 с.

19. Мухленов И. П. Технология катализаторов / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко ; под ред. И. П. Мухленова. – Ленинград : Химия, 1989. – 272 с.
20. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений : в 2 ч. / М. Е. Позин. – Л. : Химия, 1974. – 2 ч.
21. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон / З. А. Роговин. – М. : Химия, 1974. – 344 с.
22. Рязов А. Н. Технология производства химических волокон : Учебник для техникумов / А. Н. Рязов, В. А. Груздев, И. П. Бакшиев. – М. : Химия, 1980. – 448 с.
23. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов : Справочник / М. Ситтиг; пер. с англ. ; под ред. Эмануэля Н. М. – М. : Металлургия, 1985. – 408 с.
24. Соколовский А. А. Краткий справочник по минеральным удобрениям / А. А. Соколовский, Т. П. Унанянц. – М. : Химия, 1977. – 376 с.
25. Справочник нефтепереработчика : Справочник / под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина. – Ленинград : Химия, 1986. – 648 с.
26. Технология пластических масс / Под.ред. В. В. Коршака. – М. : Высш. школа, 1985. – 560 с.
27. Тихонов К. И. Электроосаждение металлов из органических растворителей : Учеб. пособие / К. И. Тихонов, Н. И. Агафонова. – Ленинград : Ленинградский ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. Ленсовета, 1979. – 83 с.
28. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л. Загальна технологія харчових виробництв у прикладах і задачах : Підручник / Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, С. І. Бухкало, П. О. Капустенко, Є. І. Орлова. – К. : Центр навчальної літератури, 2005. – 496 с.
29. Тугов И. И. Химия и физика полимеров : Учеб. пособие для вузов / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М. : Химия, 1989. – 432 ч.
30. Туголуков Е.Н. Математическое моделирование технологического оборудования многоассортиментных производств / Е.Н. Туголуков. – М. : «Издательство Машиностроение-1», 2004. – 100 с.
31. Уткин Н. И. Металлургия цветных металлов : Учеб. для техникумов / Н. И. Уткин. – М. : Металлургия, 1985. – 440 с.
32. Фараджева Е. Д. Общая технология бродильных производств : Учеб. и учеб. пособия для студентов вузов / Е. Д. Фараджева, В. А. Федоров. – М. : Колос, 2002. – 408 с.
33. Фиалков Ю. Я. Электровыделение металлов из неводных растворов / Ю. Я. Фиалков, В. Ф. Грищенко. – К. : Наук. думка, 1985. – 240 с.

- 34.Юркевич В. В. Технология производства химических волокон / В. В. Юркевич, А. Б. Пакшвер. – М. : Химия, 1987. – 304 с.
- 35.Якименко Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов / Л. М. Якименко. – М. : Химия, 1974. – 600 с.
- 36.Яковлев А. Д. Технология изготовления изделий из пластмасс / А. Д. Яковлев. – Ленинград : Химия, 1972. – 357 с.

Предметний покажчик

- А**
- абсорбент, 28
 - абсорбер, 141
 - абсорбційна
 - очистка, 27
 - система, 87
 - абсорбція, 25, 73
 - адіабатична, 152
 - ізотермічна, 152
 - рідинами, 27
 - фізична, 27
 - хемосорбція, 27
 - автоклав, 92, 251, 284, 319
 - агломерація, 33, 164
 - адгезія, 44
 - адсорбент, 28, 70, 219
 - адсорбція, 73
 - адсорбція твердими поглиначами, 28
 - аерація, 47
 - азеотропна суміш, 50, 80, 90, 151, 268
 - азурит, 186
 - акрилан *див Акрилонітрил*
 - акрилонітрил, 277, 306
 - алебастр, 125
 - аліт, 128
 - алкілцелюлоза, 300
 - алонж, 211
 - алуніт, 182
 - анатаз, 192
 - ангідрит, 129
 - анід, 303, 304
 - анортит, 115
 - антиоксидант, 316
 - апарат вакуум-випарний, 109
 - відпарний, 228, 243
 - гідроліз-апарат, 251
 - контактний, 59, 75, 87, 265
 - апатит, 95
 - атмосферно-вакуумна перегонка, 239
 - ацетат вторинний *див Диацетат*
 - ацетат первинний *див Триацетат*
 - ацетилцелюлоза, 296
 - ацетобутиратцелюлози, 296
- Б**
- бабіт, 206, 208
 - бакеліт, 292
 - бактеріальна чистота, 43
 - баласт, 99, 219
 - барабан обертовий, 157
 - барботаажний пиловловлювач, 27
 - барботування, 65
 - барвник, 282
 - барда сульфітно-спиртова, 254
 - башта
 - абсорбційна, 90
 - барботаажна, 22
 - водонагрівальна, 222
 - денітраційа, 64
 - доокиснювальна, 90, 95
 - окиснювальна, 64, 90, 95
 - поглинальна, 64, 95
 - промивна, 57
 - санітарна, 90
 - сатураційна, 221, 223
 - беліт, 131
 - бензин, 237, 240
 - бензин газовий, 241
 - білило свинцеве, 202
 - біогеотехнологія металів, 322
 - біотехнологія, 321
 - боксити, 181
 - бражка, 251
 - браунмилерит, 128
 - бродильний чан, 251
 - бродіння, 251, 324
 - бронза, 207
 - бурий залізняк, 163
 - бутадієн-ректифікат, 260
 - бутадієн-сирець, 259

В

в'язучий матеріал

- автоклавного твердіння, 123
- гідралічний, 123
- повітряний, 123

вагонетка, 223

вакуум-камера, 103

вакуум-насос, 26, 286

вакуум-фільтр, 103, 107, 141, 311

ванна

- вертикальна, 148
- осаджувальна, 299, 306
- пластифікаційна, 301
- ванна-прес мерсеризаційна, 299

вапно

- гашене, 125
- гідратне, 125
- грудкове негашене, 124
- мелене негашене, 124
- натронне, 141
- хлорне, 154
- вапно-кипілка, 124

вапняне молоко *див. Вапняне тісто*

вапняне тісто, 125

веркблей, 203

вертикал, 225

визрівання віскози, 300

викручування, 182

виливниця, 178

виморожування, 47, 73, 118

випарник, 77, 88, 242, 251, 259, 281

високомолекулярна сполука, 272

вихід

- за енергією, 147
- за струмом, 146
- концентрату, 33
- практичний, 10

відвал, 103

відновлювальна плавка, 202

відстійник, 36, 43, 251, 261

відстійник-пісочниця, 295

відстоювання, 41, 43, 213, 239

відход, 32

вініпласт, 285

вінол, 306

віскоза, 300

віскозний погріб, 300

внутрішнє згоряння, 219

вода

- атмосферна, 40
- грунтова, 40
- морська, 42
- наземна, 40
- оборотна, 40
- прісна, 42
- прозорість, 42

водяна сорочка, 187

волокно, 298

- ацетатне, 301
- моноволокно, 298
- поліамідне, 303
- поліефірне, 305
- синтетичне, 303
- текстильне, 298
- технічне, 298
- штапельне, 298
- штучне, 298

волочіння, 156

вулканізаційний котел, 319

Г

газ

- абгазний, 153
- водяний, 218, 234
- доменний, 170
- колошниковий, 170
- нітрозний, 82, 85
- оборотний, 249
- пічний, 53
- побутовий, 235
- коксний, 219, 225

газифікація, 232, 236

газогенератор, 232

- газозбірник, 227
газосепаратор, 231
галеніт, 202
галузь , 8
гальваностегія, 158
гарнісаж, 187
гартування, 209
геленіт, 115
гематит, 162
гетинакс, 287
гетит, 163
гідрататор, 255, 266
гідратація, 251
 етену пряма, 254
- гідрогематит, 163
гідрогенізація, 222
гідрогенізація вугілля, 229
гідролізер, 253
гідроформінг, 243
глазур, 120
глет, 202, 205
глина
 високопластична, 117
 вогнетривка, 118
 легкоплавка, 118
 малопластична, 118
 пластичність, 117
 тугоплавка, 118
- глинозем, 114, 181
горизонтальний розкладач, 149
горно, 166, 204
гравітаційне осадження, 27
гранично допустима концентрація, 27
гранулятор, 101, 315
грохот
 барабанний, 34
 двоситовий, 101
 плоский, 34
 хитаючий, 34
- грохочення, 36
гума, 314
 барвник, 316
 динамічна втома, 316
- зношування, 316
старіння, 316
стомлення, 316
- гумозмішувач, 317
гута, 130
гутництво, 130
- Д**
- дегідрування, 244, 257
дезаерація, 47
дезінтегратор, 230
декарбонізація, 144
декомпозит, 182
декор, 122
депресор, 38
деревина балансована, 293
деструкція, 230, 277
десульфуризація, 301
детандер, 25
деформація високопластична, 272
дивініл, 309
дистилят, 26, 240
дистиляція, 25, 47
дифузія
 молекулярна, 17
 турбулентна, 17, 23
- дифузор, 145, 184
діаграма стану, 20
добриво
 азотне, 94
 бактеріальне, 94
 калійне, 94
 комплексне, 94
 мінеральне, 94
 мішане, 94
 непряме, 95
 органічне, 94
 повне, 94
 пряме, 94
 складне, 94
 фізіологічнокисле, 95
 фізіологічнолужне, 95
 фізіологічнонейтральне, 95

фосфатне, 94

додекалактама, 305
доломіт, 117
доменний процес, 165
домна *див. Піч доменна*
дорозчинник, 306
дрібняк, 303
дробарка
 валкова, 34, 229
 конусна, 34
 ударна, 34
 ударно-відцентрова, 34
 щоква, 33

дроселювання, 70
дросельний вентиль, 25

E

ебоніт, 320
екстракт, 25
екстрактор, 103
екстракційна ректифікація, 258
екстракційна фосфатна кислота, 102
екстракція, 25
екструдер, 292, 305
екструзія, 292
електродіаліз, 47
електроліз, 146
електролізер, 149, 209
електроосмос, 47
електротермічне виробництво, 177
електрофільтр, 26, 56, 65, 104, 228
електрохімія, 145
електрошлаковий переплав, 179
енант, 304
епсоміт, 208
етилцелюлоза, 296
етрол, 296
ефект Джоуля, 308

Є

ємність поглинання, 46

Ж

жалюзі, 27

З

загартування, 263
заготовка, 179, 292, 319
закон Фарадея, 146
залізняк
 магнітний *див Магнетит*
 шпатовий *див Сидерит*
 червоний *див Гематит*

залізо

α -залізо, 162
 γ -залізо, 162
 δ -залізо, 162
аустеніт, 162
губчасте, 165
ледебурит, 162
мартенсит, 162
перліт, 162
ферит, 162
цементит, 162

заплічки, 167

затверднювач, 279

збагачення, 33

 гідравлічне, 36
 гравітаційне, 36
 електромагнітне, 36
 повітряне, 36
 термічне, 39

зв'язок силосановий, 290

згущення, 321

злив, 135

зливков, 179, 197

змішувач Бенбери, 315

зnezараження, 48

знесолення, 47

зольний компонент, 225

зона

 екзотермічна, 128
 кальцинування, 128

спікання, 128
сушки, 127

I

ізобара Вант-Гоффа, 20
ізогіпс, 125
ільменіт, 164, 192
ільменітовий концентрат, 192
імпелер, 38
інгібітор, 269, 316
інгредієнт, 315
інерційне пиловловлення, 27
інтенсивність роботи апарату, 10
іоніт
 Cl-аніоніт, 46
 Na-катіоніт, 46
 H-катіоніт, 46
 OH-аніоніт, 46
 пермутит, 46
іоннообмінник, 46

K

каїніт, 106, 208
каламін, 210
каландр, 285, 317
кальцинування, 143
камера
 багатополична, 154
 вулканізаційна, 320
канал литтєвий, 291
каолін, 117, 182
капролактам, 270, 303
капрон, 303
карбамід, 109
карналіт, 106, 208
каситерит, 207
каталіз, 41
каталізатор
 залізо-хромовий, 269
 стирол-контакт, 269
 хромовий, 280
 Циглера-Натта, 275, 282
 цинк-хромовий, 248

каталізаторна коробка, 77
каталітичний крекінг, 242
каталітична отрута, 73
католіт, 148
каупер, 170
каустифікатор, 145
каустифікація, 144, 295
каучук, 308
 акриловий, 314
 бутадієнметилстирольний, 311
 бутадієннітрильний, 312
 бутадієнстирольний, 311
 бутилкаучук, 313
 етиленпропіленовий, 312
 ізопреновий, 310
 лактопрен *див Акриловий*
 найрит *див Хлоропреновий*
 натрій бутадієновий, 310
 неопрен *див Хлоропреновий*
 полісульфідний, 312
 поліуретановий, 314
 силіконовий, 313
 силоксан *див Силіконовий*
 синтетичний дивініловий, 310
 спеціальний, 309
 тіокол *див Полісульфідний*
 універсальний, 309
 фторкаучук, 313
 хлоропреновий, 312

каучукотерка, 315
кварц, 114
кек, 214
кераміка, 117
 будівельна, 117
 вогнетривка, 117
 облицювальна, 117
 спеціальна, 117
 тонка, 117

керамічний човник, 135
кислий гудрон, 244
кислотність, 42
кізерит, 129, 208
кларк, 32
класифікація сировини, 33

клинкер, 126
клітковина, 292
коагулянт, 43
коагуляція, 41, 43
ковелін, 186
коефіцієнт використання, 10
кокс
 горішок, 227
 дріб'язок, 227
 металургійний, 164, 227

коксівий бік, 226
коксування, 224
колоксилін, 296
колона
 барботажна, 89, 252
 барботажна зливна, 25
 барботажна провальна, 25
 вибільовальна, 92
 відпарна, 253, 255
 дистиляційна, 141
 осаджувальна, 141
 пекова, 228
 попередньої карбонізації, 141
 промивна, 141
 регенераційна, 243
 ректифікаційна, 69, 90, 228, 240
 синтезу, 77, 248

колоша, 168
колошник, 165, 167
комплексне використання сировини, 32
компресор
 відцентровий, 26
 осьовий, 26
 поршневий, 26
 ротаційний, 26

конвекція *див. Дифузія*
конверсія
 метану, 219
 чадного газу, 218

конвертор, 173, 218
конденсатор, 71, 211, 251
концентрат, 33

концентратор, 65
концентрування *див Збагачення*
корд, 317
корунд, 114
котел-утилізатор, 87, 255
крекінг вуглеводнів, 241
крекінг-залишок, 242
кремнезем, 114
кристалізатор, 197
кристобаліт, 114
ксантогенат целюлози, 300
ксантогенація, 300
ксантозмішувач, 300
кування, 156
купель, 205
купоросне масло, 90
куприт, 186

Л

лавсан, 305
лангбеніт, 106
латекс, 309
леткі речовини, 217
лимоніт, 163
лиття, 156
лігнін, 251, 293
ліквація, 204, 213
ліпарит, 192
логістика, 11
луг
 зелений, 295
 сульфітний, 251
 чорний, 295

льотка
 чавунна, 167, 169
 шлакова, 169

М

магнезит, 117, 208
малахіт, 186
масло
 індустріальне, 238
 спеціальне, 239

циліндрове, 239
масопередача, 17, 25
матеріальний баланс, 11
маточний розчин, 107
матриця, 289
машина
 паперововіддільна, 296
 промазувальна, 318

машинний бік, 226
меланж, 64, 81
мембранна сепарація, 41
мергель, 114, 126
мерсеризація, 299
метал
 благородний, 156
 важкий, 156
 заурановий, 156
 кольоровий, 156
 легкий, 156
 радіоактивний, 156
 рідкісний, 156
 рідкоземельний, 156
 розсіяний, 156
 чорний, 156, 158

металургія, 156
метанування, 73
метод
 амоніачний, 69
 арсено-содовий, 74
 відцентровий, 28
 Вінклера, 50
 галургії, 106
 горнової плавки, 204
 дуговий, 68
 зейгерування, 205
 карбонатний, 74
 Карсол, 73
 термічний, 29
 транспортних реакцій, 200
 флотації, 107
 ціанамідний, 68

мідь чорнова, 189
мішалка, 103, 118, 182, 213, 310

млин
 барабанний, 34
 вібраційний, 34
 кільцевий, 34
 колоїдний, 34
 струмінний, 34

моногідрат, 50
мономер, 272
муліт, 114
мундштук екструдеру, 292

H

надсинтез, 321
найлон, 304
напівкоксування, 229
напівфабрикат, 32
наповнений пластик, 279
наповнювач, 279, 316
 активний, 316
 інертний, 316

насос
 динамічний, 26
 об'ємний, 26
 тертя, 26

нафта, 236
нейтралізація, 47
некаль, 311
неперервний розлив сталі, 179
нефелін, 181
нитка
 комплексна, 298
 філалитна, 298

нітроза, 63
нітролеум, 92
нітрон *див Акрилонітрил*
нітрофоска, 108
нітроцелюлоза, 296

О

область реакції

перехідна, 22

дифузійна, 22

кінетична, 22, 111

обпал, 119

окатиш, 159

окиснювальне число, 42

октанове число, 238

олеум, 50

олово

хлорне, 207

чорнове, 207

орлон *див Акрилонітрил*

очистка етаноламінна, 73

П

палета, 164

паливо, 216

дизельне, 238

карбюраторне, 237

котельне, 238

легке, 238

моторне, 237

реактивне, 238

робоче, 216

умовне, 216

пек, 140, 183, 203, 229

перегонка, 25

перегрівач, 259

перегрупування Бекмана, 270

переддозрівання, 300

перенапряга на електроді, 146

період релаксації, 273

перовскіт, 192

персаніт, 144

пилоосаджувальна камера, 27

пінопласт, 290

піноскло, 136

піноутворювач, 38

пірит, 52

пірогаз, 247, 255

пірокерам, 137

піроксилін, 296

піроліз, 219, 222, 243

піроліз деревини, 223

піч

барабанна обертова, 24, 127

в завислому стані, 24, 53

вакуумна дугова, 197

ванна, 24

ватержакетна, 187

відбивна (полуменева), 25, 207

горизонтальна, 52

доменна, 164, 167

електрична, 24, 176, 207

електродугова, 24, 193

з виносними пальниками, 124

з киплячим шаром, 24, 53

камерна, 25

контактна, 259

мартенівська, 175

механічна (полична), 24, 53

непрямого нагрівання, 24

обертова, 145, 183

паливна, 24

промислова, 23

прямого нагрівання, 24

трубчаста, 24, 228, 231, 243

тунельна, 24, 223

шахтна, 24, 202, 224,

шахтна, пересипна, 124

шахтна, електроопору, 194, 196

плав, 109, 139

плав полімеру, 298

плавень, 118

пластикат, 285

пластикація, 315

пластифікатор, 279, 316

пластифікатор Гордона, 315

пластичний матеріал, 279

пластмаса

термопластична, 279

термореактивна, 279

платформінг, 243

- плита деревинностружкова, 288
 повітрянагрівач *див Каупер*
 под, 127, 169
 подвійне контактування, 60
 подвійний суперфосфат, 101
 полива, 120
 полігаліт, 106
 поліконденсація, 277
 в блоці, 277
 в емульсії, 278
 в розплаві, 278
 в розчині, 278
 міжфазова, 278
- полімер, 272
 атактичний, 274
 гетероланцюговий, 273
 гетерополімер, 273
 гомополімер, 273
 еластомер, 274
 елементорганічний, 273
 ізотактичний, 273
 карбланцюговий, 273
 лінійний, 273
 нестереорегулярний, 273
 пластомер, 274
 розгалужений, 273
 синдіотактичний, 274
 синтетичний, 273
 сітчастий *див. Тривимірний*
 стереорегулярний, 273
 термопластичний, 274
 терморективний, 274
 тривимірний, 273
 штучний, 273
- полімеризація, 274
 бісерна *див Краплинна*
 в блоці, 274, 276
 в емульсії, 277
 в розчині, 276
 в суспензії, 277
 гетеролітичний спосіб, 275
 гомолітичний спосіб, 275
 графтополімеризація, 274
 краплинна, 277
 ланцюгова, 274
 співполімеризація, 274
 ступінчаста, 274
- поліморфізм, 156
 полісилоксан, 290
 поліуретан, 289
 польовий шпат, 117
 пом'якшення води, 45
 вапняковий метод, 45
 електрохімічний метод, 47
 іонообмінні методи, 46
 натронний метод, 45
 содовий метод, 45
 термічний метод, 45
 фосфатний метод, 45
 хімічний метод, 45
- пороутворювач, 279
 порофор, 291, 316
 порошкова металургія, 158
 портландцемент, 126
 порядок реакції, 17
 потенціал розкладу електроліту, 146
 потужність, 9
 правило фаз, 20
 преполімер, 276
 прес
 вальцьовий, 194
 гідравлічний, 300
 гідравлічний вулканізаційний, 319
 прес-форма, 289, 291
 преципітат, 102
 приманка, 136
 припой, 208
 прискорювач вулканізації, 315
 продуцент, 321
 прокат, 156, 178
 промивник, 141
 промислова водопідготовка, 43
 промисловість, 8
 простий суперфосфат, 96
 процес, 18
 безперервний, 18
 вторинний металургійний, 157
 гетерогенний, 19

гідрометалургійний, 157
гомогенний, 19
електрометалургійний, 145, 157
електрохімічний *див.*
 Електрометалургійний
замкнутий, 19
карбонізації, 141
Коджі, 326
консекутивний, 20
мартенівський, 174
первинний металургійний, 157
перехресний, 18
періодичний, 18
пірометалургійний, 157
послідовно-відкритий, 19
протиточний, 18
прямоточний, 18
рудний, 174
скрапний, 174
скрапно-рудний, 175
форкарбонізація, 141
циркуляційний, 19

пуансон, 289
пульпа, 36, 98, 101, 126, 183, 213
пуста порода, 157, 167
пусьєра, 209

P

раймування, 211
рафінад, 25
рафінування, 186, 204, 213
 вогняне, 190
 електролітичне, 190, 206

реагент вулканізуючий, 315
реактор-нейтралізатор, 109
реактор-сатуратор, 228
реакція
 транспортна, 158
 Фриделя-Крафтса, 268

регенерат, 314
регулятор, 39
резит, 288

резитол, 288
резол, 288
ректифікат *див. Дистилят*
ректифікація, 25, 39, 70
рельєфний декор, 122
реторта, 196, 211, 224, 259
ретроградація, 97
ретур, 101
риформінг, 243
розбризувач, 109
розкладач, 149
розпар, 165
розплав прядильний, 298
розсіл, 140
розчин
 маточний, 142
 прядильний, 302

рольганг, 179
ротор шипований, 315
рубильна машина, 293
руда, 32
 кисла, 157
 основна, 157
 поліметалічна, 157
 середня, 157

рутил, 192

C

селективність, 10
сепаратор, 36, 77, 110, 228, 231, 249
сечовина, 110
сидерит, 163
сильвін, 106
синтетичний шлак, 179
сирий бензен, 227
сировина, 32
 горюча, 32
 мінеральна, 32
 нерудна, 32
 рослинна, 33
 рудна, 32
 тваринна, 33
 технічна, 33

- харчова, 33
- ситал, 137
- скіп, 167
- склепіння, 173, 175, 177
- скло, 133
- гомогенізація, 134
 - дегазація, 134
 - довге, 131
 - кварцове, 131
 - коротке, 131
 - натрієве, 137
 - органічне, 286
 - освітлення 134
 - охолодження, 135
 - силікатоутворення, 134
 - склоутворення, 134
 - увіолеве, 131
 - формування, 135
- скловолокно, 136
- склокераміка, 137
- склопластик, 137
- склотекстоліт, 136, 287
- склофарфор, 137
- скрубєр, 27, 228, 248, 253, 258, 262
- смітсоніт, 210
- смола
- епоксидна, 289
 - кам'яновугільна, 228
 - новолачна, 289
 - поліконденсаційна, 286
 - резольна, 286
- сода, 139
- ретортна, 143
 - харчова, 144
- солемісткість, 42,
- соленоїд, 198
- солод, 250
- сорбція, 41
- сортування, 33
- спирт
- сульфітний, 251
 - ректифікат, 250
- сирець, 249, 250, 256
- спікання, 33, 114, 158, 164
- сплав, 157
- спосіб
- Байєра, 182
 - башенний *див Нітроз ний*
 - бесемєрівський, 172
 - бобінний, 301
 - Гарріса, 205
 - гідрометалургійний, 191, 213
 - дистиляційний, 210
 - залізопаровий, 218
 - камерний *див Нітрозний*
 - киснево-конверторний, 173
 - купельювання, 205
 - Левіга, 145
 - мартенівський, 174
 - нітрозний, 50
 - Паркеса, 205
 - спалювання, 201
 - сульфатнокислотний, 252
 - томасівський, 172
 - центрифугальний, 301
- стабілізатор, 279
- сталь, 162
- стан
- листопрокатний, 179
 - обжимний, 178
 - сортовий, 179
- станин, 207
- ступінь
- вилучення, 33
 - збагачення, 33
 - перетворення, 10
 - полімеризації, 272
 - свободи, 20
- сублімація, 158, 210
- субстрат, 321
- суперфосфатна камера, 98
- сухий залишок, 42
- сушарка барабанна, 110
- сфалерит, 52, 210

сфен, 192
сцежа, 295

T

твердість води

загальна, 42
постійна, 42
тимчасова, 42

текстоліт, 287

теломеризація, 305

температура

склування, 272
текучості, 272

тенорит, 186

теплове випромінювання, 23

тепловіддача, 23

теплоносій, 23

теплообмін, 23

теплообмінник, 23, 59, 77, 110, 150, 218

змішування, 24
пековий, 229
поверхневий, 24

теплопередача, 23

теплопровідність, 23

теплотворна здатність, 216

теракот, 115

терилен *див Лавсан*

термічна обробка, 156

термічна фосфорна кислота, 103

термоліз, 217

терморелаксація, 303

технологія, 8

титаніт *див Сфен*

титанова губка, 197, 200

титановий шлак, 193

титаномагнетит *див Ільменіт*

томасшлак, 173

тридиміт, 114

триплекс, 136

тужавіння, 129

У

уповільнювач вулканізації, 315

Ф

фаза скловидна, 115

фаоліт, 288

фарфор, 115, 120

твердий, 121

феритовий див. *Художній*

художній, 121

фенопласт, 286

ферит, 121

ферментація, 321

феросплав, 172

ферованадій, 172

феровольфрам, 172

феромарганець, 172

феросиліцій, 172

ферохром, 172

філь'єра, 299

фільтр

піщаний, 45

сучкоуловлювач, 295

фільтрування, 40

об'ємне, 44

опорне *див Поверхневе*

осадове *див Поверхневе*

поверхневе, 45

флегма, 25, 240

флокулянт, 43

флокуляція, 40

флотаційна машина

механічна, 38

пневматична, 38

пневмомеханічна, 38

флотаційний колчедан, 53

флотація, 37, 41, 44

флотореагент, 38

флюс, 161, 164

форполімер, 283
фосфорит, 95
фракція, 34, 53
фреза, 98
фурма, 165, 168, 173
фурменій пояс, 169
фус, 228
футерування, 117, 174, 186, 294

Х

халькозин, 186
халькопірит, 52, 186
хімічна технологія, 8
хладагент, 24
хлоратор
 з киплячим шаром, 195
 шахтний *див. Піч шахтна електроопору*

холодильник, 60, 78, 249
 феросилідовий, 90
 швидкісний, 91
 відстійник, 269
 конденсатор розсільний, 92

холодний байпас, 78

Ц

царга, 141
цегла
 динасова (вогнетривка), 225
 шамотна, 167

целлон, 297
целулоїд, 297
целюлоза, 292
 жорстка, 295
 м'яка, 295
 диацетат, 301
 триацетат, 301

цементит, 162, 171
церусит, 202
цетанове число, 238
циклізація внутрішньомолекулярна, 277
циклізація, 244
циклон, 26, 56, 187, 235
ціанамід, 68
цівка, 299

Ч

чавун, 162, 167
 білий, 171
 ливарний *див Сірий*
 переробний *див Білий*
 сірий, 171

черепиця, 115
чорний контакт, 239, 244

Ш

шахта, 165
швидкісна варка, 296
шеніт, 106
широка фракція, 231
шихта, 104, 133, 164, 174, 194, 212, 226, 261
шлак, 165, 188, 203
шлам, 126, 182, 261
 білий, 184
 червоний, 230

шлікер, 118
шпейза, 203
шприц-машина, 318
шприцювання, 318
штампування, 156, 199, 291
штейн, 188, 203
штейн білий, 189
шуба, 262
шумівка, 204

Навчальне видання

ДЕНИСЮК Роман Олександрович

Хімічна технологія

Підручник

Дизайн обкладинки Д. В. Єрко
Комп'ютерне верстання Р. О. Денисюк

Підп. до друку 07.12.2017.

Формат 60x84/16. Папір офсетний Гарнітура Times New Roman Cyr. Друк
різографічний.

Ум. друк. арк. Обл.-вид. арк.

Наклад 200 пр.

Зам. №

Видавництво Житомирського державного університету імені Івана Франка
10008, м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ЖТ № 10 від 07.12.2004 р.

електронна пошта (E-mail): zu@zu.edu.ua