



В підручнику висвітлюються загальні питання та закономірності хімічної технології, дається коротка історія виробництв, розглядаються апарати хімічної промисловості та принципи їх роботи, описуються основні способи обробки і переробки сировини, показано етапи та особливості отримання продукції хімічних виробництв неорганічних, органічних та простих речовин. Основна увага приділена хімічним процесам та технологічним умовам виробництв.

До кожного розділу пропонуються контрольні питання, тестові завдання та розрахункові задачі.

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

Денисюк Р., Камінський О., Кучерук С.

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

Денисюк Роман,
Камінський Олександр,
Кучерук Сніжана

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ



**ДЕНИСЮК РОМАН,
КАМІНСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР,
КУЧЕРУК СІЖАНА**

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

Підручник

2026

УДК 66 : 546 : 547 (075.8)

ДЗЗ

*Рекомендовано до друку вченою радою
Житомирського державного університету імені Івана
Франка (протокол № 5 від 27.02.2026 р.)*

Рецензенти:

Чигиригець Олена – доктор технічних наук, професор, професор кафедри фізичної хімії Національного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

Голіченко Олександр – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фармації, хімії та технологій ННІ УДХТУ Українського державного університету науки і технологій;

Кичкирук Ольга – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка.

ДЗЗ **Денисюк Р.О., Камінський О.М., Кучерук С.В.** Хімічна технологія : підручник. 2–ге вид., доповн. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2026. 412 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, здобувачів освіти природничих, хімічних та технологічних спеціальностей, вчителів шкіл та широкого кола читачів.

УДК 66 : 546 : 547 (075.8)

© Денисюк Р.О., 2026

© Камінський О.М., 2026

© Кучерук С.В., 2026

© ЖДУ імені Івана Франка, 2026

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	35
§ 2.1. Добування і підготовка сировини до переробки	36
§ 2.2. Способи збагачення твердих матеріалів	37
§ 2.3. Вода в хімічній промисловості	42
§ 2.4. Характеристика природних вод	43
§ 2.5. Підготовка технологічної води	46
§ 2.6. Поняття про ГДК води	52
Розділ 3 Виробництво сульфатної кислоти	55
§ 3.1. Методи виробництва сульфатної кислоти	55
§ 3.2. Отримання пічного газу	56
§ 3.3. Виробництво сульфур (VI) оксиду	63
§ 3.4. Поглинання сульфур триоксиду	66
§ 3.5. Нітрозний спосіб виробництва сульфатної кислоти	69
Розділ 4 Виробництво амоніаку	74
§ 4.1. Зв'язаний азот і амоніак	74
§ 4.2. Методи зв'язування атмосферного азоту	75
§ 4.3. Отримання азоту і кисню розділенням повітря	76
§ 4.4. Фізико-хімічні основи процесу синтезу амоніаку	78
§ 4.5. Каталітичні отрути	80
§ 4.6. Способи виробництва синтетичного амоніаку	82
Розділ 5 Виробництво нітратної кислоти	89
§ 5.1. Контактне окиснення амоніаку	90
§ 5.2. Окиснення нітроген (II) оксиду до діоксиду	94

§ 5.3.	Виробництво розведеної нітратної кислоти	96
§ 5.4.	Виробництво концентрованої нітратної кислоти	98
Розділ 6	Виробництво мінеральних добрив	105
§ 6.1.	Класифікація добрив	105
§ 6.2.	Фосфатні добрива	106
§ 6.3.	Виробництво фосфатної кислоти	113
§ 6.4.	Технологія виробництва калійних добрив	116
§ 6.5.	Азотні добрива	119
Розділ 7	Силікатні вироби	126
§ 7.1.	Виробництво кераміки	128
§ 7.2.	В'язучі матеріали	135
§ 7.3.	Виробництво скла	142
Розділ 8	Содове виробництво	152
§ 8.1.	Виробництво кальцинованої соди	152
§ 8.2.	Виробництво каустичної соди хімічними методами	157
§ 8.3.	Електрохімічні процеси	158
§ 8.4.	Виробництво хлору	160
§ 8.5.	Виробництво хлоридної кислоти	164
§ 8.6.	Виробництво хлорного вапна	167
Розділ 9	Металургія	170
§ 9.1.	Способи відновлення металів	171
§ 9.2.	Металургія чорних металів	172
§ 9.3.	Підготовка сировина для виробництва чавуну	177
§ 9.4.	Процес доменної плавки	179
§ 9.5.	Види і склад чавунів	185
§ 9.6.	Виробництво сталі	186
Розділ 10	Металургія кольорових металів	197
§ 10.1.	Виробництво алюмінію	197
§ 10.2.	Виробництво міді	202
§ 10.3.	Виробництво титану	207
§ 10.4.	Отримання титан діоксиду	216
§ 10.5.	Виробництво свинцю	225
§ 10.6.	Виробництво олова	230
§ 10.7.	Виробництво магнію	231
§ 10.8.	Отримання цинку	324

Розділ 11	Сучасні матеріали	241
§ 11.1.	Магнітні матеріали та їх класифікація	241
§ 11.2.	Основні технологічні схеми виготовлення феритів	246
§ 11.3.	Синтез матеріалів зі структурою шпінелі золь-гель методами	249
§ 11.4.	Загальна характеристика неорганічних складнооксидних сполук зі структурою шпінелі	252
§ 11.5.	Отримання твердо фазних матеріалів	258
§ 11.6.	Вирощування монокристалів	261
Розділ 12	Хімічна переробка палива	268
§ 12.1.	Виробництво водню	269
§ 12.2.	Технології хімічної переробки твердого палива	273
§ 12.3.	Коксування кам'яного вугілля	277
§ 12.4.	Гідрогенізація вугілля	281
§ 12.5.	Газифікація твердого палива	284
§ 12.6.	Нафта та продукти її переробки	288
§ 12.7.	Крекінг вуглеводнів	293
§ 12.8.	Очищення нафтопродуктів	296
Розділ 13	Основний органічний синтез	301
§ 13.1.	Отримання метанолу	301
§ 13.2.	Способи виробництва етанолу	304
§ 13.3.	Виробництво бутадієну	310
§ 13.4.	Виробництво ацетилену	314
§ 13.5.	Отримання деяких органічних речовин	319
Розділ 14	Високомолекулярні сполуки	328
§ 14.1.	Методи виробництва полімерних матеріалів	331
§ 14.2.	Пластмаси	335
§ 14.3.	Поліконденсаційні смоли	344
§ 14.4.	Виробництво целюлози та її використання	351
Розділ 15	Хімічні волокна	362
§ 15.1.	Штучні волокна	364
§ 15.2.	Синтетичні волокна	368
Розділ 16	Каучуки та гума	375
§ 16.1.	Властивості природного та синтетичного канчуків	375
§ 16.2.	Виробництво синтетичних каучуків	376

§ 16.3. Виробництво гуми	381
Розділ 17 Основи біотехнології	390
§ 17.1. Добування металів за допомогою біотехнологій	391
§ 17.2. Біотехнологія виробництва розчинників	392
§ 17.3. Виробництво органічних кислот	393
Список літератури	398
Предметний покажчик	400

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 конкуренції на світовому рівні, необхідно впроваджувати в хімічну промисловість сучасні досягнення науки і техніки, яке неможливе 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 невід'ємною частиною розвитку сучасних підприємств. В той же час з метою оптимізації та інтенсифікації отримання готової продукції необхідно використовувати обладнання, установки та апарати, які виготовленні з сучасних матеріалів, витримують відповідні умови синтезів, враховують особливості того чи іншого виробництва. Важливою складовою 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 знаннями хімічної науки 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.

Продукти хімічної промисловості завжди оточують кожного з нас в прямому або опосередкованому вигляді, що є невід'ємною частиною існування людства. Такі продукти можуть давати безпосередньо споживчі матеріали, бути сировиною для них або використовуються у якості полегшення пристосування людства до навколишнього середовища. Так переробка палива (випального) 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, порошок, оцтову кислоту, спирти, ацетон, каніфоль.

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

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 тварини);
- екологія (охорона навколишнього середовища);
- ботаніка, зоологія, фізіологія;
- економіка (енергозатрати, матеріальний баланс, рентабельність);
- теплотехніка (використання обладнання, що працює за діаметрально протилежних температурних умов);
- електротехніка (використання електричного обладнання, датчиків, контролерів).

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. Промисловість класифікують за назвами галузей і становлять відповідну промисловість у вузькому розумінні цього поняття.

За економічною діяльністю галузі хімічної промисловості поділяються 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 готової продукції;
- 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, а також від вартості та витрат палива і енергії.

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

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

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 та передбачає наступний розподіл: на хімічну промисловість – 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, Донецька, Запорізька, Київська, Луганська, Львівська, Черкаська.

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;

6. 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 в Україні, але в 1777 р. їх відновили. Вже у 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. В Україні було відоме виробництво амоніачної 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 Сіверськодонецькому 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 тону 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, Туркменістан. 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 Бахмуту і Слов'янська, вапняки Донецької області та Автономної Республіки Крим.

Розміщення *коксохімічної 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. *t* 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 та 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). 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, Кадіївці 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. У 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. Станом на 2025 рік в Україні функціонує близько 150 хіміко-фармацевтичних підприємств.

§ 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 до 2022 року складала 3-4%. Споживання хімічної продукції в Україні зосереджена в сільському господарстві (51%), харчовій промисловості (28%), гуми та пластмаси (17%).

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 виробництва 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 на Донбасі (Бахмут, 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 бромів озера Сиваш. Сировинну базу хімічної промисловості України становлять також вугілля, продукти коксового виробництва, горючі гази 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 160 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, особливо 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).

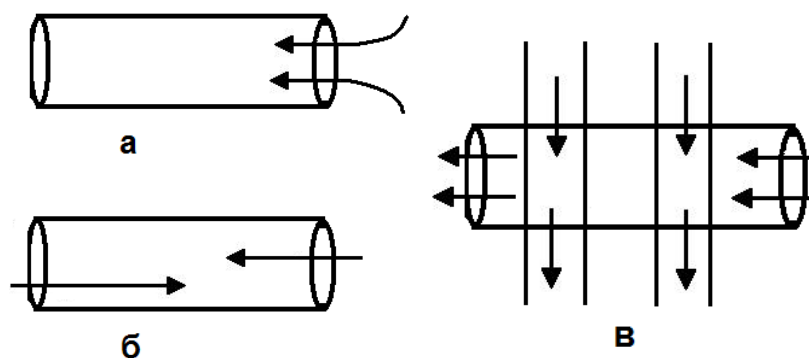


Рис. 1. Напрями потоків реагуючих речовин: а – прямотечія, б – протитечія, в – перехресні потоки

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)

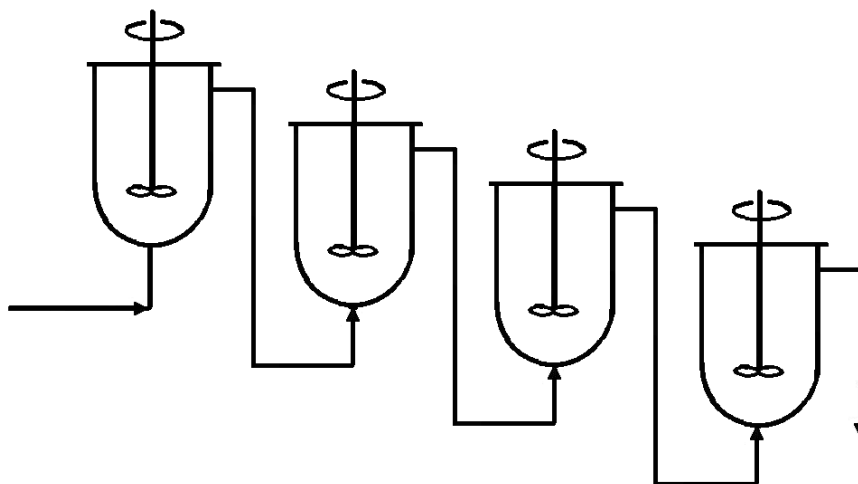


Рис. 2. Каскад послідовних однотипних реакторів

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* – хімічні реакції, взаємодіючі речовини в 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.

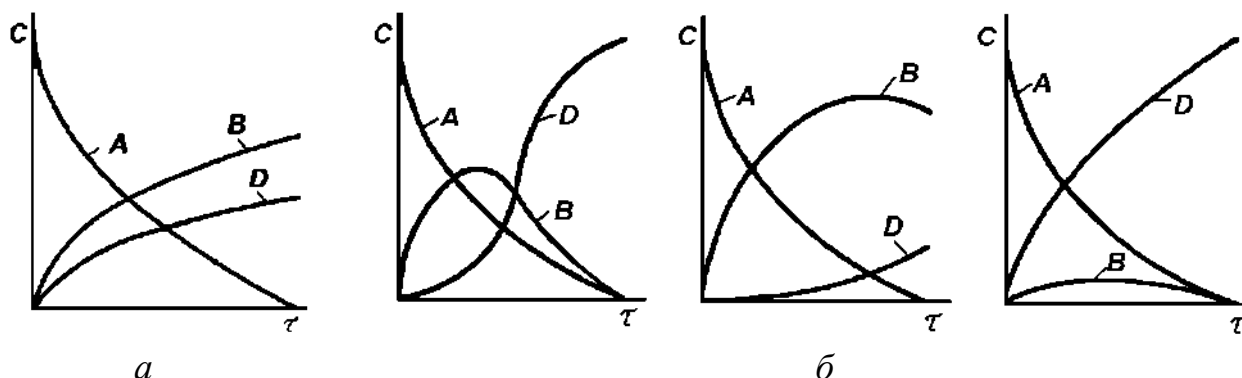
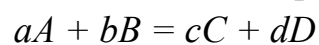


Рис. 3. Зміна концентрацій реагуючих речовин в бінарній паралельній необоротній реакції $B \leftarrow A \rightarrow D$ (а) та в послідовних необоротних реакціях $A \rightarrow B \rightarrow D$ (б)

§ 1.6. Рівновага в технологічних процесах

Більшість промислових хімічних реакцій оборотні. При зміні умов проведення реакцій, 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 конденсації 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 компонента, що вступає в реакцію. Наприклад:



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 Арреніуса:

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

Після логарифмування якого отримаємо:

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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 (*барботажні башти*, 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 нагрівними агентами (*теплоносіями*), а речовини з нижчою температурою – охолоджуючими агентами (*хладагенти*).

Основними джерелами тепла є пічні гази або електрична енергія, при чому отримане тепло необхідно транспортувати до певного середовища проміжними носіями. В якості проміжних носіїв використовують гарячу воду (до 100°C), водяну пару (до 190°C), перегріту воду (до 350°C і тиску до $200 \cdot 10^5 \text{ Па}$), мінеральні масла (до 300°C), органічні рідини (250-400°C), розплавлені солі, рідкі метали та сплави (до 800°C). Вибір теплоносія залежить від необхідної температури, способів її регулювання, інертності, токсичності, термічної стійкості носія. Часто використовують нагрівання пічними газами через стінку нагрівальних апаратів (рис. 4, а), при чому можна досягти температуру 1000-1100°C. Також передача тепла може здійснюватись при безпосередньому контакті інертного теплоносія з сировиною (рис. 4, б). Досить поширеним є теплопередача між продуктами взаємодії та новими порціями сировини (рис. 4, в і 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.

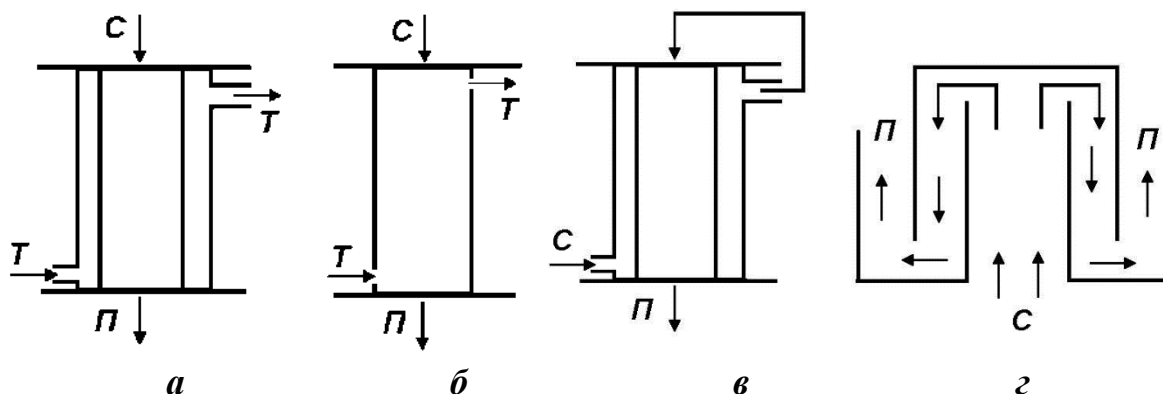


Рис. 4. Теплопередача від теплоносія (T) сировині (C) з отриманням продуктів взаємодії (P): а – через стінку теплообмінника, б – при безпосередньому контакті, в, з – за рахунок тепла хімічної взаємодії.

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 $-272,7^{\circ}\text{C}$. 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 протікає 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 фазою, 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 рідкої фази, яка безперервно сполучена 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 завислих 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 застосовується лише для великих часток діаметром більше 50-100 мкм, при чому ступінь очищення становить не більше 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 вибіркової розчинності газо- і пароподібних домішок у рідині (*фізична абсорбція*) або на вибіркового поглинання 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 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 набувають все більшого поширення завдяки глибокому очищенню газів (до 99,9%) від токсичних домішок 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 та спосіб хімічної взаємодії домішок з сухими поглиначами і окиснення домішок озоном. 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, при чому температура процесу досягає 750-900°C, а 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 палива у вигляді 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, твердих відходів і не 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 таблиці 1 вибірково наведено *ГДК* деяких атмосферних забруднювачів.

Таблиця 1

Гранично допустимі концентрації атмосферних забруднювачів

Речовини	ГДК, мг/м ³ макс. (разова середньодобова)	
	ГДК _р	ГДК _с
Амоніак	0,2	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. Назвіть основні техно-економічні показники, що використовуються для оцінки рентабельності підприємства, та поясніть різницю між потужністю та інтенсивністю роботи апарату.
3. Які фактори можуть обмежувати швидкість хімічної взаємодії? Яка різниця між дифузійним і кінетичним механізмом реакції?

4. Чим відрізняються хладагенти від теплоносіїв? Які речовини виконують функцію теплопередачі?
5. Визначте послідовність очистки газів від забруднень твердими частками.

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Яке з наведених визначень відповідає поняттю «хімічна технологія»?
 - а) сукупність підприємств, що виготовляють подібну продукцію;
 - б) переробка сировини із зміною її хімічного складу та властивостей;
 - в) наука про фізичні явища в природі;
 - г) метод механічного подрібнення корисних копалин;
 - д) процес транспортування готової продукції.
2. Який показник визначається як кількість продукції, що виробляється за одиницю часу?
 - а) інтенсивність роботи апарату;
 - б) коефіцієнт використання;
 - в) ступінь перетворення;
 - г) потужність;
 - д) селективність.
3. Що характеризує інтенсивність роботи апарату (І)?
 - а) відношення потужності до об'єму або площі перетину робочої частини апарату;
 - б) відношення кількості отриманого продукту до максимально можливої;
 - в) витрати сировини на одиницю продукції;
 - г) суму показників степеня концентрації речовин;
 - д) кількість фаз у системі.
4. З скількох основних стадій складаються хіміко-технологічні процеси?
 - е) 2;
 - ж) 3;
 - з) 4;
 - и) 5;
 - к) 1.
5. Які процеси характеризуються тим, що основні стадії протікають одночасно і безперервно протягом тривалого часу?
 - л) періодичні;
 - м) замкнуті;
 - н) безперервні;
 - о) перехресні;
 - п) гомогенні.

6. Як називаються процеси, у яких реагуючі речовини рухаються назустріч одна одній?
- а) прямоточні;
 - б) протиточні;
 - в) перехресні;
 - г) циркуляційні;
 - д) послідовно-відкриті.
7. У якій області протікає процес, якщо його загальна швидкість визначається швидкістю хімічної реакції?
- а) дифузійній області;
 - б) змішаній області;
 - в) кінетичній області;
 - г) кріогенній області;
 - д) адіабатичній області.
8. Який процес масопередачі полягає у поглинанні газоподібних речовин усім об'ємом рідини?
- а) адсорбція;
 - б) абсорбція;
 - в) екстракція;
 - г) ректифікація;
 - д) кристалізація.
9. Який апарат найчастіше застосовують у промисловості для осадження твердих часток під дією відцентрової сили?
- а) пилоосаджувальна камера;
 - б) фільтр;
 - в) циклон;
 - г) електрофільтр;
 - д) скрубєр.
10. Що означає аббревіатура ГДК у контексті очищення викидів?
- а) Гранично допустима кількість;
 - б) Головна державна комісія;
 - в) Гранично допустима концентрація;
 - г) Газова дифузійна камера;
 - д) Гідравлічний динамічний компресор.

Розв'яжіть задачі:

1. Масове співвідношення негашеного вапна становить 0,95 CaO, 0,012 CaCO₃, 0,038 домішок. Його добувають відпалюванням вапняку, що

містить 0,85 CaCO_3 . 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 відпалювання колчедану, якщо її діаметр 4,2 м, висота 8 м, а інтенсивність 1000 кг/м^3 на добу.
4. Розрахуйте інтенсивність та потужність колони синтезу амоніаку діаметром 140 см, висотою 14 м, якщо за 10 діб вироблено 3000 т амоніаку.
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.

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

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

Мінеральна сировина – це корисні компоненти, які добуваються із земних надр, які можуть бути економічно ефективно використовуватись в промисловому 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 поділяються 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 сировина *збагачується (концентрується)*. 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 звичайну сировину на *концентрат*, руда збагачується. 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 його вилучення 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 компоненту в концентраті до кількості цього самого компоненту в сировині.

Ступінь збагачення – відношення вмісту корисного компоненту в концентраті до відсоткового вмісту корисного компоненту 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 частинки 25-250 мм і 25 мм в перетині, перша група йде на виплавку міді у ватержакетних печах, а друга – у ванних печах.

Класифікація сировини за густиною і розмірами частинок проводиться після подрібнення матеріалу. Для грубого подрібнення використовуються *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, а роздавлення відбувається при обертанні нецентрованого конусу

та контакті з нерухомими кожухом дробарки. Для середнього і дрібного подрібнення до 100-10 мм використовуються *валкові, ударно-відцентрові та ударні* дробарки. Для тонкого подрібнення використовуються *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 (сталі кулі, стержні, галька), або самоподрібненням. Подрібнюючі тіла заповнюють барабан приблизно наполовину. В кільцевих млинах подрібнюються 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 здійснюється на *вібраційних, струмінних та колоїдних млинах* до 1,75-0,1 мкм.

Для класифікації сировини за розмірами часточок (*фракцій*) використовуються 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 частинки сировини випадають в кінці грохоту та направляються на повторне подрібнення. Грохоти плоского типу розділяють сировину від більшої фракції до найдрібнішої.

Брикетування використовується 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 різній розчинності складових частин сировини в розчиннику та на різному відношенні окремих компонентів сировини до окиснювачів, розкладання при нагріванні та ін.

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

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

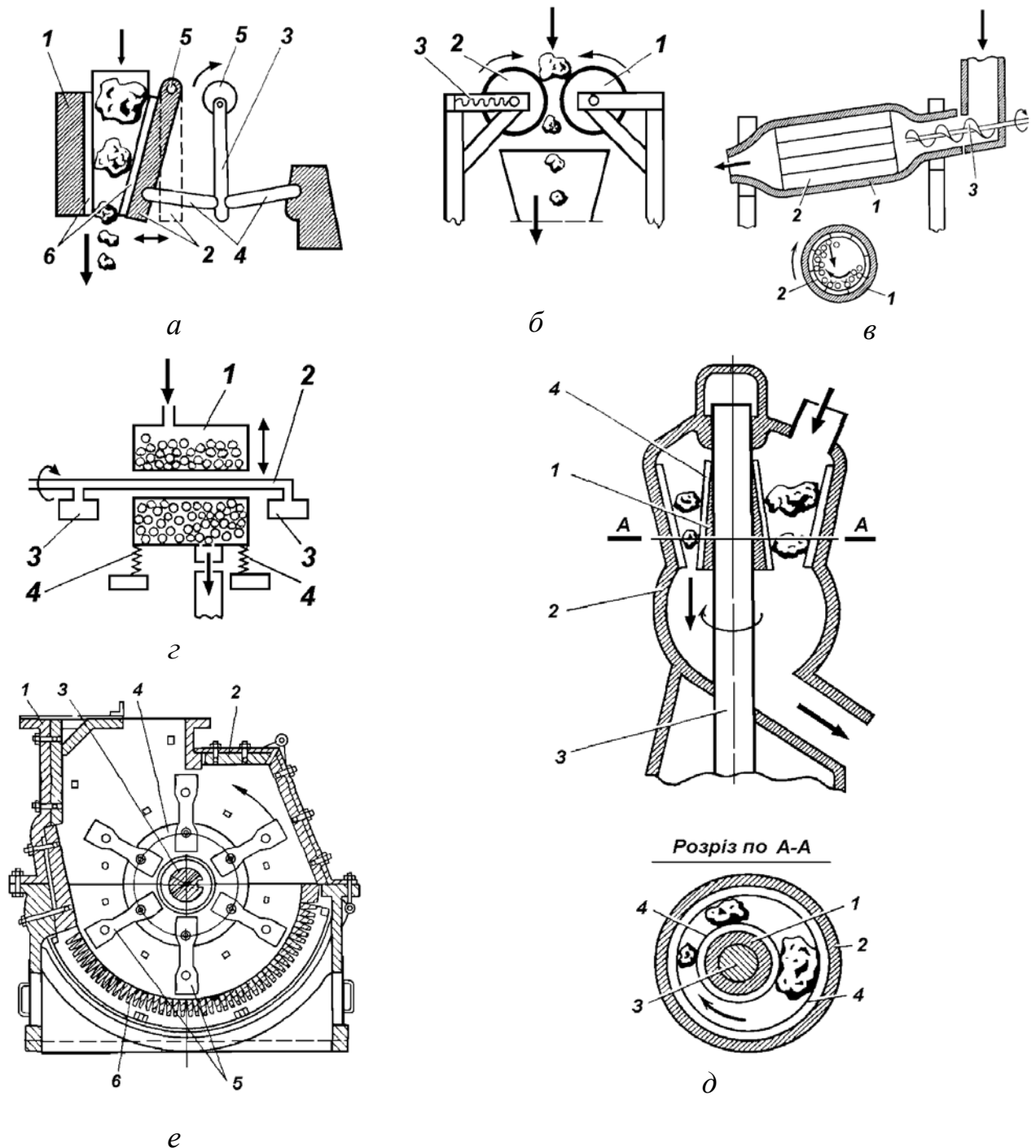


Рис. 5. Машини для подрібнення: *а* – **щогова дробарка**: 1 – нерухома щока; 2 – два положення рухомої щоки; 3 – шатун; 4 – розпірні плити; 5 – вали; 6 – плити із марганцевої сталі; *б* – **валкова дробарка**: 1 – нерухомий вал; 2 – рухомий вал; 3 – пружина; *в* – **кульовий млин**: 1 – корпус; 2 – 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.

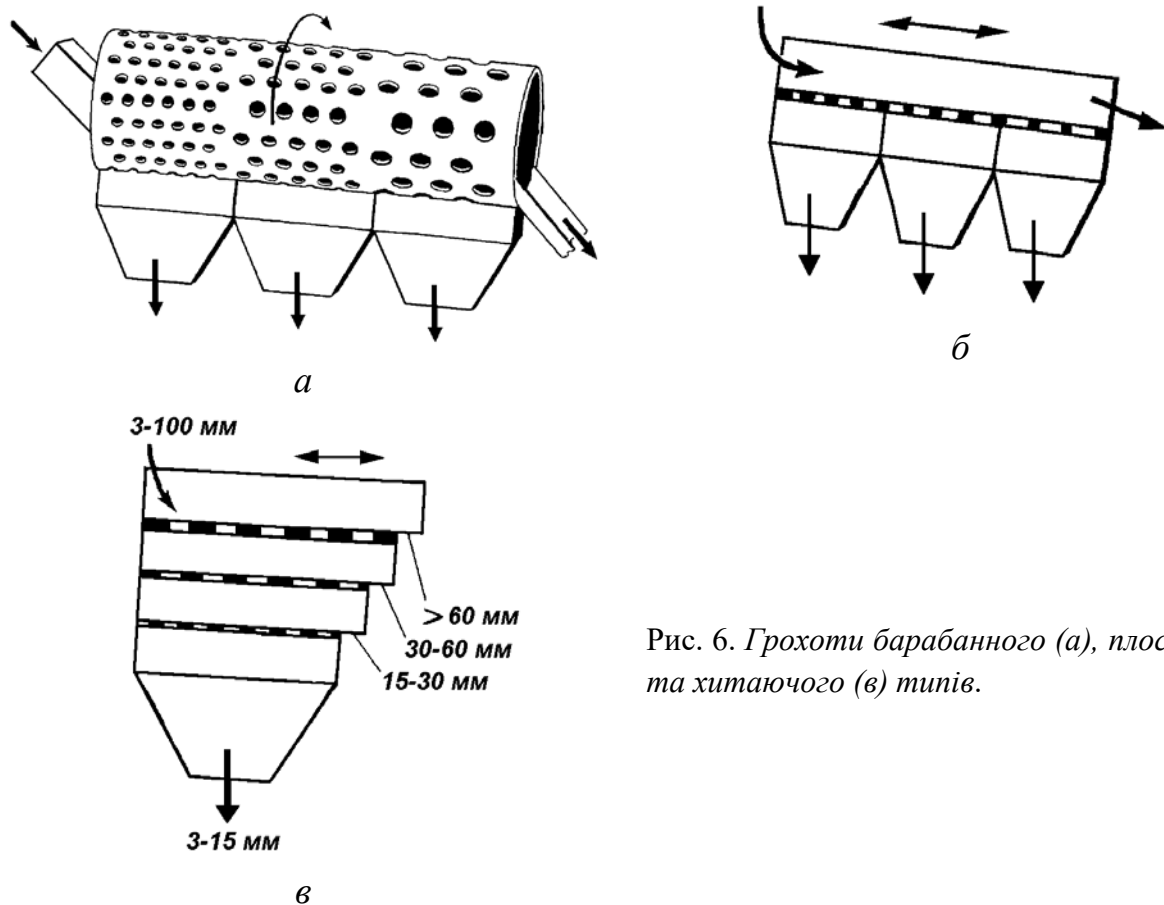


Рис. 6. Грохоти барабанного (а), плоского (б) та хитаючого (в) типів.

Розсіювання (грохочення) матеріалів за крупністю їхніх зерен застосовуються у випадках, 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, що 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.

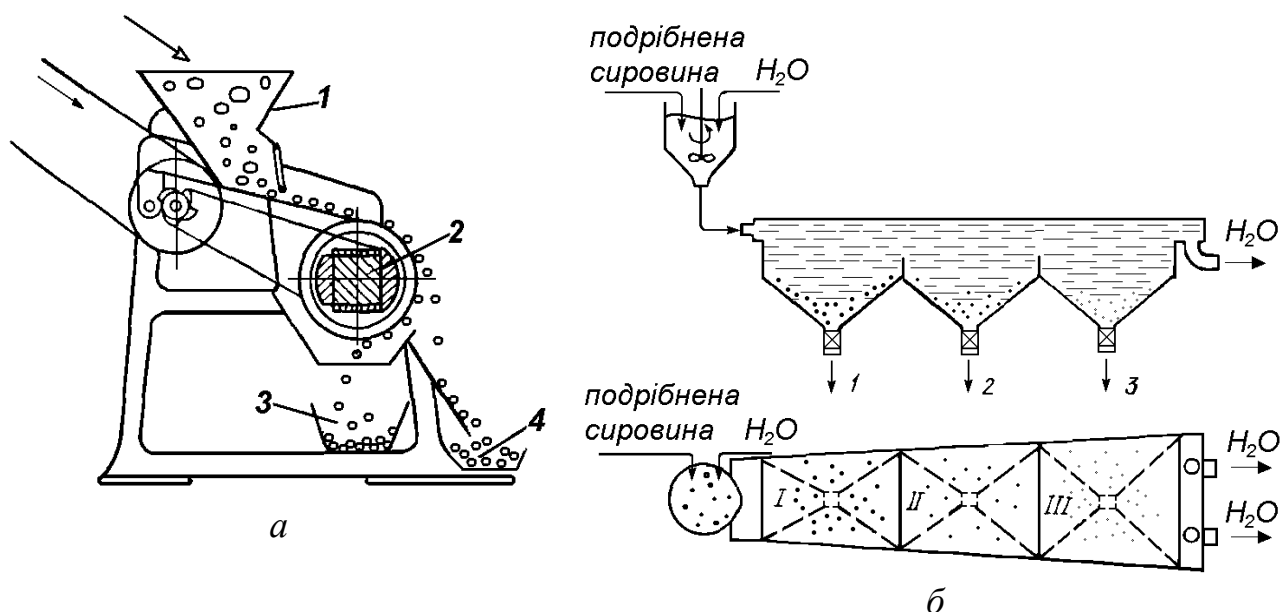


Рис. 7. Машини для збагачення сировини: **а** – *Схема дії електромагнітного сепаратору*: 1 – вихідна руда; 2 – електромагніт; 3 – концентрат; 4 – відвал; **б** – *Схема мокрого гравітаційного збагачення*: I, II, III – осаджувальні камери, 1 – важка (крупнозерниста) фракція, 2 – середня фракція, 3 –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

Найбільш поширеним сучасним способом збагачення є *флотація* (рис. 8). Метод флотації широко застосовується для добування КСІ з силвініту або карналіту, для збагачення апатитів і фосфоритів, бариту, магнезиту, вугілля, графіту, вапняків, піску, а також для очистки стічних вод.

Флотаційне збагачення засноване на різному відношенні поверхні мінералів до води. Гідрофобні мінерали що не змочуються водою, спливають на поверхню, а мінерали які змочуються водою (гідрофільні), опускаються на дно.

Мінерали, що не змочуються, за рахунок сил відштовхування витискаються в пухирець повітря, який проходить через товщу рідини. Виглядає, ніби мінерал прилипає до бульбашки повітря і разом з нею піднімається на поверхню. Для збільшення стійкості повітряних бульбашок і утворення стабільної піни на поверхні рідини до пульпи додають піноутворювачі, тобто поверхнево-активні речовини (ПАР), які утворюють адсорбційні плівки на поверхні бульбашок. Для процесу флотації потрібно створити такі умови, щоб зерна мінералів і пустої породи які потрібно відокремити, неоднаково змочувались рідиною. З цією метою в пульпу вводять спеціальні *флотореагенти*, які корисну породу роблять гідрофобними.

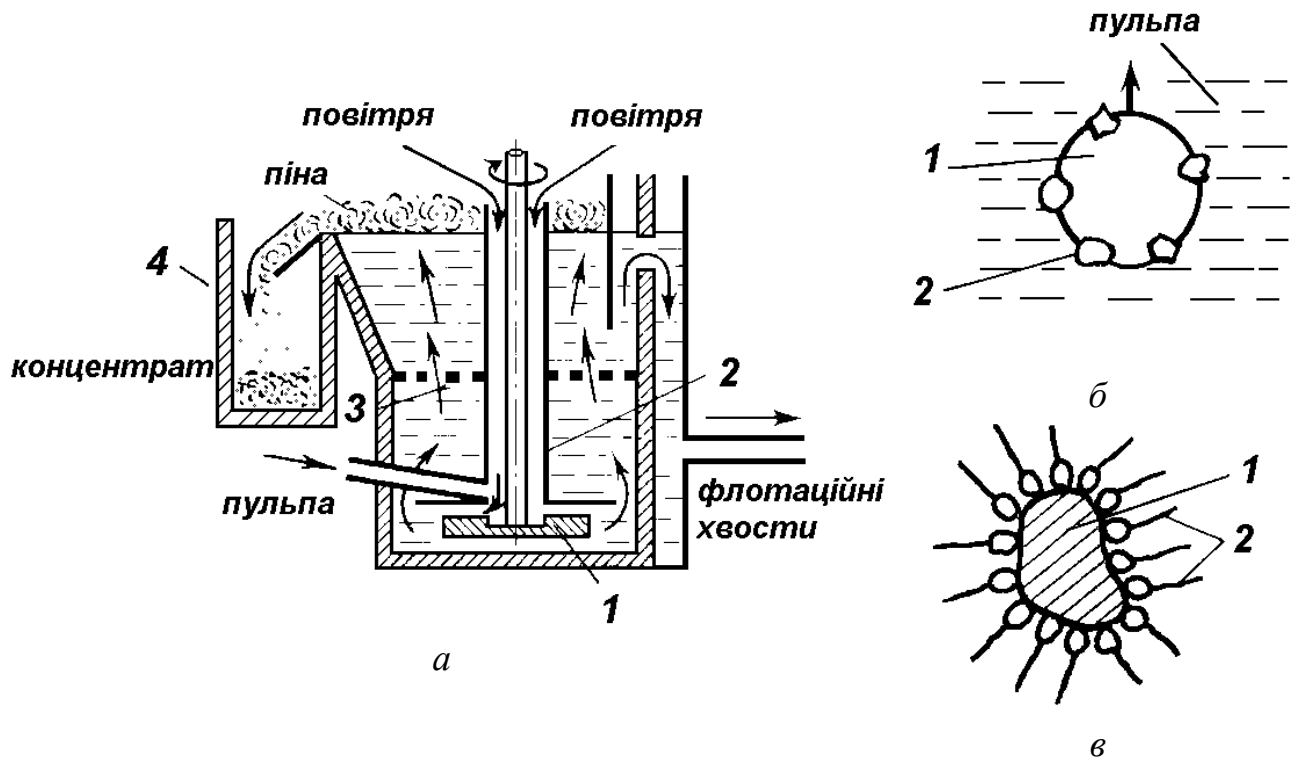


Рис. 8. Пінна флотація: *а* – механічна флотаційна машина: 1 – змішувач; 2 – труба для подачі повітря; 3 – решітка; 4 – жолоб для концентрату; *б* – виштовхування гідрофобних частинок в пухирець повітря: 1 – пухирець повітря; 2 – частинки мінералу; *в* – адсорбція флотореагенту на поверхні частинок флотаційного матеріалу: 1 – частинка; 2 – молекули чи іони флотореагенту з амфільними ділянками (гідрофобною стороною назовні).

Чим дрібніші часточки, тим більше співвідношення їх поверхні до об'єму (і маси), і тим сильніше відбувається змочування. Тому перед флотацією проводиться 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. *Депресори* – ускладнюють спливання часточок збільшуючи гідрофільність поверхні сировини. До *регуляторів*, які створюють реакцію середовища (pH), належать сульфатна кислота та її солі, вапно, сода та інші 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, яке 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.

Крім наведених методів збагачення застосовується ще *термічне збагачення*, яке базується на різній плавкості мінералів, що входять до складу суміші. Широко застосовується в технології органічних речовин збагачення методом *екстракції* деяких компонентів суміші рідин. 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 на планеті досить значна, проте лише 3% є прісною водою, а придатною до використання є 0,45%. 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 вона використовується для перекристалізації, для очистки гузоподібних, рідких і твердих продуктів від домішок. Використовується вода 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 теплоносіє. Це пояснюється великою теплоємністю води, її доступністю і безпечністю у використанні. Водой охолоджуються реагуючі маси нагріті в результаті екзотермічних реакцій, газоподібні і рідкі кінцеві продукти. Водяною парою або гарячою водою нагріваються 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 вона використовується 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, 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 також 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 сульфід 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 використовуються 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 користуються наступним показниками якості води:

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

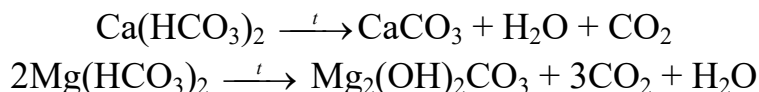
- ✧ електропровідність,
- ✧ зміни при зберіганні,
- ✧ бактеріальна і радіоактивна забрудненість.

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 – солоною 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 гідрогенкарбонатів $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 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, що 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 (мг) калій перманганату, що витрачаються на окиснення при кип'ятінні 1 л води протягом 10 хв з надлишком KMnO_4 . В перерахунку на кисень вона не повинна перевищувати 3 мг/л.

Кислотність або реакція води характеризується концентрацією катіонів гідрогену, тобто *pH* середовища. Вода вважається нейтральною при *pH* = 6,5-

7,5, кислою – при $pH < 6,5$ та лужною, якщо $pH > 7,5$. 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.

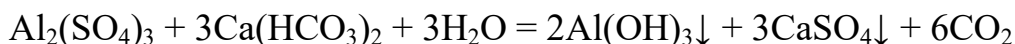
До промислових вод іноді ставлять навіть більші вимоги щодо вмісту солей і газів, ніж до питної. Надзвичайно високі вимоги ставлять до вмісту у воді кисню і карбон діоксиду, особливо, коли воду використовують для нагрівальних котлів, які працюють під тиском. Твердість води при цьому не повинна перевищувати 0,01 ммоль-екв/л, вміст O_2 – 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

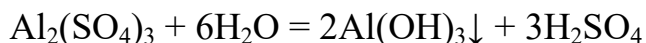
Промислова водопідготовка – це комплекс операцій і методів, які забезпечують очистку води, тобто видалення з неї шкідливих домішок, що перебувають у розчиненому, колоїдному і завислому стані у воді. Методи очистки води вибирають залежно від кількості і складу домішок у воді, а також вимог, які ставляться 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, відбувається очистка від грубих завислих і змулених часточок *відстоюванням* води у спеціальних бетонних відстійниках, через які вода проходить з невеликою швидкістю. З метою прискорення відстоювання змулених та колоїдних часточок використовується *коагуляція*. Більшість колоїдних часточок у воді (глина, силікатна кислота, гуміни) мають негативні заряди. Тому для коагуляції вибираються такі *коагулянти*, які у воді утворюють

позитивно заряджені частинки: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ або $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 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 незначна, 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.

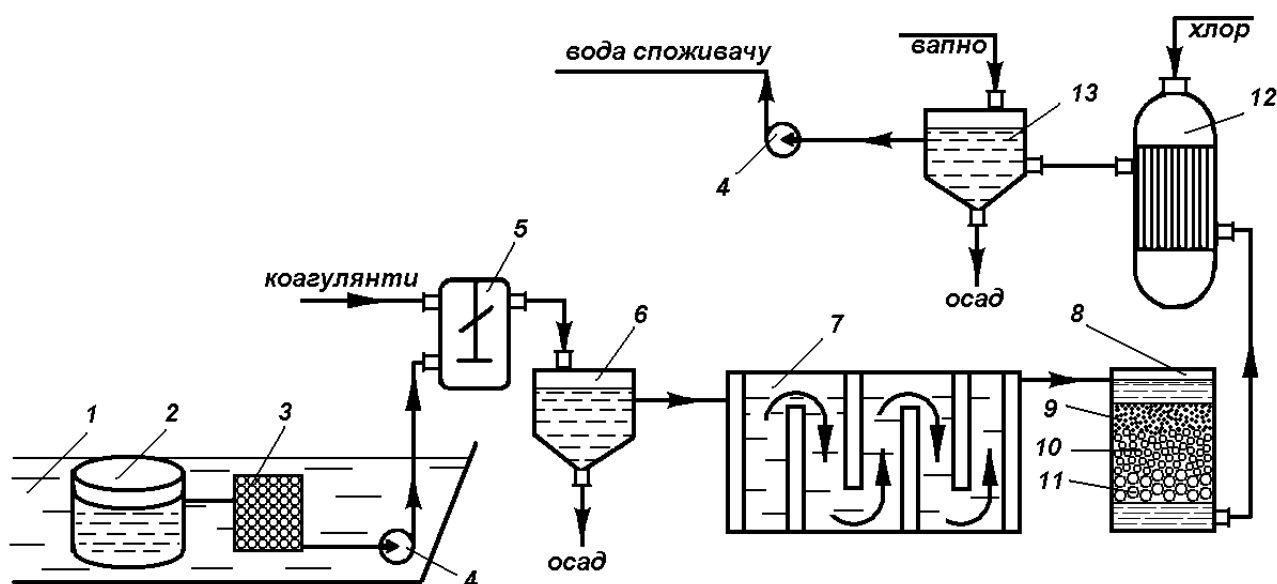


Рис. 9. Схема очистки природної води: 1 – водоймище, 2 – колодязь, 3 – фільтр грубої очистки, 4 – насос, 5 – змішувач, 6 – реакційна камера, 7 – відстійник, 8 – піщаний фільтр, 9 – пісок, 10 – щебінь, 11 – гравій, 12 – знезаражувач, 13 – нейтралізатор.

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 об'ємні частки, 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 застосовуються *флокулянти*. Після коагуляції і відстоювання вода надходить на фільтрування через піщані фільтри.

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 частці.

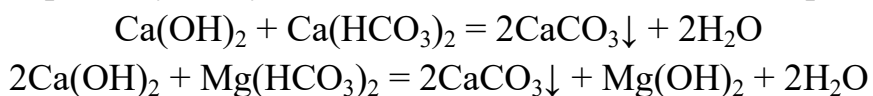
Фільтрування – метод проціджування суспензії через пористий матеріал, який затримує тверді домішки й пропускає воду. Якщо розміри часток більші розмірів пор фільтруючого матеріалу, то частки залишаються на поверхні матеріалу. Цей тип фільтрування називається *поверхневим, осадовим* чи *опорним*. Якщо частки проходять всередину матеріалу завантаження, то метод називається фільтруванням в об'ємі або *об'ємним фільтруванням*. Для фільтрування питної води використовуються *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, в наслідок чого кількість кишкових паличок після фільтрування зменшується на 70-80%.

Пом'якшення води полягає у вилученні солей кальцію і магнію. В промисловості застосовуються різні методи пом'якшення, суть яких полягає у зв'язуванні іонів кальцію і магнію в нерозчинні сполуки. Для пом'якшення твердості промислових вод застосовуються термічні, хімічні і фізико-хімічні методи. *Термічний метод* полягає в тому, що воду нагрівають до кипіння, в наслідок 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* розрізняють *вапняковий, содовий, натронний і фосфатний*.

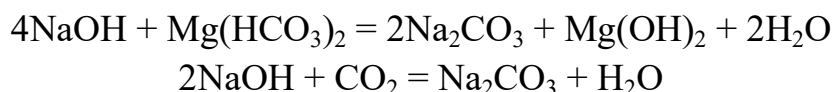
Найбільш економічні комбіновані методи пом'якшення води, які забезпечують одночасне видалення тимчасової і постійної твердості, зв'язування карбонат-аніонів, видалення іонів феруму, коагулювання органічних та інших домішок. Таким методом є вапняково-содовий з додаванням фосфатів для повнішого пом'якшення.

За *вапняковим* методом вода обробляється гашеним впном (кальцій гідроксидом), при чому відбувається видалення тимчасової твердості:



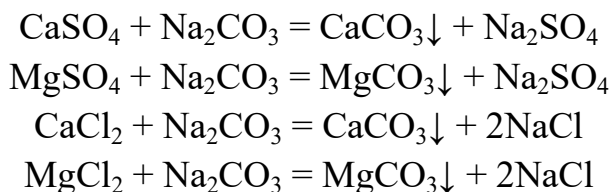
Натронний метод полягає в обробці води натрій гідроксидом (натронним вапном):



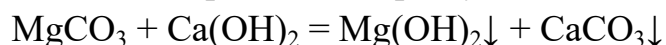


Содовий. Сода використовується переважно разом з вапном і натрій гідроксидом, тому що вони добре видаляють тимчасову твердість, а сода – постійну.

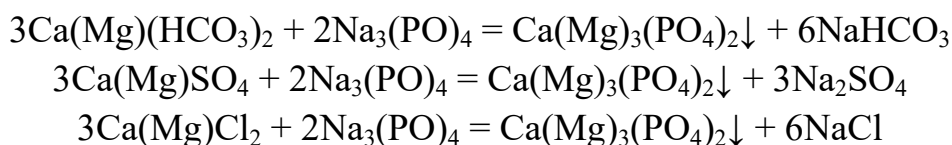
Кальцій і магній сульфати і хлориди реагують з содою:



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



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

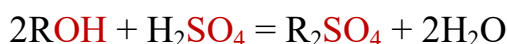
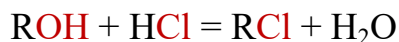
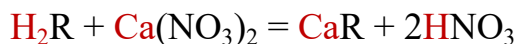
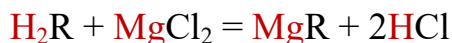
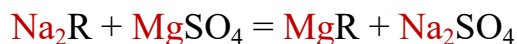
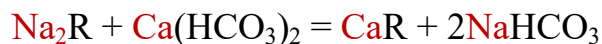


Для видалення слідів силікатної кислоти вода підкислюється сульфатною або хлоридною кислотою до $pH = 2-6$ і додається натрій метаалюмінат (NaAlO_2), внаслідок чого утворюється колоїдний осад силікатної кислоти, який легко відфільтровується.

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, сульфоване вугілля та ін. Дуже поширений природний іонообмінник – глауконіт $(\text{K},\text{Na})_2\text{O} \cdot (\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$. Природні іонообмінники потрібно добре прожарювати, щоб збільшити іонообмінну силу – *ємність поглинання*. Застосовуючи іонообмінники можна повністю знесолити воду. Для цього вода спочатку пропускається через *H-катіоніт*, який обмінює гідроген-катіони (або *Na-катіоніт*, який обмінює Na^+) на Ca^{2+} і Mg^{2+} , а потім кислий розчин фільтрується через *ОН-аніоніт*, який обмінює OH^- на аніони (або *Cl-аніоніт*, який обмінює Cl^-) які містяться у воді. 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 іонообмінна очистка завжди комбінується з хімічною. Спочатку хімічним способом зменшується

твердість води, а потім проводиться так званна «тонка очистка» 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:

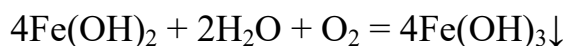


де R – залишок іоніту.

Реакція іонообміну оборотна, між розчином та іонітом встановлюється рухома сорбційно-іонна рівновага. Регенерація *Na-катіонітів* здійснюється за допомогою насичених розчинів кухонної солі, а *H-катіонітів* – за допомогою розчинів сильних неорганічних (мінеральних) кислот. Аніоніти регенеруються розчинами лугів або карбонатів лужних металів.

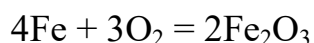
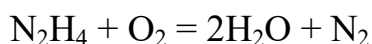
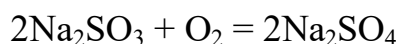
Знесолення води, а також видалення O_2 і CO_2 здійснюється обов'язково, якщо вода призначена для парових котлів високого тиску.

Для усунення смаку і запаху через воду продувається 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 застосовуються *дистиляція, виморожування, електрохімічні та іонообмінні методи*. Електрохімічні методи ґрунтуються на використанні *електродіалізу та електроосмосу*.

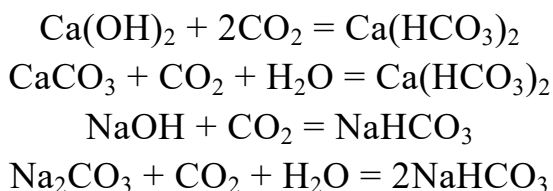
Видалення кисню з води – *деаерацію* часто здійснюється за допомогою Na_2SO_3 , гідразину або заліза:



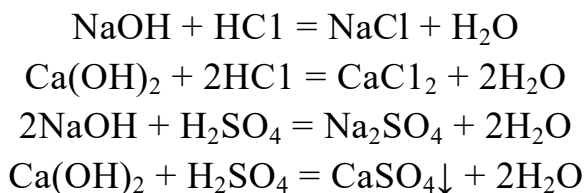
Кисень можна видалити ще при кип'ятінні, особливо під вакуумом.

Нейтралізацією називаються обробка води з метою регулювання значення *pH*. Нейтралізація застосовується для очистки оборотної води, яка забруднюється кислотами у виробничих процесах. 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 про лужні регенераційні розчини іонообмінної технології, то нейтралізація здійснюється 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 який 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 береться в розрахунку 1-5 мг на 1 л води. Надлишок видаляється за допомогою $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , SO_2 , FeSO_4 або активованим вугіллям. Для зниження шкідливого впливу хлору на воду та водопровідні системи запроваджено використання гіпохлоритів. Найчастіше використовується натрій гіпохлорит, що утворюється безпосередньо перед знезараженням шляхом взаємодії хлору з розчином натрій гідроксиду:



Останнім часом знезараження води в Європейських країнах та деяких містах України здійснюється озонування або дія 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 організмів. Особливо небезпечні для живої природи стічні води коксохімічних підприємств, в яких містяться фенол, піридинові основи та смоли, а також 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 водойм в яке направляються стічні води (табл. 2).

Таблиця 2

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?
3. За яких умов можна проводити флотацію?
4. Перерахуйте властивості води, які сприяють використанню її в усіх галузях хімічного виробництва.
5. Які хімічні реагенти використовують під час очистки природних вод?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Флотація це процес:
 - а) збагачення мокрим способом;
 - б) подрібнення мокрим способом;

- в) подрібнення сухим способом;
 - г) подрібнення пневматичним способом;
 - д) збагачення сухим способом.
2. Подрібнення сировини відбувається на:
- а) дробарках;
 - б) циклонах;
 - в) грохотах;
 - г) каландрі;
 - д) флотаційних машинах.
3. Окислювальне число води визначається за допомогою:
- а) Cl_2 ;
 - б) KMnO_4 ;
 - в) NaOH ;
 - г) SO_2 ;
 - д) O_2 .
4. Показником якості води не є:
- а) прозорість;
 - б) твердість;
 - в) окислювальне число;
 - г) агрегатний стан;
 - д) солоність.
5. Бактеріальне число води не повинно перевищувати ... мікроорганізмів.
- а) 25;
 - б) 7;
 - в) 250;
 - г) 50;
 - д) 100.
6. Пом'якшити воду можна використавши:
- а) HCl ;
 - б) MgCO_3 ;
 - в) Cu(OH)_2 ;
 - г) NaOH ;
 - д) CaCl_2 .
7. Підземні води збагачені:
- а) бактеріями;
 - б) мінеральними речовинами;
 - в) киснем;
 - г) органічними речовинами;
 - д) вапняком.
8. Грохочення проводиться для:
- а) розділення сировини на фракції;
 - б) укрупнення сировини;
 - в) зміни агрегатного стану сировини;
 - г) зволоження сировини;
 - д) подрібнення сировини.

9. Що означає термін «масообмін»:
- а) подрібнення сировини;
 - б) концентрування речовини;
 - в) збагачення сировини;
 - г) передача тепла;
 - д) зміна агрегатного стану речовини.
10. Ректифікація це процес:
- а) подрібнення;
 - б) розділення;
 - в) укрупнення;
 - г) збагачення;
 - д) концентрування.

Розв'яжіть задачі:

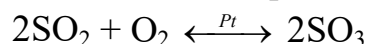
1. Скільки грамів гашеного вапна необхідно додати до 1 м^3 води, щоб позбавитись тимчасової твердості, що дорівнює $2,9 \text{ ммоль/л}$
2. Твердість води обумовлена наявністю кальцій сульфатів. При дії на 10 л води розчином з $5,3 \text{ г}$ соди утворилось $4,52 \text{ г}$ кальцій карбонатів. Визначте твердість води.
3. Розрахуйте твердість води, якщо для усунення твердості 1 м^3 її витратили 135 г натрій фосфату.
4. Розрахуйте твердість води, якщо для усунення твердості 1 м^3 її витратили 159 г натрій карбонату.
5. Твердість води $0,35 \text{ ммоль екв./л}$. Скільки грамів Na_3PO_4 необхідно для пом'якшення 100 л води.

Розділ 3. Виробництво сульфатної кислоти

§ 3.1. Методи виробництва сульфатної кислоти

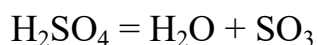
Перші відомості про властивості та добування сульфатної кислоти походять з X століття нашої ери. Нею користувались алхіміки та аптекарі. Добували сульфатну кислоту із природних ферум сульфатів. У XV ст. був відкритий *нітрозний* (камерний або бакенний) спосіб. Пізніше, на основі відкриття зробленого 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 в якості сировини замість сірки почали використовувати залізний колчедан (пірит – FeS_2). Проте, нітрозним способом можна одержати лише 76%-вий 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. При чому 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 олійсту 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

називається *олеумом*. При підвищенні концентрації SO_3 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 ($\omega(\text{SO}_3)_{\text{вкл}} = 18,07\%$), 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 сполук. Рослинні і тваринні організми що містять в своєму складі вуглеводи, обуглюються концентрованою сульфатною кислотою. У розбавленій H_2SO_4 вуглеводи гідролізують і утворюють цукри. На шкірі людини концентрована сульфатна кислота залишає важкі хімічні опіки.

За державними стандартами виробляють три сорти сульфатної кислоти:

- Технічна містить велику кількість домішок та має темний колір.
- Акумуляторна нормується по відношенню до вмісту металів, Нітрогену та інших речовин, концентрація якої становить 92-94%
- Реактивна кислота 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 вона використовується 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.

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 сульфатної кислоти складається з трьох стадій:

1. Отримання сульфур (IV) оксиду.
2. Окиснення сульфур (IV) оксиду до сульфур (VI) оксиду.
3. Взаємодія сульфур (VI) оксиду з водою.

§ 3.2. Отримання пічного газу

Сульфур (IV) оксид отримується шляхом спалювання сульфурвмісної сировини в різних печах, в залежності від складу сировини.

Спалювання сірки. Реакція горіння сірки:



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

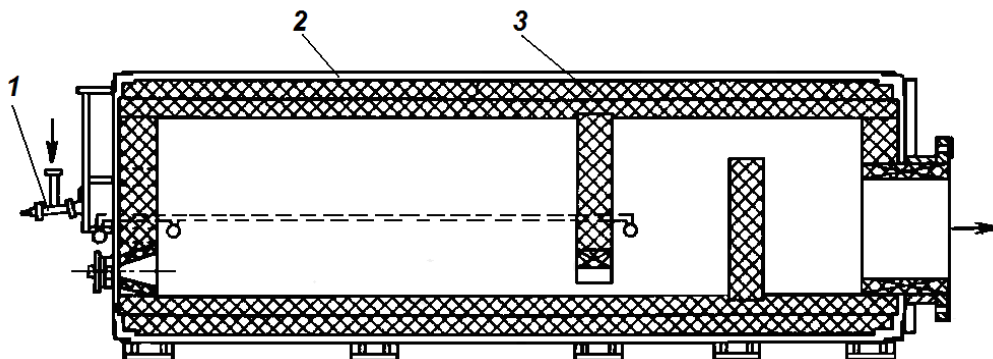


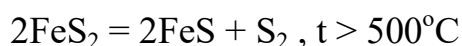
Рис.10. Горизонтальна піч для спалювання сірки: 1– форсунка; 2 – сталевий кожух; 3 – цегляне футерування

Використовується самородна сірка, яка утворює поклади в земній корі. Для видобутку сірки в ґрунті робиться свердловина, в яку запускається перегріта водяна пара з температурою не менше 120°C. Поклади сірки при цій температурі розплавляються і вона в рідкому стані викачується насосами. Сірка надходить на завод в твердому стані. Вона подрібнюється, плавиться, фільтрується для очистки від домішок та у рідкому стані подається форсунками в піч, де вона випаровується та згорає в потоці повітря що подається з тиском $2 \cdot 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Одержаний пічний газ містить до 16 об.% SO_2 .

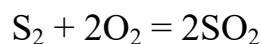
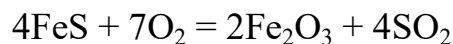
Випалювання сульфідів. Серед сульфідів найчастіше використовується *пірит* (FeS_2). Також в якості сировини використовуються руди кольорових металів, наприклад: *сфалерит* (ZnS), *халькопірит* ($CuFeS_2$). Сульфідні руди також використовуються в якості сировини для одержання кольорових металів. Першою стадією хімічної переробки сульфідів є випалювання, у результаті якого одержуються *пічні гази* що містять SO_2 . Застосування комплексної переробки руд дає змогу використовувати ці гази у виробництві сульфатної кислоти.

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

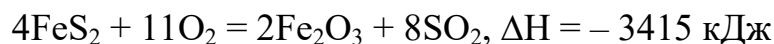
В поличних печах (рис. 11) процес випалювання здійснюється з поступовим підвищенням температури, тому відбувається постадійне окиснення піриту. Перша стадія випалювання колчедану є дисоціація піриту:



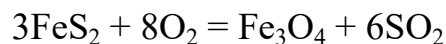
Друга стадія – окиснення продуктів дисоціації:



Сумарне рівняння обох стадій:



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 надлишком кисню 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. Він використовується 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 сульфуру та більший вихід сульфур діоксиду.

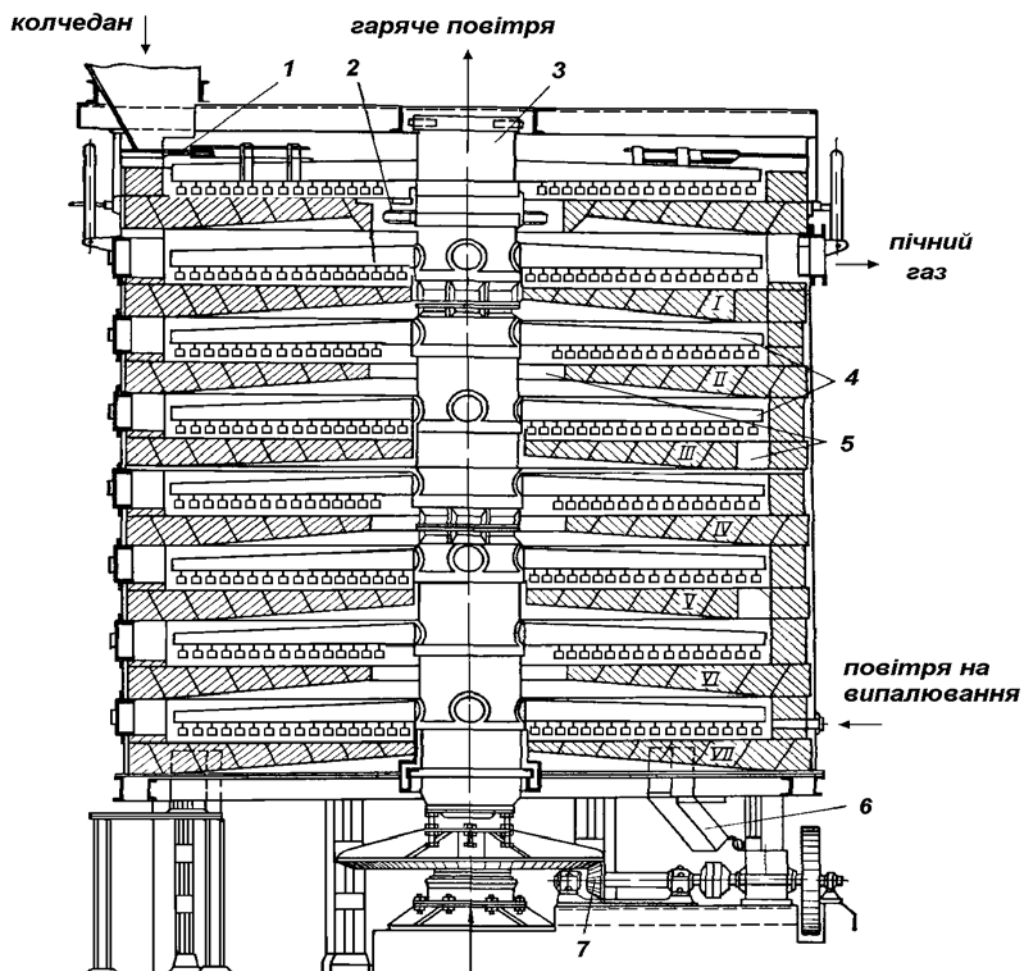


Рис. 11. Механічна полична піч: 1 – завантаження, 2 – завантажувальна тарілка, 3 – обертовий вал, 4 – гребки, 5 – отвори у склепіннях, 6 – вихідна труба для недопалка, 7 – електропривід.

Перед випалюванням піриту він подрібнюється, піддається флотації. Флотаційний колчедан подається у піч.

Поличні печі придатні для випалювання будь-якої сипучої сировини. У піч подається 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.%): 9% SO₂, 9% O₂, 82% N₂. Пірит перебуває в печі 8-10 год. Повітря подається з температурою 200°C, а пічний газ виходять з температурою 500-700°C. Вміст пилу в газі досягає до 10-15 г/м³.

Печі в завислому стані (рис. 12) має максимальну робочу температуру 1100°C. Пічний газ містить до 13 об.% SO₂, 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/м³). Пірит в дрібнодисперсному стані подається разом з повітрям знизу під тиском 3-5·10⁵ Па через форсунку. В результаті реакції пірит розжарюється до червоного кольору і ніби зависає в усьому об'ємі печі, знаходиться у «завислому стані». Потужність таких печей досягає 100-150 т/добу.

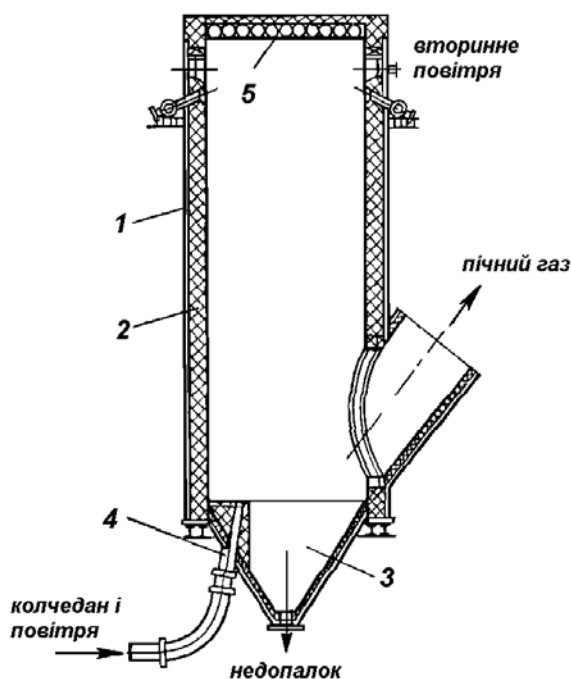


Рис. 12. Піч для випалювання в завислому стані: 1 – циліндричний кожух; 2 – футеровка; 3 – бункер для недопалку; 4 – форсунка для подачі суміші колчедану та повітря; 5 – охолоджуючий екран.

Печі в киплячому шарі (рис. 13) є найбільш продуктивними. Флотаційний колчедан подається з діаметром часток 6-8 мм збоку, а повітря вдувається знизу печі. Отриманий пічний газ містить до 15 об.% SO₂, в недопалку міститься до 0,5% S. Недоліком роботи такої печі є високий вміст пилу в пічному газі (до 300 г/м³), але потужність досягає 200-300 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 кожну частку колчедану і знижує 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, з метою зниження температури в зоні реакції. Піч виготовлена з вогнетривкої цегла та обшита листовою сталлю, а сталь за такої температури може почати плавитись.

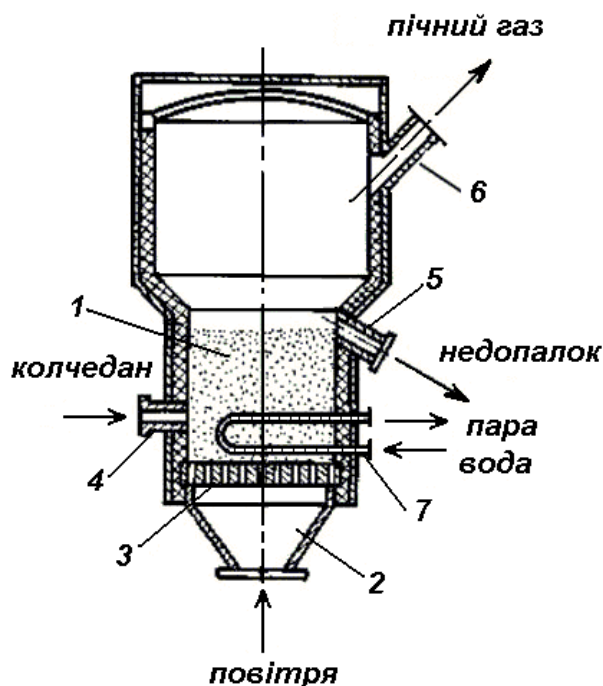


Рис. 13. Схема печі для випалювання колчедану в киплячому шарі: 1 – камера випалювання, 2 – бункер, 3 – решітка, 4 – патрубок для подачі колчедану, 5 – патрубок для виходу недопалку, 6 – газопровід для виходу пічного газу, 7 – водяний холодильник.

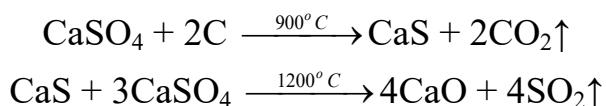
Зменшення розмірів часток колчедану, тобто збільшення площі поверхні реагуючої речовини, збільшує швидкість реакції. Проте чим дрібніші частки тим щільніший шар колчедану й тим більший опір він чинить газів. Пропускаючи газ з певною швидкістю через шар дуже дрібних частинок можна досягти того що цей 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 засипається за допомогою шнеку або форсунки в піч для відпалювання в «киплячому шарі». Знизу, за принципом перехресного потоку, пропускається повітря, збагачене киснем, який додають для більш повного випалювання піриту. За рахунок тепла що виділяється в результаті реакції підтримується

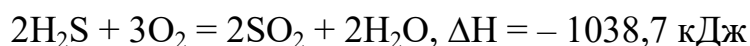
висока температура в печі. По периметру печі проходять труби з водою, яка постійно циркулює і тим самим відводить надлишок тепла, в результаті чого піч охолоджується до потрібної температури. Отримана гаряча вода використовується для центрального опалення приміщень що знаходяться поряд.

Печі обладнано автоматичним керуванням. Для підтримання оптимальних умов процесу в киплячому шарі вимірюється температура. 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 Мюллера та Кюне до ангідриду додається дрібно мелений кокс. При температурі 900°C кокс відновлює кальцій сульфат до сульфіді, який далі при температурі 1200°C взаємодіє із надлишком сульфату; при цьому утворюється сульфур (IV) оксид та негашене вапно:



Спалювання гідроген сульфіді. Як сировину для одержання SO_2 можна використовувати гідроген сульфід, який добувається з природного та коксового газів при їх очистці.



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

Сульфатна кислота з сульфур (IV) оксиду добувається двома способами: *нітрозним* та *контактним*. Під час використання контактного способу пічний газ необхідно позбавити від каталітичних отрут, які знижують роботу каталізатору. З цією метою проводиться спеціальна очистка пічного газу.

Спеціальна очистка пічного газу. Пічні гази одержані при добуванні SO_2 очищаються 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 $V_2O_5 \cdot As_2O_5$ ($t_{\text{кип}} = 600^\circ\text{C}$). Пічний газ спочатку очищається від пилу, потім – від отруйних речовин, далі – осушується.

Очистка від пилу включає два етапи: попередня очистка та тонка очистка. Попередня очистка проводиться у *циклонах* (рис. 14, а), а тонка – в *електрофільтрах* (рис. 14, б). В циклонах газовий потік рухається зверху вниз, по спіралі. При цьому частки 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 часток пилу.

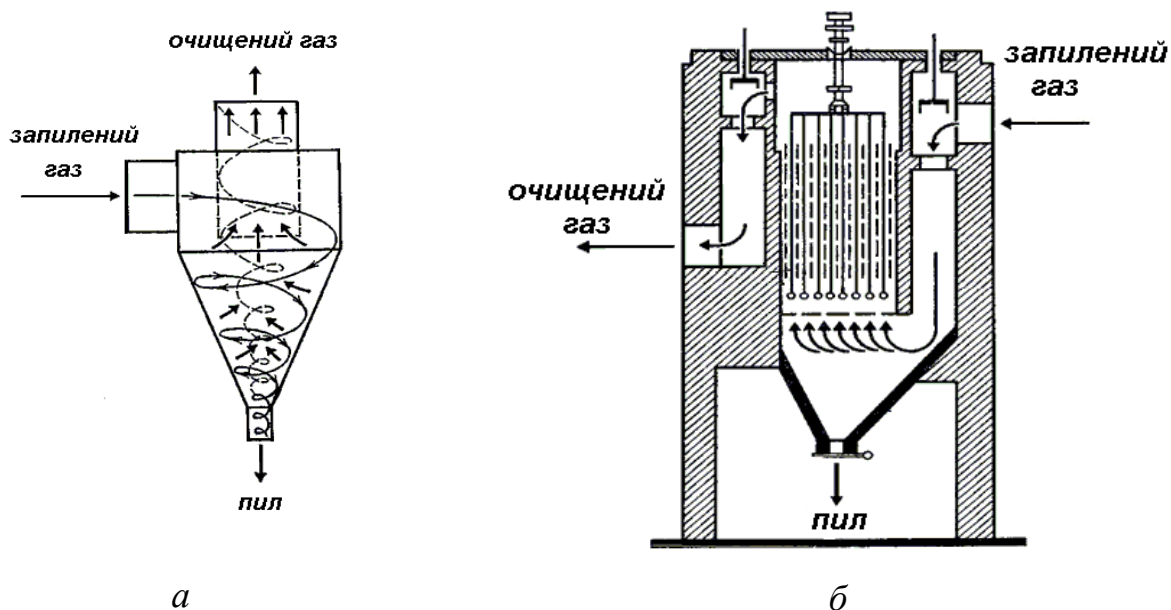


Рис. 14. Циклон (а) та електрофільтр (б).

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 живиться напругою близько $60\text{--}80 \text{ тис. В}$. В камері викладеній зсередини цеглою розміщено декілька вертикальних електродів у вигляді сіток із сталюного 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.

Для очистки пічного газу (рис. 15) від отруйних домішок він пропускається через *промивні башти* з насадками, перша з яких зрошується $60\text{--}70\%$ -вою сульфатною кислотою і охолоджує пічний газ до 80°C . Наступна 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, який утворюється, конденсується в *мокрих електрофільтрах* між якими знаходиться *зволожувальна башта*, що зрошується 3%-вою сульфатною кислотою. Як наслідок краплі кислоти збільшуються в розмірах і залишаються в другому мокрому електрофільтрі. Для завершальної очистки газ сушиться у *сушильній башті*, що зрошується концентрованою сульфатною кислотою (93-95%-вою).

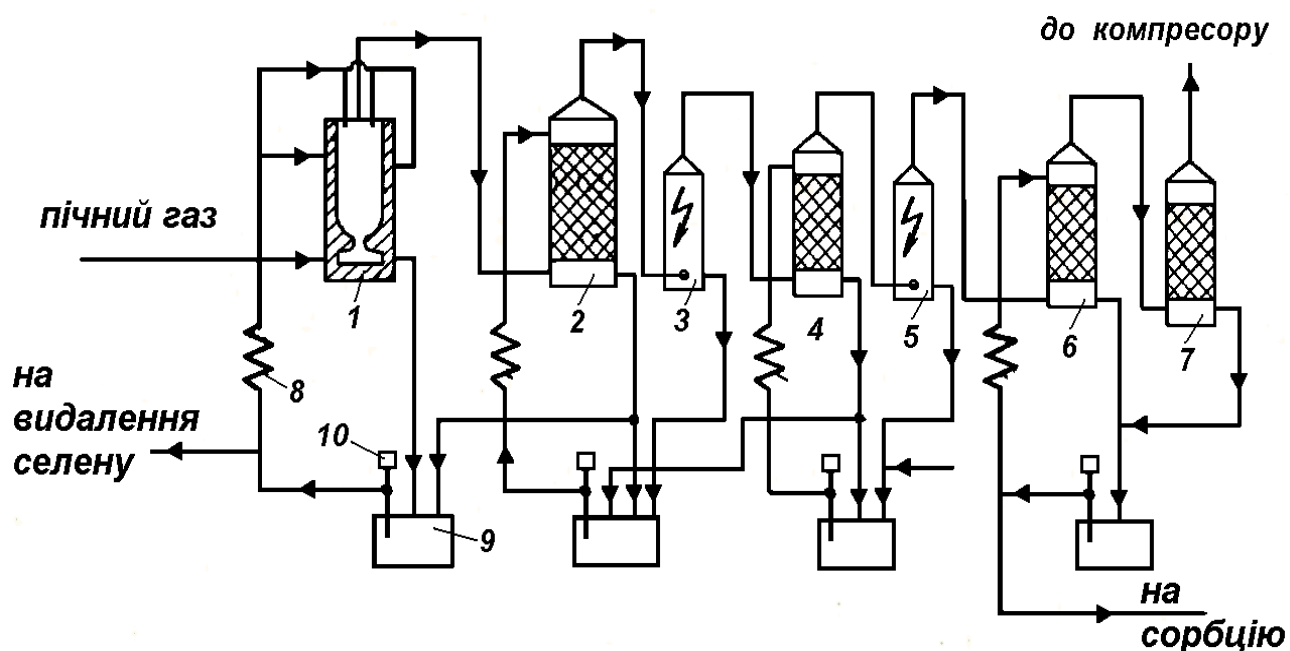


Рис. 15. *Схема спеціальної очистки пічного газу*: 1 – перша промивна башта, 2 – друга промивна башта, 3 – перший мокрий електрофільтр, 4 – зволожувальна башта, 5 – другий мокрий електрофільтр, 6 – сушильна башта, 7 – бризкоуловлювач, 8 – холодильник, 9 – збірник кислоти, 10 – насос.

Операції очистки пічного газу від отруйних домішок не проводяться при використанні в якості сировини гідроген сульфід чи сірки.

§ 3.3. Виробництво сульфур (VI) оксиду

Сульфур (VI) оксид утворюється в результаті окиснення SO_2 киснем повітря в присутності твердих каталізаторів:



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

Каталізаторами є чиста платина та 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): $V_2O_5 \cdot 2,7K_2O \cdot 0,6SO_2 \cdot 0,75CaO \cdot 2,5SiO_2$, де активатором процесу є калій оксид, а каталізатор містить близько 7% V_2O_5 .

На основі експериментально виміряних 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 3 наведена залежність рівноважного виходу SO_3 від температури при атмосферному тиску.

Таблиця 3

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. 4) показано вплив тиску на рівновагу реакції окиснення, що відбувається при 600°C.

Таблиця 4

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

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

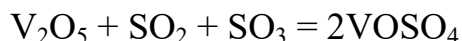
Рівноважний ступінь окиснення SO_2 зростає також при збільшенні надлишку кисню у вихідній суміші. Так при атмосферному тиску, температурі 450°C та складі вихідної суміші 12 об.% SO_2 та 5,5 об.% O_2 ступінь окиснення становить 87,5%, а при 7 об.% SO_2 та 11 об.% O_2 – вже 97,5%. Оптимальний склад газової 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 використовується 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 в міжтрубному просторі контактного апарату. Температура підтримується за рахунок виділення теплоти реакції окиснення SO_2 в SO_3 .

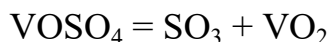
Процес каталізу включає наступні стадії:

1. Дифузію реагуючих речовин на поверхню каталізатору,
2. Сорбція кисню каталізатором,
3. Сорбція SO_2 та руйнування молекули O_2 з утворенням комплексу $\text{SO}_2 - \text{O} - \text{kat}$,
4. Утворення комплексу $\text{SO}_3 - \text{kat}$,
5. Десорбція SO_3 і дифузія його з пор каталізатору.

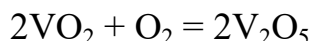
Каталіз супроводжується утворенням ванадил сульфату при температурі 440-450°C в результаті реакції:



Ванадил сульфат руйнується за реакцією:



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



В наш час використовуються 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 хімічна взаємодія починається за найбільш високої температури при якій каталізатор ще достатньо стійкий та в ході реакції поступово знижується. В таких умовах процес йде з максимально можливою швидкістю та з високим виходом продукту.

Реакція проводиться при атмосферному тиску (тиск подачі повітря становить $1,5-2,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Хоча у наш час будуються й реакторі для окиснення SO_2 в SO_3 при підвищеному тиску. З метою підтримання температурного режиму необхідно постійно відводити теплоту реакції. Тепло реакції поглинається під час перетворення води на пару. Для цього в контактному апараті розміщуються 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 використовується «*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 досягає 95-97%. Загальне перетворення – 99,5-99,7%. Газ з контактного апарату через теплообмінник потрапляє в трубчастий холодильник, в якому температура знижується до 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. Контактні апарати для окиснення SO₂ мають 19,5 м у висоту та 8,5 м в ширину.

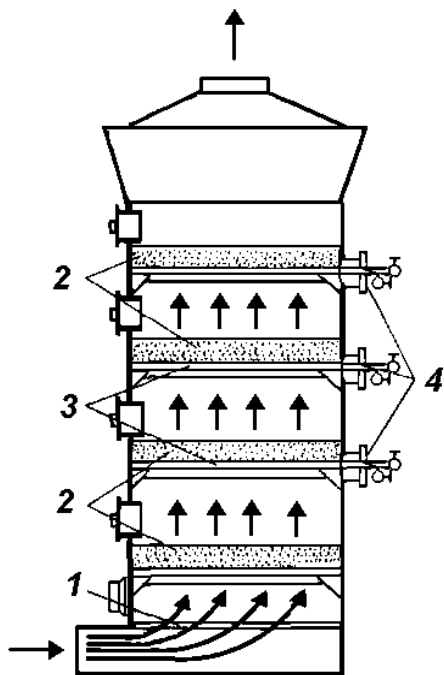
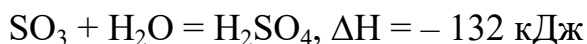


Рис. 16. Схема контактної камери:
1 – вирівнювальні решітки;
2 – каталізатор; 3 – газорозподільні решітки; 4 – теплообмінні елементи.

Очищений пічний газ, який містить 7-7,5 об.% SO₂ та 11 об.% O₂ (співвідношення пічного газу та повітря 1 : 1) подається в нижню частину контактної камери за температури 400°C. На першій полиці починає відбуватись екзотермічна реакція, яка підвищує температуру газів до 600°C. Разом з потоком газів відбувається часткове винесення каталізатору до верхніх полиць контактної камери. Верх камери має куполоподібну форму для затримання часток каталізатору, який падає на верхню полицю, через що на верхній полиці поступово збільшується шар каталізатору. Починаючи з другої полиці в товщі каталізатору розташовані теплообмінники, по яким циркулює вода, для підтримання температури в межах 400-450°C.

§ 3.4. Поглинання сульфур триоксиду

Поглинання сульфур (VI) оксиду (SO₃) 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 можна осадити лише в електрофільтрах.

Із збільшенням концентрації сульфатної кислоти тиск водяної пари над нею зменшується, який над 98,3% розчином H_2SO_4 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, уловлюється пропустивши газову суміш через електрофільтр.

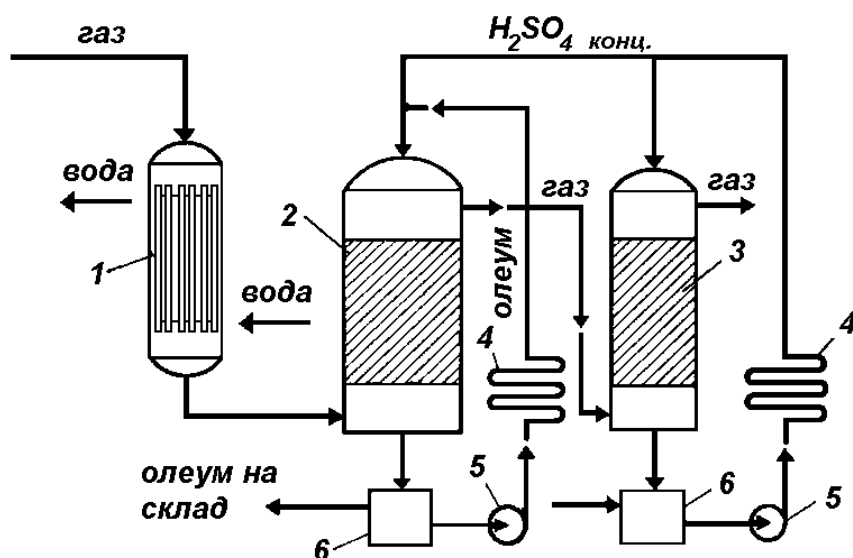


Рис. 17. Схема абсорбції сульфур (IV) оксиду:

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

Уловлювання сульфур (VI) оксиду відбувається в абсорбційних баштах. Перша абсорбційна башта зрошується олеумом що містить 18,5-20% SO_3 , при цьому вміст ангідриду збільшується на 0,5-1,5%. Олеум для зрошення першої башти виходить з другої абсорбційної башти. Олеум що утворився в першій абсорбційній башті зливається в сталеві резервуари і відправляється на склад (продукційний олеум). Температура кислоти що використовується для поглинання SO_3 становить 45-55°C, а газ для поглинання охолоджується в холодильниках до 70°C. Друга башта зрошується азеотропом $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (98,3%-вою кислотою) при чому температура газу знижується до 30°C. Висота башт – 12-14 м, а діаметр – 4-5 м. Таке поглинання забезпечує ступінь вловлювання SO_3 99,9%.

Сульфатна кислота подається 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 вводиться газова суміш, з якої видаляється компонент що реагує з рідиною. Газ та рідина рухаються в башті в протилежних напрямках – *протитоком*.

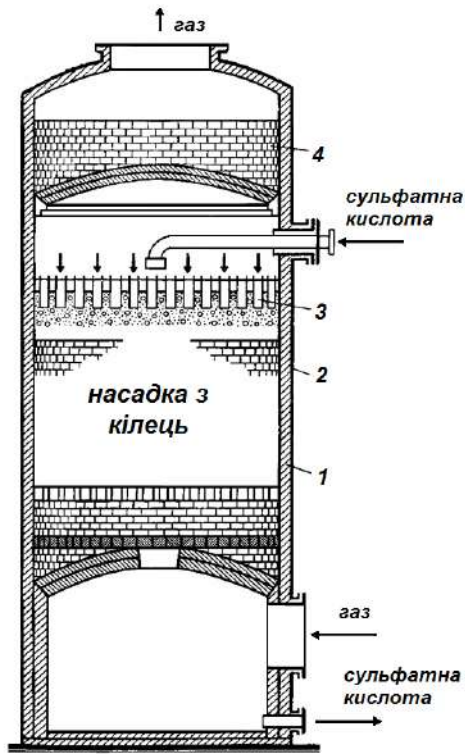


Рис. 18. Поглинальна башта при виробництві сульфатної кислоти:
1 – кислотостійке футерування,
2 – сталевий кожух башти,
3 – переливні труби, 4 – фільтр.

Керування процесом автоматизоване. Автоматично підтримуються задані концентрації кислоти та олеуму. Датчики для вимірювання концентрацій зв'язані з регуляторами що керують приводами клапанів через які надходять зрошувальні розчини.

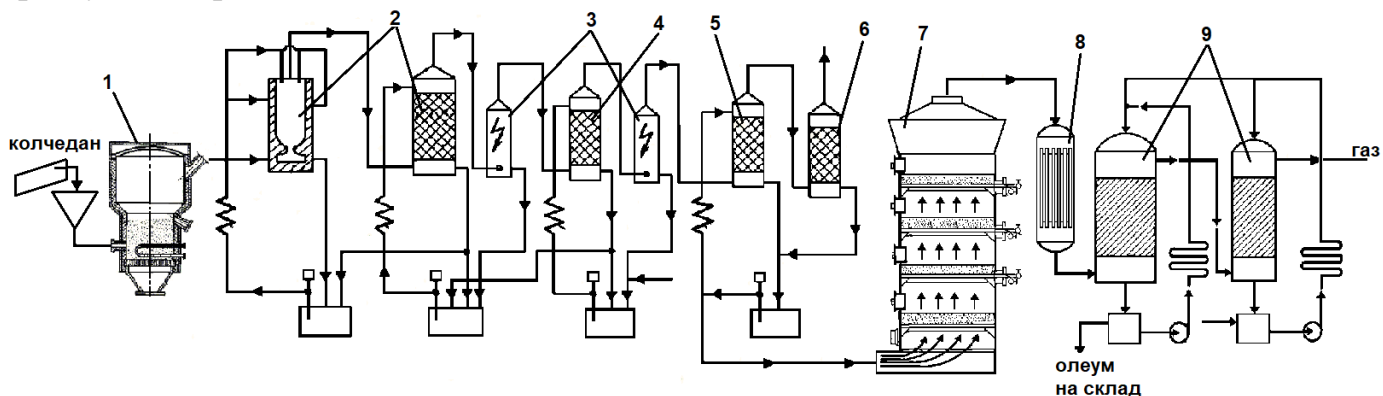


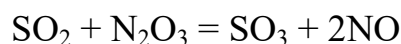
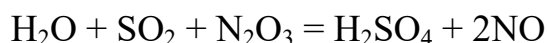
Рис. 19. Загальна технологічна схема виробництва сульфатної кислоти:
1 – піч для випалювання колчедану, 2 – промивні башти, 3 – електрофільтри,
4 – зволожувальна башта, 5 – сушильна башта, 6 – бризкоуловлювач,
7 – контактний апарат, 8 – холодильник, 9 – поглинальні башти.

Автоматично регулюється також рівень рідин у збірниках. Непрореаговані газу пропускають через санітарні башти що зрошуються амоніаком або розчином кальцинованої соди (Na_2CO_3).

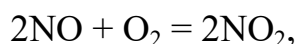
§ 3.5. Нітрозний спосіб виробництва сульфатної кислоти

Попередником сучасного контактного виробництва сульфатної кислоти є *нітрозний спосіб* (рис. 20). 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 газу, при цьому відбувається серія одночасних реакцій:



Утворений NO окислюється:



а також частково утворює нітроген (III) оксид

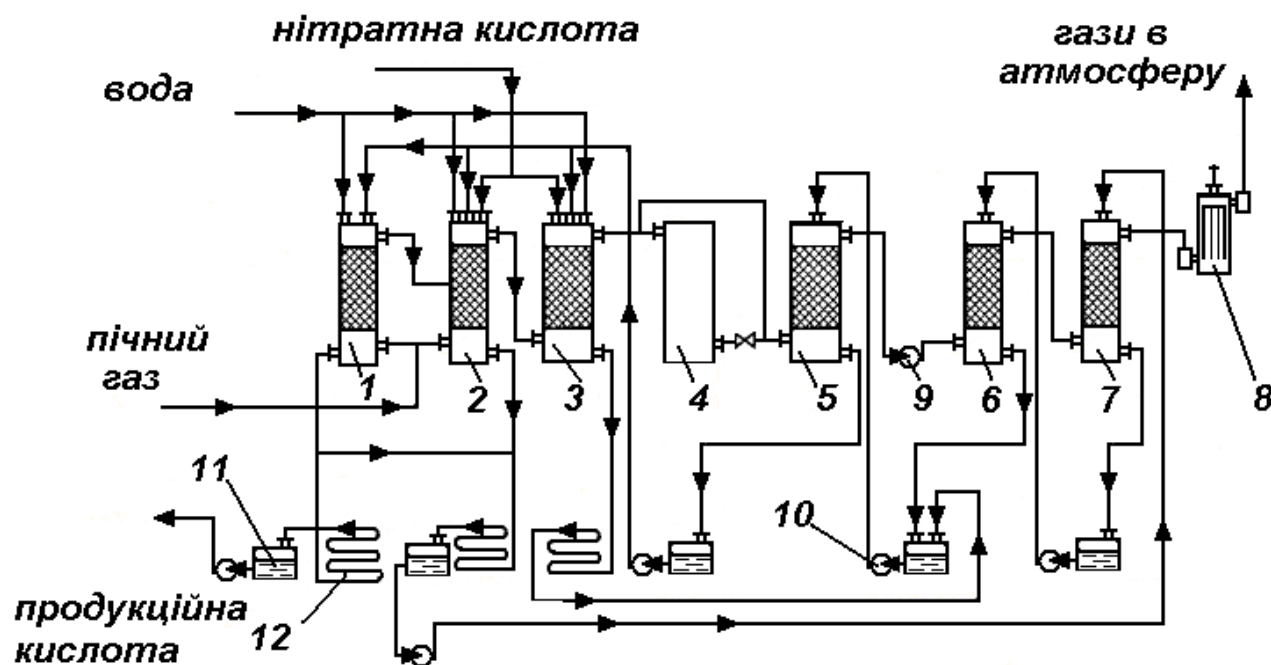
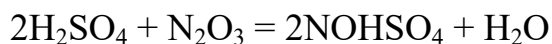
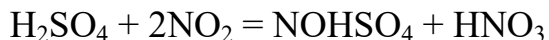


Рис. 20. Технологічна схема виробництва сульфатної кислоти нітрозним способом: 1 – денітратор; 2 – перша продукційна башта; 3 – друга продукційна башта; 4 – окиснювальна башта; 5 – 7 – абсорбційні башти; 8 – електрофільтр; 9 – хвостовий вентилятор; 10 – насос; 11 – збірник, 12 – холодильник.

При проходженні N_2O_3 через концентровану сульфатну кислоту утворюється нітрозилсульфатна кислота (*нітроза*):



Пі час підвищення температури і розведення водою відбувається зворотна реакція – *гідроліз нітрози*. За надлишку утвореного NO_2 відбувається взаємодія:



Практично використовуються 5-ти та 7-ми баштові установки. Сульфур (IV) оксид надходить з електрофільтрів при температурі 360-450°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 або 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 *окислювальну башту* (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 77%-вою сульфатною кислотою яка надходить з 3-ої башти, а отримана суміш зрошує башту №5.

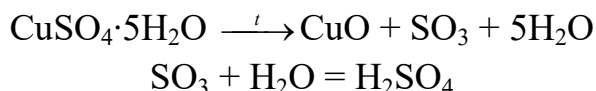
З 7-ої башти гази потрапляють в *санітарну башту* або санітарний електрофільтр, а розчин потрапляє назад в 1-шу. Оскільки частина газів виноситься з циклу, то в продукційні башти вводять суміш нітратної і сульфатної кислоти – *меланж*. Готова 75%-ва сульфатна кислота виходить з 1-ої башти.

Концентрування сульфатної кислоти. 75%-ва кислота використовується для виробництва мінеральних добрив. Під час концентрування утворюється 92-94%-ва H_2SO_4 . В ході нагрівання розведеної кислоти спочатку випаровується вода. При досягненні 80%-го розчину виділяється вода і сульфатна кислота, при чому температура кипіння паралельно зростає аж до досягнення концентрації кислоти 98,3%. Для концентрування використовуються 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. 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%-вої 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 наприкінці XVIII ст. В книгах Гебера описується експерименти з одержання сульфатної та хлоридної кислот.

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



На основі цих експериментів згодом було відкрито заводи з виробництва сульфатної кислоти методом перегонки. На даний час цей метод в промисловості не використовується.

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 проводиться спеціальну очистку пічного газу? Чи завжди вона проводиться?
4. В чому принцип роботи контактного апарату?
5. Чому в промислових масштабах поглинання сульфур триоксиду здійснюється концентрованою кислотою, а не водою?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Які апарати використовуються для очистки газу після обпалювання залізного колчедану?
 - а) циклон та електрофільтри;
 - б) циклон і вакуум фільтри;
 - в) електро- і вакуум фільтри;
 - г) фільтри з азбестом;
 - д) циклон та флотатор.
2. Як називається башта, де нейтралізуються гази, що залишились під час добуванні сульфатної кислоти?
 - а) поглинальна;
 - б) концентраційна;
 - в) кільцева;
 - г) промивна;
 - д) санітарна.

3. Основний компонент піриту має формулу:
 - а) FeS ;
 - б) PbS ;
 - в) FeS_2 ;
 - г) ZnS ;
 - д) CuS .
4. Під яким тиском вдувається повітря в піч для спалювання залізного колчедану в киплячому шарі?
 - а) 1 атм;
 - б) 15 атм;
 - в) 2 атм;
 - г) 8 атм;
 - д) 4 атм.
5. Отрутою ванадієвого каталізатору є сполуки:
 - а) Pb ;
 - б) Se ;
 - в) Cl_2 ;
 - г) SO_2 ;
 - д) O_2 .
6. В якості сировини для добування сульфатної кислоти НЕ використовується:
 - а) FeS_2 ;
 - б) Na_2SO_3 ;
 - в) H_2S ;
 - г) ZnS ;
 - д) CuS .
7. Каталізатором окиснення сульфур (IV) оксиду в сульфур (VI) оксид є:
 - а) V_2O_5 ;
 - б) Pt ;
 - в) As_2O_3 ;
 - г) Fe ;
 - д) відсутній каталізатор.
8. Виберіть із ряду сполук ті, які не містяться в пічному газі:
 - а) P_2O_5 ;
 - б) N_2 ;
 - в) SO_2 ;
 - г) H_2S ;
 - д) O_2 .
9. Для чого використовується циклон у виробництві сульфатної кислоти?
 - а) для очистки газу після обпалювання від SO_2 ;
 - б) для очистки SO_2 від пилу;
 - в) для очистки газу після обпалювання від As_2O_3 ;
 - г) для підсушування пічного газу;
 - д) для очистки SO_3 від вологи.
10. В пічному газі під час добування сульфатної кислоти міститься SO_2 :
 - а) 45-60 об.%

- б) 7-15 об.%
- в) 19-45 об.%
- г) 5-7 об.%
- д) 9-18 об.%

Розв'яжіть задачі:

1. Розрахуйте загальний вміст SO_3 в олеумі, що містить 0,3 масової частки вільного SO_3 . Скільки кілограмів 100%-вої кислоти (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 відпалювання, якщо колчедан містить 0,41 масової частки S. Концентрація SO_2 у газі після відпалювання становить 0,1 об'ємної частки.
3. Скільки 96%-вої сульфатної кислоти можна добути з 60 кг залізного колчедану (FeS_2), якщо вихід 85% від теоретичного.
4. Який вихід сульфатної кислоти у відсотках, якщо для добування 300 тис. т 93%-вої контактної кислоти в рік використано 48 тис. т 95%-вої сірки.
6. Розрахуйте коефіцієнт використання газоподібної сировини (в $\text{м}^3/\text{т}$) що містить 0,85 об'ємної частки H_2S , 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 тощо. Сполуки Нітрогену мають велике значення у виробництві вибухових речовин і запалювальних сумішей. У земній корі містяться порівняно велика кількість Нітрогену (0,04%), який входить до складу кам'яного і бурого вугілля, торфу та інших речовин.

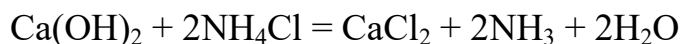
Над одним гектаром землі в повітрі знаходиться близько 80 тис. m N_2 , що в мільйон разів більше тієї кількості, яка виноситься з ґрунту врожаєм з 1 га за рік. Проте азот дуже стійка речовина. В синтезі білків у рослинних і тваринних організмах бере участь не елементарний, а зв'язаний азот, тобто його хімічні сполуки. Доступні для промислового використання поклади нітрогенвмісних сполук (натрієвої селітри) знайдено тільки на узбережжі Чилі 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, чистий 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 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%.

Ще в давнину амоній хлорид був відомий під назвою нашатир (від персидської «нушадир» – безсмертний вогонь). У середньовічних алхімічних

записах 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 хімічний 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 азот і кисень повітря взаємодіють утворюючи NO:



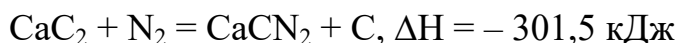
Таблиця 5

Рівноважні виходи NO з повітря за експериментальними даними

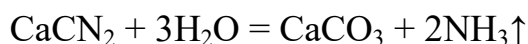
Температура, °C	1500	1800	2400
Вихід NO, %	0,325	0,72	3,24

З даних таблиці 5 видно що NO утворюється лише при дуже високих температурах і вихід його невисокий. Швидкість утворення NO при температурі понад 2000°C досить велика, рівновага встановлюється майже миттєво. Обратна реакція дисоціації 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 з азоту повітря, що перетворювався в NO 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 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. $\text{кВт}\cdot\text{год}$. 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. $\text{кВт}\cdot\text{год}$., 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 . Основна кількість амоніаку йде на виробництво нітратної кислоти, твердих і рідких азотних добрив, соди, синтез багатьох органічних сполук, полімерів, вибухових речовин тощо. Амоніак застосовується 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 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 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.

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

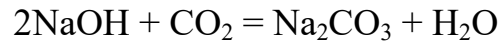
$$t_{\text{кун}}(\text{N}_2) = -195,8^\circ\text{C}$$

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

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

Очищення і висушування повітря – повітря звільняється від пилу, парів води і вуглекислого газу, щоб при охолодженні тверді частки (лід, пил і сухий лід) не забивали теплообмінники. Від пилу повітря очищується пропускаючи

його через масляні фільтри. Від вуглекислого газу повітря очищується розчином натрій гідроксиду:



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 зовнішньої роботи розширення газом що проходить через дросельний вентиль.

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 поглинає тепло та охолоджується. 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 вентилем. 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. 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 використовуються апарати однократної та двократної ректифікації (рис. 21). В колонах однократної ректифікації отримується азот з вмістом 7 об.% кисню. При двократній ректифікації отримується азот більшої чистоти.

Повітря під тиском $120-200 \cdot 10^5 \text{Па}$ за температури $145-150^\circ\text{C}$ потрапляє в змішувач, де охолоджується до 110°C . Воно дроселюється і подається на середні полиці нижньої ректифікаційної колони, в якій створюється підвищений тиск ($5,5-6,5 \cdot 10^5 \text{Па}$). Пара азоту піднімається, конденсується у випарнику та надходить до кишень. В кишнях збирається рідина з вмістом азоту 98-99,5%. Частина азоту стікає по тарілках донизу, а частина відправляється на зрошення верхньої колони. Рідина збагачена киснем стікає донизу. Рідка повітряна суміш нижньої колони що містить до 40% кисню подається до середини верхньої колони. Стікаючи вниз рідина збагачується киснем, а пари азоту очищаються від кисню рідким азотом що стікає зверху піднімаються вгору.

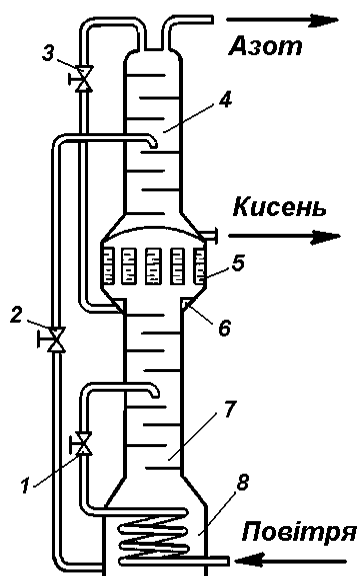


Рис. 21. Схема розділення повітря двоократною ректифікацією:
1, 2, 3 – дросельні вентиля; 4 – верхня колона; 5 – конденсатор; 6 – кишенькові конденсатори; 7 – нижня колона; 8 – куб колони.

Потужність установок для розділення повітря складає 1-17 тис. м³/год азоту.

§ 4.4. Фізико-хімічні основи процесу синтезу амоніаку

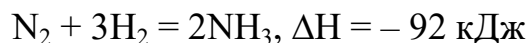
У XIX ст. вчені проводили багато досліджень щодо фіксації атмосферного азоту та синтезу амоніаку з простих речовин N_2 і H_2 . Було встановлено, що при 400°C і за атмосферного тиску NH_3 на 99,56% розкладається на азот і водень.

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 в напівзаводській установці амоніак під тиском до $100 \cdot 10^5 Pa$. 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 гази), а й від тиску. На основі експериментальних даних встановлено, що при 450°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. 6).

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°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 становить 55,77 кДж).

Таблиця 6

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

Температура, $^\circ\text{C}$	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 каталізатору, 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 незначна.

Для досягнення промислової швидкості реакції синтезу амоніаку застосовуються 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 вимогам. У пошуках каталізатору який би найбільш відповідав промисловим вимогам, було досліджено тисячі різних матеріалів. Виявилося, що найефективнішим каталізатором для синтезу амоніаку є Fe з незначною домішкою активуючих K_2O і Al_2O_3 . Зараз застосовується залізний каталізатор з чотирма промоторами: K_2O і Al_2O_3 , CaO і SiO_2 . Цей каталізатор має велику активність, стійкість проти перегрівання і шкідливих домішок в азото-водневій суміші при низькій собівартості.

Для кожного каталізатора характерний оптимальний температурний режим. Звичайні залізні каталізатори працюють в інтервалі температур $450\text{-}600^\circ\text{C}$. Активовані залізні каталізатори добути розкладанням комплексних сполук Fe, наприклад калій-алюміній фероціаніду, хімічно активні вже при

400°C і нижче. Підвищення активності каталізатору є найважливішим способом збільшення продуктивності контактних апаратів, а звідси й всього процесу синтезу NH_3 .

§ 4.5. Каталітичні отрути

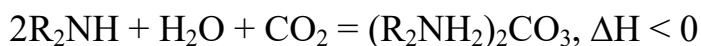
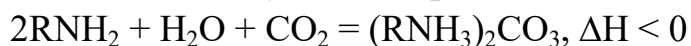
Швидкість синтезу NH_3 залежить від каталітичних отрут наявних в азото-водневій суміші, які пригнічують активність каталізатору. Гідроген сульфід та інші сполуки сульфуру отруюють залізні каталізатори необоротно, а кисень, CO і водяна пара – тимчасово. Вміст оксигеновмісних сполук в азото-водневій суміші не повинен перевищувати 40 мл/м³, H_2S – 0,2 мл/м³, CH_4 та Ar – 1%. «Тонко» очищається азото-воднева суміш від домішок CO і O_2 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.

Очищення газів здійснюється рідкими поглиначами (*абсорбція*), твердими поглиначами (*адсорбція*), виморожуванням.

Очистка від CO_2 здійснюється трьома способами:

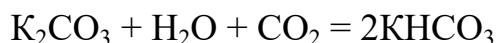
1. Водяною парою при тиску $25\text{-}30 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (оскільки вуглекислий газ краще розчинний у воді), а при зниженні тиску відбувається виділення поглинутого CO_2 .

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% K_2CO_3 при температурі 110-120°C та тиску $10\text{-}20 \cdot 10^5 \text{ Па}$. До складу розчину «Карсол» входить (мас.%): K_2CO_3 – 25-28; диетаноламіну – 1,9; V_2O_5 (інгібітор корозії) – 0,4; *V-con* (антиспінювач) – 0,001-0,00015; інше вода. Вміст карбон діоксиду в очищеному газі становить 0,05-0,15 об.%:



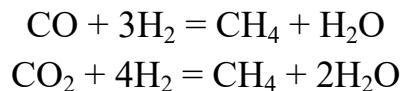
Відновлення розчину поташу відбувається при атмосферному тиску.

Очищення від CO може включати очистку мідноамоніачним розчином та метануванням або гідруванням. При першому способі використовується амоніачний розчин купрум (І) ацетату за тиску $100\text{-}300 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при температурі 0-25°C.



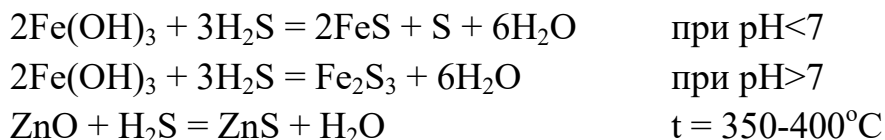
Регенерація реагенту відбувається при атмосферному тиску за температури 80°C.

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

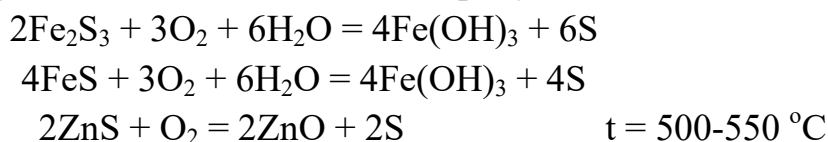


Очищення від сульфурвмісних сполук проводиться сухими або мокрими методами.

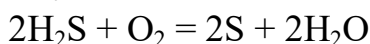
За сухими методами очистка здійснюється твердими поглиначами: Fe(OH)₃, ZnO, MnO та активованим вугіллям:



Регенерація відбувається під час окиснення продуктів взаємодії:

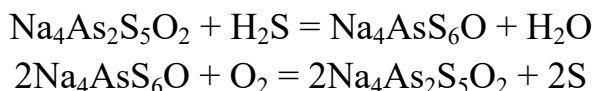


На активованому вугіллі відбувається окиснення до сірки:

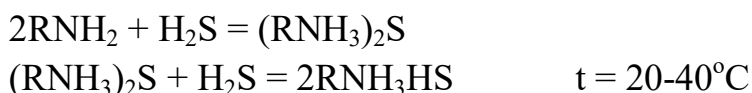


Мокрі методи потребують використання водних розчинів:

1. *Арсено-содовий метод:*

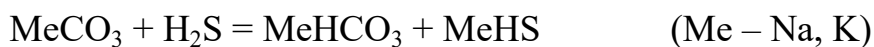


2. *Етаноламінами:*

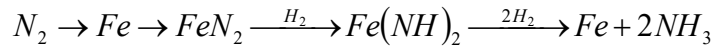


Зворотній процес відбувається при 100°C.

3. *Карбонатний метод:*



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



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

Об'ємна швидкість і продуктивність каталізатору. Крім температури, тиску і властивостей каталізатору на вихід амоніаку впливає час перебування газової суміші в зоні каталізатору (*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 виділяється 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 проводиться не досягаючи рівноважного стану. Газ пропускається 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 вона знову направляється 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 – $(100-200) \cdot 10^5 Pa$.

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

Останнім часом більша частина амоніаку в усьому світі виробляється в установках середнього тиску.

Синтез амоніаку при середньому тиску. Схему установки для синтезу амоніаку при $(250-360) \cdot 10^5 Pa$ наведено на рис. 22. 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. 7).

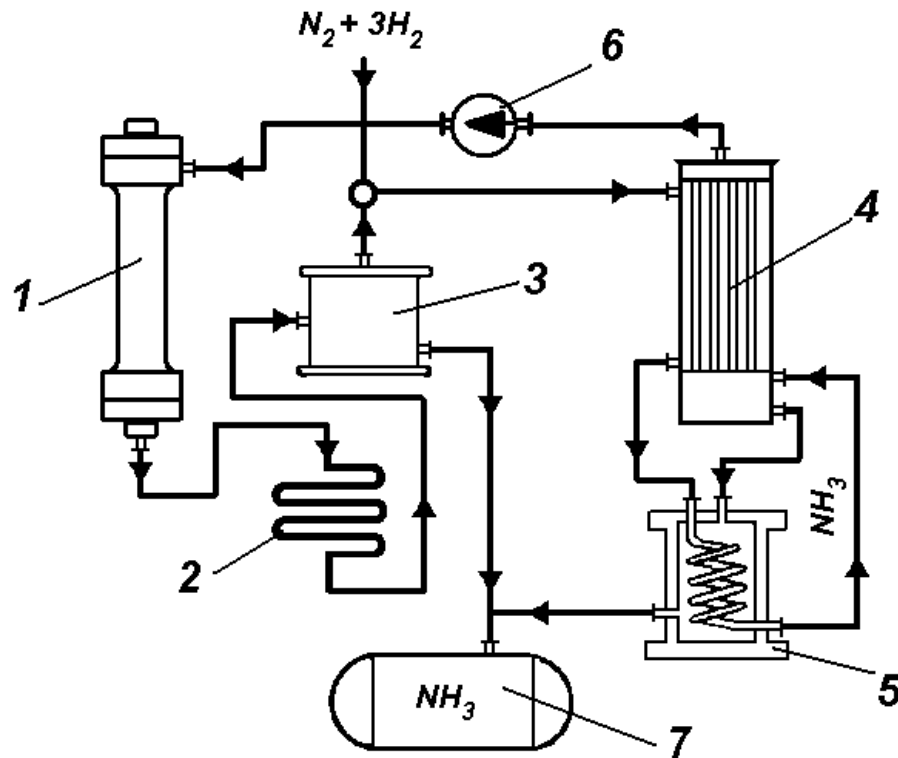


Рис. 22. Схема синтезу амоніаку при середньому тиску: 1 – колона синтезу, 2 – водяний холодильник, 3 – сепаратор продувки, 4 – сепаратор, 5 – випарник амоніаку, 6 – циркуляційний насос, 7 – продукційний рідкий амоніак

В азото-водневій суміші яка циркулює через систему концентрація інертних газів (CH_4 , Ar та ін.) може збільшитися настільки, що порушиться режим роботи колони. Тому частину газової суміші потрібно періодично виводити, щоб зменшити вміст цих газів.

Таблиця 7

Склад газової суміші при синтезі амоніаку в системах середнього тиску

	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	6	5	2 – 3
Після колони синтезу	52 – 57	17,5 – 19	6,6	5,5	12 – 18

Для компенсації втрати тиску газова суміш стискається циркуляційним насосом до $(300-320) \cdot 10^5 \text{ Па}$ і подається 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, а також газу, який розчинився в NH_3 . 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 після циркуляції через систему. З фільтру газова суміш надходить у конденсаційну колону, яка складається з *теплообміннику* і *сепаратору*. В теплообміннику суміш охолоджується циркуляційним газом до $5-20^{\circ}\text{C}$ і подається для конденсації залишків NH_3 що утворилися раніше в колоні синтезу. В амоніачному *випарнику* температура $0-15^{\circ}\text{C}$ підтримується киплячим NH_3 . Газова суміш з фільтру через теплообмінник конденсатору та амоніачний випарник надходить знову в колону синтезу і цикл синтезу замикається.

Одним з найбільш активних каталізаторів синтезу амоніаку є губчасте залізо яке отримується під час відновлення з оксидів (Fe_3O_4) воднем за високої температури ($450-500^{\circ}\text{C}$). Термін роботи каталізатору становить 2 роки. В колону синтезу завантажуються каталізатор з діаметром зерна 3-5 мм.

Колона синтезу (рис. 23) – 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.

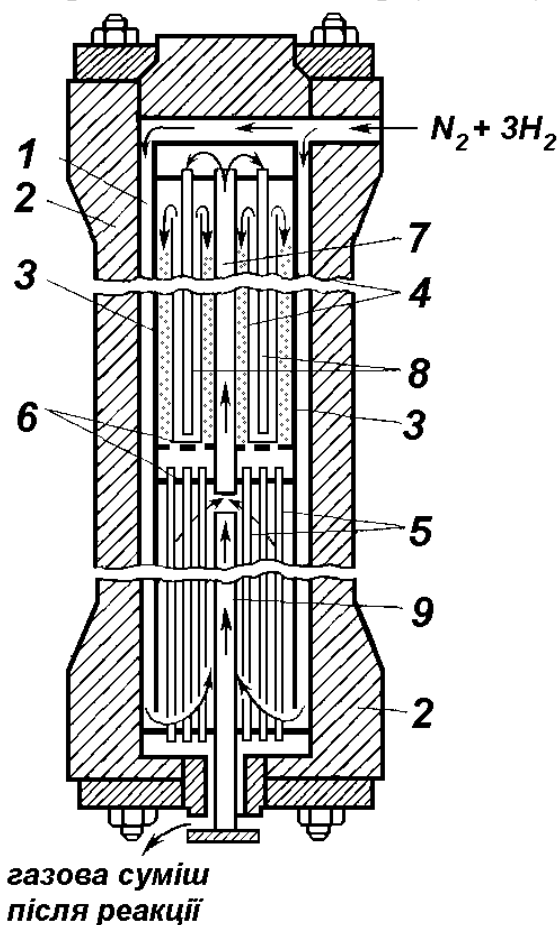


Рис. 23. Колонна синтезу амоніаку під середнім тиском: 1 – з'єднувальні кільця, 3 – трубки для термопар, 4 – каталізаторна коробка, 8 – подвійні трубки, 7 – центральна труба каталізаторної коробки, 6 – центральна розподільна коробка, 2 – корпус колони, 5 – теплообмінник, 9 – центральна труба теплообміннику

Азото-воднева суміш і NH_3 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. З цією метою потік холодної газової суміші направляється 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 та надходить в теплообмінник. Газ що рухається в міжтрубному просторі теплообмінника, нагрівається до $350\text{--}370^\circ\text{C}$ і надходить у центральну трубку теплообмінника. В центральній трубці каталізаторної коробки встановлено електропідігрівач, який вмикається тільки під час запуску колони або при відновленні каталізатору.

Газ проходить через трубки, де нагрівається до $440\text{--}470^\circ\text{C}$, відводить тепло із зони реакції і надходить згори, де підтримується температура до 500°C . Пройшовши через каталізатор газова суміш охолоджується в теплообміннику до $120\text{--}200^\circ\text{C}$ і виходить з колони синтезу знизу при температурі $90\text{--}100^\circ\text{C}$ та містить 14-20% амоніаку. Отримана суміш 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 $18\text{--}20^\circ\text{C}$, 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. 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 подану азото-водневу суміш.

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

Синтез амоніаку під високим тиском. Системи високого тиску синтезу амоніаку працюють при $441\text{--}588 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (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 $600 \cdot 10^5 \text{Па}$, 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. Сконденсована вода відділяється в сепараторі. Після масловіддільника нові порції газу 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 $560-600 \cdot 10^5 \text{Па}$ і повертається в колону синтезу.

Контрольні питання та завдання

1. Яка сировина використовується для виробництва амоніаку? Які природні джерела для цього використовуються?
2. На чому базується отримання азоту? За який умов можна його одержати?
3. Поясніть принцип та основну мету процесу дроселювання.
4. В чому особливість будови колони синтезу амоніаку?
5. Якими речовинами і за допомогою яких реакцій відбувається очистка азото-водневої суміші від каталітичних отрут?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Промисловим катализатором в реакції добування амоніаку є:
 - а) Pt;
 - б) Fe;
 - в) відсутній катализатор;
 - г) MoO_3 ;
 - д) As_2O_3 .
2. При розділенні зрідженого повітря утворюється:
 - а) азот та озон;
 - б) кисень і азот;
 - в) азот і водень;
 - г) азот та аргон;
 - д) кисень і водень.
3. Амоніак в сучасній промисловості добувається з:
 - а) простих речовин азоту і водню;
 - б) води та повітря;
 - в) розкладом нітратів;

- г) кальцій карбід та азоту;
 - д) солей амонію та лугу.
4. Амоніак окиснюється киснем повітря в присутності каталізатору до:
- а) O_2 ;
 - б) NO ;
 - в) NO_2 ;
 - г) NH_3 ;
 - д) N_2 .
5. Синтез амоніаку при середньому тиску відбувається за тиску:
- а) 450 атм;
 - б) 100 атм;
 - в) 500 атм;
 - г) 300 атм;
 - д) 900 МПа.
6. Отрутою для каталізатору під час синтезу амоніаку є:
- а) P_2O_5 ;
 - б) CO ;
 - в) As ;
 - г) NO_2 ;
 - д) O_2 .
7. Що таке «дроселювання» у процесі розділення повітря?
- а) очищення від пилу за допомогою фільтрів;
 - б) хімічна реакція азоту з киснем;
 - в) самочинне розширення стиснутого повітря при проходженні через вузький отвір;
 - г) нагрівання газу до критичної температури;
 - д) процес розділення рідкої суміші на тарілках колони.
8. Як впливає підвищення тиску на рівноважний вихід амоніаку згідно з принципом Ле Шательє?
- а) вихід зменшується;
 - б) вихід збільшується;
 - в) тиск не впливає на вихід;
 - г) вихід спочатку зростає, а потім падає;
 - д) реакція повністю зупиняється.
9. Яка основна проблема виникає при дії водню на сталеві стінки колони синтезу за високих температур?
- а) сталь стає занадто гнучкою;
 - б) водень «вимиває» зі сталі карбон;
 - в) стінки покриваються шаром амоніаку;
 - г) збільшується вміст кисню в металі;
 - д) сталь перетворюється на чисте залізо.
10. Що використовують для регулювання температури каталізатора безпосередньо під час роботи колони?
- а) повне вимкнення насосів;
 - б) подачу холодного байпасу (холодної суміші повз теплообмінник);

- в) заміну каталізаторної коробки;
- г) зниження тиску до атмосферного;
- д) додавання води в газову суміш.

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 метрах кубічних на 1 т амоніаку при 95% виході.
3. Через колонну синтезу амоніаку пропускається $120 \text{ м}^3/\text{год}$ азото-водневої суміші. Розрахуйте відсоток виходу амоніаку, якщо добове виробництво колони синтезу 504 м^3 .
4. При 400°C та тиску $3 \cdot 10^7 \text{ Па}$ в рівновазі з азото-водневою сумішшю знаходиться 0,47 об'ємної частки амоніаку. Виходячи з загального рівняння реакції синтезу амоніаку розрахуйте об'єми амоніаку, азоту та водню, що міститься при даних умовах в 1 м^3 газової суміші.
5. Визначте масову частку виходу амоніаку (у %) 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 галуни 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. Андрєєв запропонував виробництво нітратної кислоти з амоніачних вод коксових печей. В 1916 р. в Юзівці (тепер Донецьк) споруджено перший азотнокислий завод за методом Андрєєва.

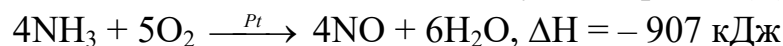
Чиста нітратна кислота HNO_3 при нормальній температурі – безбарвна рідина з густиною $1,52 \text{ г/см}^3$ що замерзає при -47°C та кипить при 86°C , змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Максимальну температуру кипіння $121,9^\circ\text{C}$ має розчин який містить 68,4% HNO_3 , що представляє собою *азеотропну суміш*. При температурі до $85,4^\circ\text{C}$ (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 67% кислоти.

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 та інших продуктів.

Розбавлена нітратна кислоту зберігається в резервуарах з нержавіючої сталі, а невеликі кількості (20-50 л) перевозяться в скляних бутлях. Концентрована нітратна кислота зберігається і перевозиться в алюмінієвих або сталевих цистернах. Також нітратна кислота змішується з концентрованою сульфатною кислотою (вміст якої становить 7,5%) для отримання *меланжу*, який можна перевозити в цистернах з вуглецевої сталі.

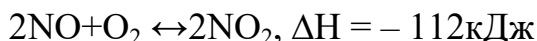
Найбільшого поширення набув спосіб виробництва нітратної кислоти з амоніаку. Виробництво нітратної кислоти з амоніаку складається з наступних стадій:

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

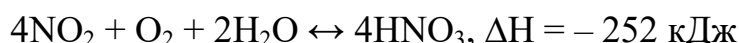


В заводських умовах на NO перетворюється 96-98% амоніаку, а решта окиснюється до азоту.

2) окиснення NO до NO₂:



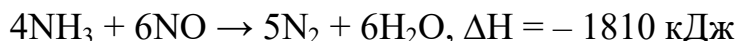
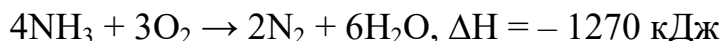
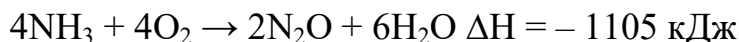
3) абсорбція нітроген діоксиду водою в присутності кисню з утворенням нітратної кислоти:



Концентрована нітратна кислота добувається двома способами: концентруванням розбавленої за наявності купоросного масла ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$) 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 призводять 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 $8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і підвищеній температурі – 96%.

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 каталізатору найбільш швидкою є реакція окиснення до азоту. На виробництві процес окиснення проводиться 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. 24), а також сприяє термічній дисоціації амоніаку та іншим побічним реакціям. На платиновому каталізаторі підтримується температура від 800°C при атмосферному тиску і до 900°C при підвищеному тиску, за якого час контакту сильно зменшується, а 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 700-750°C.

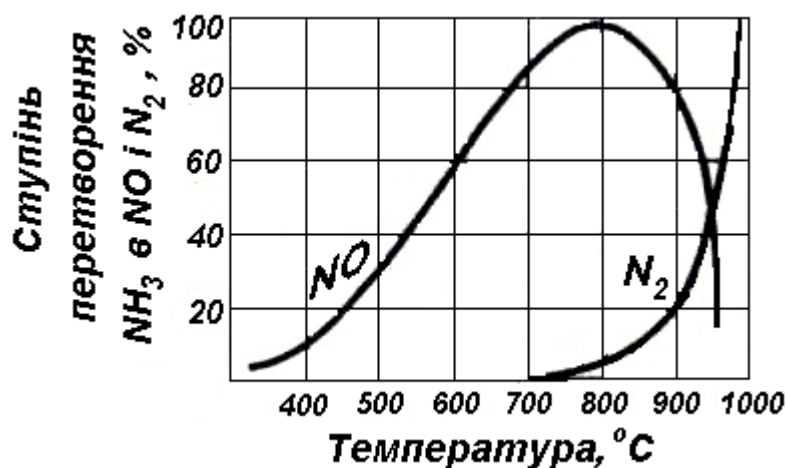


Рис. 24. Залежність ступеня перетворення амоніаку від температури (каталізатор Pt-Pd-Rh)

Підвищення тиску прискорює процес окиснення NH_3 , тому що збільшуються концентрації реагуючих компонентів у реакційному просторі та зменшується об'єм газової суміші. Однак при підвищеному тиску істотно зростає швидкість винесення дрібних часточок платини з газами, що підвищує вартість товарної кислоти, оскільки 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. В зв'язку з чим застосовується надлишковий тиск $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Склад газової суміші впливає на температурний режим і загальну швидкість, особливо якщо процес лімітує 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 NO не перевищує 65% (рис. 25). Для збільшення ступеня окиснення амоніаку на практиці застосовується 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.

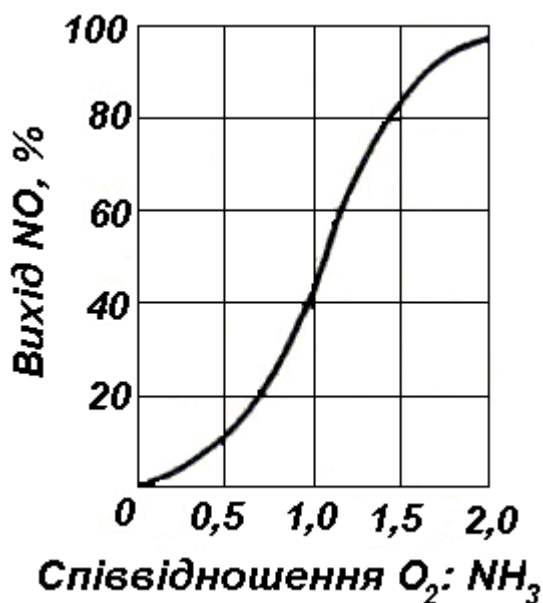


Рис. 25. Залежність виходу нітроген (II) оксиду від відношення концентрацій кисню й амоніаку

Промислові каталізатори процесу окиснення амоніаку. В азотнокислотній промисловості в основному використовуються 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 . Ці сітки для створення визначеного часу контактування скріплюються у вигляді пакету 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 г (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 він промивається 15%-вим розчином хлоридної або нітратної кислоти, дистильованою водою і прожарюється 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 застосовується 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 використовуються пакети з 3-4 сіток каталізатору, а при підвищеному тиску – з 18-20 сіток. При двохстадійному контактуванні (рис. 26) число платинових сіток може бути знижене до 1-3 (при підвищеному тиску).

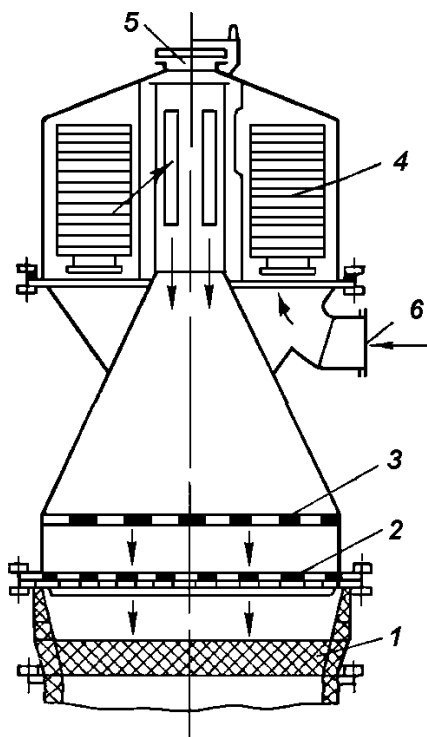


Рис. 26. Контактний апарат: 1 – насадка; 2 – каталізаторна сітка; 3 – розподільна ґратка; 4 – картонний фільтр; 5 – запобіжний клапан; 6 – вхід газу в контактний апарат.

У промисловості застосовується кілька типів контактних апаратів для окиснення амоніаку. Однак, усі вони мають приблизно однаковий принцип дії.

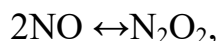
Вихідні продукти очищаються від газоподібних і механічних домішок вміст яких не повинен перевищувати $0,007 \text{ мг/м}^3$. Повітря промивається водою, фільтрується через сукно, а NH_3 – крізь шар вати і полотна. Повітря з амоніаком змішується. Перед подачею в контактний апарат суміш пропускається через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

§ 5.2. Окиснення нітроген (II) оксиду до діоксиду

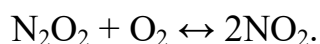
Нітрозні гази одержані при окисненні амоніаку містять 10-11 об.% NO та інші нітроген оксиди, 5-6,5 об.% кисню, азот і пари води. NO – безбарвний газ, зріджується за атмосферного тиску при $-151,4^\circ\text{C}$, майже не розчиняється у воді та не реагує з нею. Для одержання нітратної кислоти нітроген (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



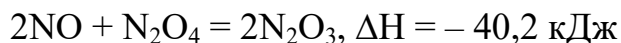
При підвищенні температури рівновага першої реакції зміщується вліво, концентрація димеру N_2O_2 сильно знижується, відповідно, знижується і швидкість реакції. У результаті зменшується і загальна швидкість процесу. Тому для збільшення швидкості перетворення NO у NO_2 реакційну суміш енергійно охолоджують. Підвищення тиску сприяє зміщенню рівноваги реакції в бік димеру і прискоренню швидкості реакції утворення нітроген (IV) оксиду. Підвищується і ступінь абсорбції нітроген діоксиду. Тому у виробництві нітратної кислоти відбувається перехід від установок, що працюють під атмосферним тиском до тиску $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

З накопиченням продуктів окиснення спостерігається реакція асоціації NO_2 з утворенням димеру:



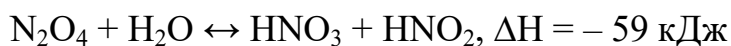
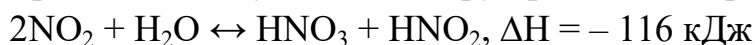
Швидкість цієї реакції дуже велика, а рівновага з підвищенням тиску і зменшенням температури зміщується вправо.

Між NO і N_2O_4 частково відбувається реакція з утворенням ангідриду нітритної кислоти:

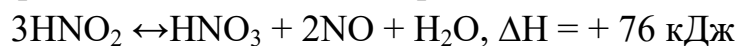


Відповідно, в нітрозних газах що надходять на абсорбцію містяться NO_2 , N_2O_4 , O_2 , N_2O , NO , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2 , пари води та ін.

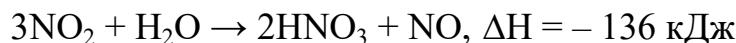
Абсорбція нітроген діоксиду і його димеру проходить за рівняннями:



Одержана нітритна кислота нестійка і розкладається:



Тому сумарно взаємодію NO_2 з водою можна представити рівнянням реакції



Отриманий нітроген (II) оксид окиснюється надлишком кисню що міститься в суміші нітрозних газів і взаємодії повторюються до повного поглинання нітроген оксидів.

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

У виробництві необхідно отримувати кислоту якомога вищої концентрації. Для зміщення рівноваги убік утворення HNO_3 необхідно знижувати температуру та підвищувати тиск. При абсорбції нітроген оксидів використовують принцип протитоку, тобто більш концентрований газ контактує з концентрованою кислотою, а наприкінці абсорбції залишки NO_2 поглинаються найбільш слабкою кислотою. Внаслідок екзотермічності процесу абсорбції температура вихідної продукційної кислоти звичайно складає не менше 50°C , тому в установках що працюють під атмосферним тиском виходить кислота з вмістом біля 50%. 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 ще підвищується температура до $50-80^\circ\text{C}$, в установках прямого синтезу з нітроген оксидів і кисню отримується кислота концентрацією 98% HNO_3 .

§ 5.3. Виробництво розведеної нітратної кислоти

Для одержання розведеної нітратної кислоти з амоніаку, в промисловості донедавна використовувалось 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 NO_2 водою – під підвищеним тиском.

Система виробництва нітратної кислоти під атмосферним тиском (рис. 27) має шість абсорбційних, дві санітарні та одну окиснювальну башту, контактний апарат та котел-утилізатор.

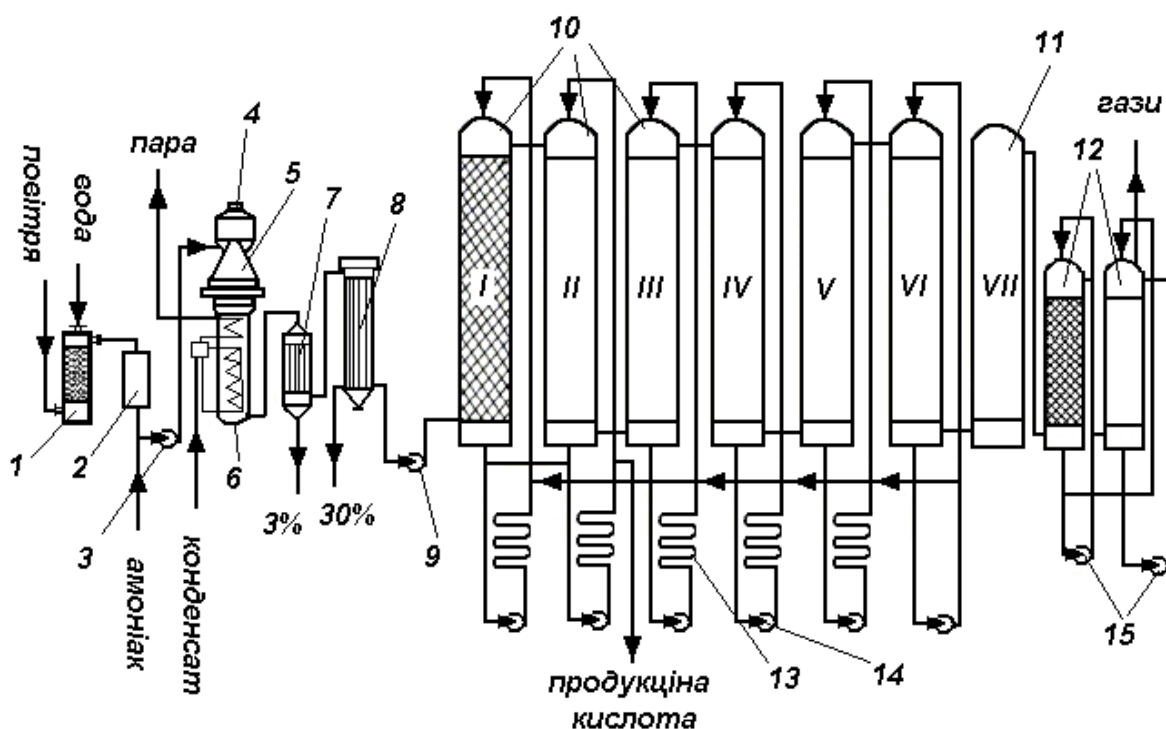


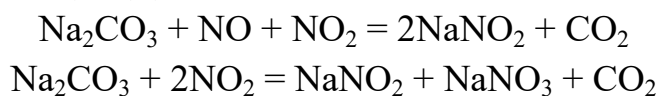
Рис. 27. Схема виробництва розведеної HNO_3 кислоти під атмосферним тиском: 1 – водяний скруббер; 2 – рукавний фільтр; 3 – амоніачно-повітряний вентилятор; 4 – картонний фільтр; 5 – контактний апарат; 6 – котел-утилізатор; 7, 8 – холодильники; 9 – вентилятор нітрозних газів; 10 – башти кислотної абсорбції (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.

Перед контактним апаратом суміш газів фільтрується через картонний або паролітовий фільтр. Після контактного апарату нітрозні гази з температурою $750-850^\circ\text{C}$ 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 $150-160^\circ\text{C}$. 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). Отримані *нітрозні гази* за температури $35-40^\circ\text{C}$ 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 відповідними концентраціями. Продукційна кислота виходить з другої абсорбційної башти.

Вміст кисню у викидних газах повинен становити 5-5,5 об.%, тому в систему компресорами додатково подається повітря. В 7-му башту подається газ що містить 0,6-0,8% нітрозних газів (ступінь поглинання досягає 92-94%). Гази потрапляють в *окиснювальну башту* для отримання нітрозних газів з співвідношенням $NO : NO_2 = 1 : 1$.

Залишки нітроген оксидів поглинаються в *санітарних (лужних) баштах*, які зрошуються лужними розчинами: соди (200-250 г/л Na_2CO_3) або вапняним молоком (80-100 г/л $Ca(OH)_2$).



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

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. 28.

Атмосферне повітря після відповідного очищення надходить у компресор, який приводиться в рух газовою турбіною. У компресорі повітря стискається до тиску $7,3 \cdot 10^5 Pa$ нагріваючись при цьому до 135°C і надходить далі в підігрівач повітря, де його температура підвищується до 250-350°C за рахунок теплоти нітрозних газів які виходять з *окиснювача*. У змішувачі повітря змішується з газоподібним амоніаком, який 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.

Нітрозні гази що містять 9,0-9,5 об.% NO надходять у котел-утилізатор, в якому відбувається охолодження до температури 450°C й утворення водяної пари. Гази надходять в окиснювач, де окиснюються до нітроген діоксиду за тиску до $12 \cdot 10^5 Pa$. Охолоджені в підігрівачі повітря та хвостових газів і холодильнику-конденсаторі до температури близько 40-45°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.

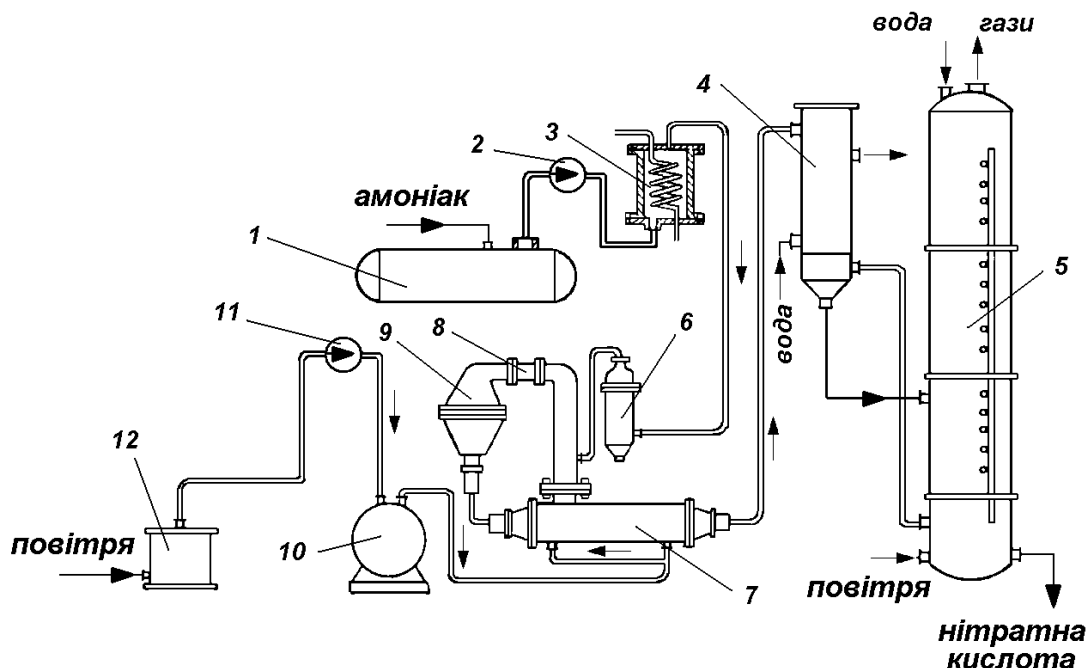


Рис. 28. Технологічна схема одержання розведеної нітратної кислоти під підвищеним тиском: 1 – збірник рідкого амоніаку; 2 – компресор; 3 – випарник; 4 – холодильник-конденсатор; 5 – поглинальна башта; 6 – фільтр; 7 – теплообмінник; 8 – керамічний фільтр; 9 – контактний апарат; 10 – газозбірник; 11 – компресор; 12 – фільтр повітря

Отримана нітратна кислота (50-60%) надходить в *продувну (барботажную) колону*, де за допомогою гарячого повітря з готової нітратної кислоти відбувається видування розчинених у ній нітрозних газів. Ці гази 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 нітратнокислотні системи характеризуються високою потужністю окремої технологічної лінії, що складає 380-400 тис. *t* 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 проводиться із застосуванням

водовіднімаючих засобів, таких як 92-94%-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. 29.

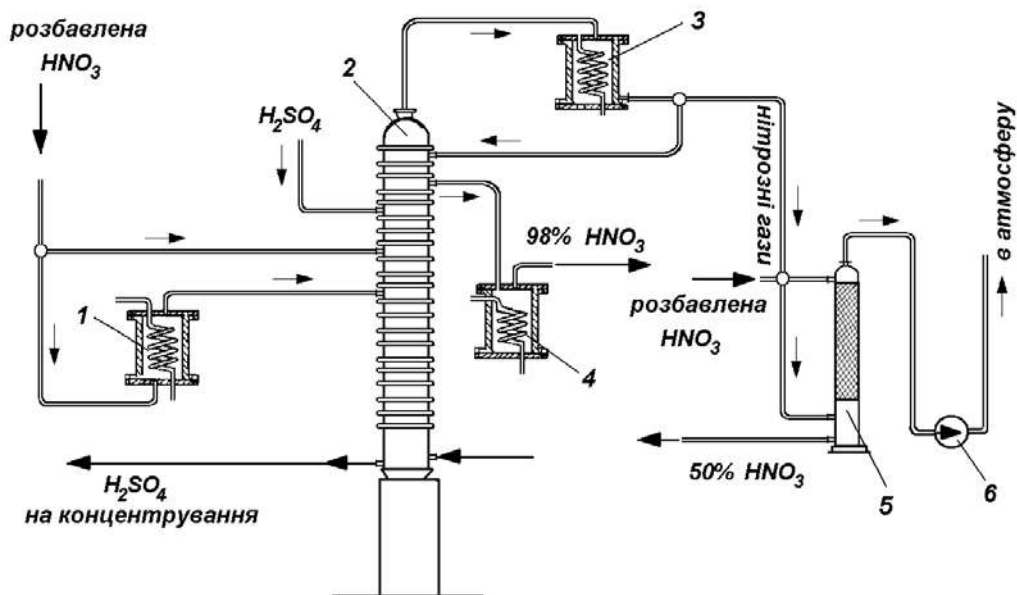
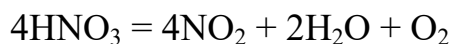


Рис. 29. Схема установки для концентрування нітратної кислоти: 1 – випарник, 2 – ректифікаційна колона, 3 – холодильник, 4 – холодильник кислоти, 5 – абсорбційна колона, 6 – вентилятор.

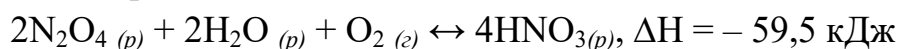
Купоросне масло подається на шістнадцяту знизу тарілку ректифікаційної колон. Частина розбавленої 50%-вої нітратної кислоти алюмінієвим трубопроводом надходить у колону через випарник, який обігрівається водяною парою. Попереднє випаровування навіть частини HNO_3 підвищує продуктивність колон і зменшує витрати сульфатної кислоти. З випарника пара HNO_3 надходить на десяту тарілку колон, 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 колон подається перегріта водяна пара з температурою близько 180-250°C, при дії якої концентрована HNO_3 випаровується з суміші. Пара нітратної кислоти що виходить з колон з температурою 70-85°C, конденсується у феросилідовому холодильнику. Концентрована 98-99%-ва HNO_3 містить багато розчиненого NO_2 , який утворився внаслідок розкладання HNO_3



Щоб звільнити HNO_3 від нітроген оксидів, вона повертається після холодильника в верхню частину ректифікаційної колон, де проходить через 2-3 тарілки і продувається парою HNO_3 . Після виходу з колон концентрована

нітратна кислота охолоджується в холодильнику і надходить на склад готової продукції. У верхній частині колони підтримується вакуум ($0,3-0,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Відпрацьована H_2SO_4 з вмістом сульфатної кислоти до 65% направляється на концентрування. Витрати сульфатної кислоти становлять 3-4 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 над 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 $70-80^\circ\text{C}$. Для зміщення рівноваги реакції в бік утворення концентрованої нітратної кислоти потрібно підвищити тиск і використати надлишок NO_2 .



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 здійснюється в автоклавах при 75°C і тиску $50 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Для конденсування більшої частини води і відділення її від NO нітрозні гази потрібно дуже швидко охолоджувати. З цією метою застосовуються *швидкісні холодильники* з дуже розвиненою поверхнею, в яких при атмосферному тиску час охолодження нітрозних газів становить близько 0,1-0,2 с. Для швидкого окиснення NO застосовується нітратна кислота:

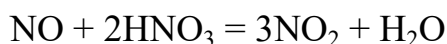


Схема прямого синтезу концентрованої HNO_3 наведена на рис. 30. На синтез кислоти надходять нітрозні гази що утворилися внаслідок окиснення амоніаку під атмосферним тиском. Після охолодження в теплообміннику і котлі-утилізаторі нітрозні гази проходять через швидкісні холодильники. Конденсат з другого холодильника, в якому міститься до 30% HNO_3 , подається у змішувач і використовується для добування концентрованої HNO_3 . Окиснення NO до NO_2 відбувається в *окиснювальній башті* киснем, який є в газовій суміші, а решта NO доокиснюється 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 гази і кислота охолоджуються приблизно до -10°C . В газах що виходять з поглинальної башти лишається ще багато

нітроген оксидів, тому вони промиваються водою в іншій башті, яку на схемі не показано.

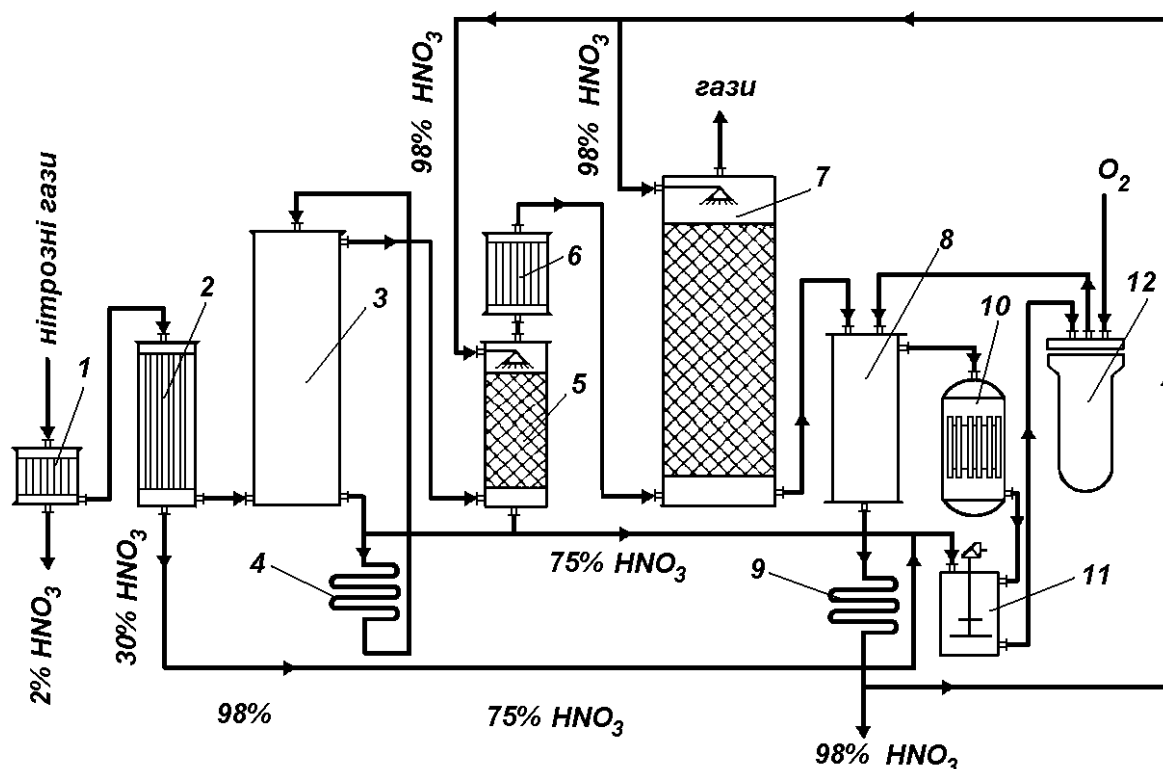


Рис. 30. Схема виробництва концентрованої нітратної кислоти прямим синтезом: 1 – швидкохідний холодильник, 2 – водяний холодильник, 3 – окиснювальна башта, 4 – водяний холодильник, 5 – доокиснювальна башта, 6 – розсільний холодильник, 7 – поглинальна башта, 8 – вибілювальна колона, 9 – водяний холодильник, 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 доокиснювальної та поглинальної башт. Нітроген діоксид конденсується в розсільному холодильнику-конденсаторі і збігає в змішувач, де розчиняється в концентрованій 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?
2. Чи можна проводити окиснення амоніаку без каталізатору для синтезу нітратної кислоти?
3. Як впливає тиск газоподібного амоніаку та повітря на швидкість зношування платиного каталізатору?
4. Чому не можна отримати концентровану нітратну кислоту шляхом випаровування води з розчину?
5. З якою метою на нітратнокислотних виробництвах встановлюються санітарні башти? Які речовини в них утворюються?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Виберіть речовину, яка утворюється при розкладанні нітритної кислоти:
 - а) N_2O_5 ;
 - б) NO_2 ;
 - в) NO ;
 - г) O_2 ;
 - д) N_2O_3 .
2. Виберіть продукти що виходять з контактного апарату при каталітичному окисненні амоніаку:
 - а) NO і NH_3 ;
 - б) N_2O і NO ;
 - в) NO_2 і O_2 ;
 - г) NO і NO_2 ;
 - д) NO , O_2 і NO_2 .
3. При виробництві нітратної кислоти амоніак окиснюється в контактному апараті киснем повітря в присутності каталізатору:
 - а) Fe ;
 - б) відсутній каталізатор;
 - в) As_2O_3 ;
 - г) Pt ;
 - д) P_2O_5 .
4. Нітроза це:
 - а) NO_2 ;
 - б) HNO_2 ;
 - в) $\text{HNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 - г) $\text{HNO}_2 \cdot \text{SO}_3$;
 - д) $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2$.
5. У присутності яких речовин проводиться концентрування нітратної кислоти?
 - а) безводного магній сульфату;
 - б) розчину кальцій хлориду;
 - в) сульфатної кислоти;
 - г) безводного натрій сульфату;

- д) твердого кальцій карбонату;
6. Каталізатором окиснення NO в NO₂ є:
- а) Pt;
 - б) As₂O₃;
 - в) відсутній каталізатор;
 - г) Fe;
 - д) Al₂O₃.
7. Виберіть правильне твердження. При взаємодії нітратної кислоти з металами ...
- а) утворюється сіль, виділяються нітроген оксиди та вода;
 - б) виділяється водень;
 - в) метали пасивуються;
 - г) виділяється вода;
 - д) виділяється водень та азот.
8. Чому неможливо отримати 98%-ву нітратну кислоту шляхом звичайної перегонки її водних розчинів?
- а) кислота занадто швидко розкладається;
 - б) утворюється азеотропна суміш, яку неможливо розділити перегонкою;
 - в) кислота роз'їдає ректифікаційну колону;
 - г) через високу в'язкість розчину;
 - д) через виділення великої кількості азоту.
9. Чим зрошуються санітарні (лужні) башти для поглинання залишків нітроген оксидів?
- а) концентрованою сульфатною кислотою;
 - б) дистильованою водою;
 - в) розчинами соди або вапняним молоком;
 - г) рідким амоніаком;
 - д) органічними розчинниками.
10. Яку концентрацію HNO₃ має азеотропна суміш з водою, що має максимальну температуру кипіння (121,9°C)?
- а) 50%;
 - б) 60%;
 - в) 68,4%;
 - г) 98%;
 - д) 100%.

Розв'яжіть задачі:

1. Розрахуйте найвищу теоретично можливу концентрацію розчину нітратної кислоти що можна отримати при окисненні амоніаку без додавання води.
2. Який об'єм газової суміші що містить 11 об.% NH₃ необхідний для добування 1 т нітратної кислоти (без втрати азоту)?
3. Розрахуйте коефіцієнт використання (в т) NH₃ на 1 т 60%-вої HNO₃ при виході кислоти 96% від теоретично можливого.

4. Який об'єм нітратної кислоти можна добути з 1000 м^3 повітря (джерело азоту) амоніачним способом, якщо синтез амоніаку йде з виходом 15,8%, а інші стадії процесу проходять відповідно рівнянь реакцій (напишіть їх)?
Густина кислоти 1,2 кг/л
5. Яка маса води необхідна для синтезу 5 т концентрованої нітратної кислоти, якщо виходити з димеру N_2O_4 , води та кисню? Втрати води в процесі виробництва становлять 5 %.

Розділ 6. Виробництво мінеральних добрив

§ 6.1. Класифікація добрив

Виробництво мінеральних солей складає одну з головних задач хімічної промисловості. Асортимент мінеральних солей які використовуються у сільському господарстві, 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, сульфур, 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. Вони вносяться у ґрунт для забезпечення високих і постійних врожаїв. До складу рослин входить близько 60 різних хімічних елементів.

Добрива поділяються 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, до складу яких входять поживні речовини.

За агрохімічним призначенням добрива поділяються на прямі і непрямі. *Прямі* добрива містять усі необхідні для росту і розвитку рослин елементи. Вони поділяються на *односторонні*, що містять один елемент живлення, і *багатосторонні* або *комплексні*, що містять кілька елементів живлення. Азотно-фосфатно-калійні добрива називаються *повними добривами*, оскільки вони містять всі необхідні для росту рослин елементи. До комплексних добрив можуть додавати мікроелементи. *Мішані* добрива виготовляються перемішуванням різних добрив. *Складні* добрива містять в кожній гранулі кілька елементів живлення у відповідних співвідношеннях що утворюються за

рахунок хімічної взаємодії або внаслідок сумісної кристалізації чи сплавляння основних компонентів добрива. *Непрямі* добрива вносяться для поліпшення структури ґрунту або підсилення дії поживних речовин. Для нейтралізації кислотності ґрунту вноситься вапно. Для хімічної меліорації солончаків – гіпс, а для підкислення ґрунту – натрій гідрогенсульфат.

Добрива можуть бути фізіологічнокислими, фізіологічнолужними і фізіологічнонейтральними. До *фізіологічнокислих* добрив належать амоній сульфат і калій хлорид, катіони яких засвоюються рослинами, а аніони що залишаються підкислюють ґрунт. До *фізіологічнолужних* добрив належать кальцій, 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 визначається 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. Україна виробляє всі основні види добрив з переважанням азотних у частці виробництва. Найбільш потужними підприємствами є Черкаський «Азот», «Рівнеазот», Концерн «Стирол», Сіверськодонецький «Азот», які входять до холдингової групи OSTCHEM, а також ВАТ «ДніпроАЗОТ» і Одеський припортовий завод.

§ 6.2. Фосфатні добрива

Виробництво фосфатних добрив, як правило, тяжіє до районів їх споживання (на 1 т простого суперфосфату витрачається 0,5 т сировини). Вони виготовляються у Сумах, Вінниці, Костянтинівці і Одесі. Сировиною для виробництва фосфатних добрив були апатитові концентрати, що надходили з Кольського півострова. Зараз використовуються 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 збагачуються методом флотації. Після збагачення апатитовий концентрат містить не менш як 39% P_2O_5 і не більше 1% вологи.

При виробництві фосфатних добрив фосфоритна сировина переробляється наступними методами:

1. Тонко розмелюються фосфорити на фосфоритне борошно, яке безпосередньо використовується як добриво на кислих ґрунтах.

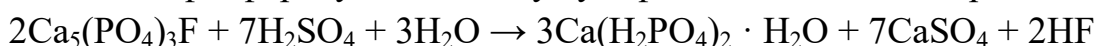
2. Розкладаються природні фосфати сульфатною, нітратною, фосфатною або хлоридною кислотами, внаслідок чого добуваються водорозчинні добрива – простий та подвійний суперфосфат, амофос, а також добрива в яких P_2O_5 може бути як у водо- і цитратнорозчинній формі, так і тільки у цитратнорозчинній формі.

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

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

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

Виробництво простого суперфосфату. Суперфосфат виробляється під час розкладання фосфориту або апатиту сульфатною кислотою за реакцією:

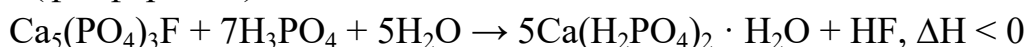


Домішки які були в природній сировині і кальцій сульфат що утворився, не видаляються з суміші, і разом з кальцій дигідрофосфатом входять до складу добрива, яке називається *суперфосфатом*. Кальцій сульфат що міститься в суперфосфаті – *баласт*.

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



друга – повільна – відбувається між утвореною фосфатною кислотою 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 дигідрофосфату, відбувається дуже повільно і закінчується лише на складі. Низька швидкість цього процесу

пояснюється сповільненою дифузією фосфатної кислоти через шар кальцій дигідрофосфату що утворився на поверхні зерен апатиту, а також надзвичайно повільною кристалізацією нової твердої фази $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Якість суперфосфату оцінюється вмістом P_2O_5 що засвоюється рослинами. З флотаційного концентрату добувається суперфосфат, який містить 19-20% засвоєного (водорозчинної форми) P_2O_5 . Гранульований суперфосфат містить такого оксиду до 21%. Внаслідок екзотермічного процесу вода частково випаровується, суперфосфат тужавіє і твердне.

Суперфосфат виробляється як за періодичною схемою, так і за безперервною. Економічно вигіднішими є установки безперервної дії. При безперервному процесі (рис. 31) використовується 67-68%-ва сульфатна кислота підігріта до $60-70^\circ\text{C}$, витрати якої становлять 680-720 кг на 1 т сировини. При такій концентрації кислоти температура в реакційній камері досягає $110-115^\circ\text{C}$. При чому на поверхні зерен фосфату утворюється пухнастий пористий шар кальцій сульфату, через який дифузія фосфатної кислоти в середину часток відбувається досить швидко.

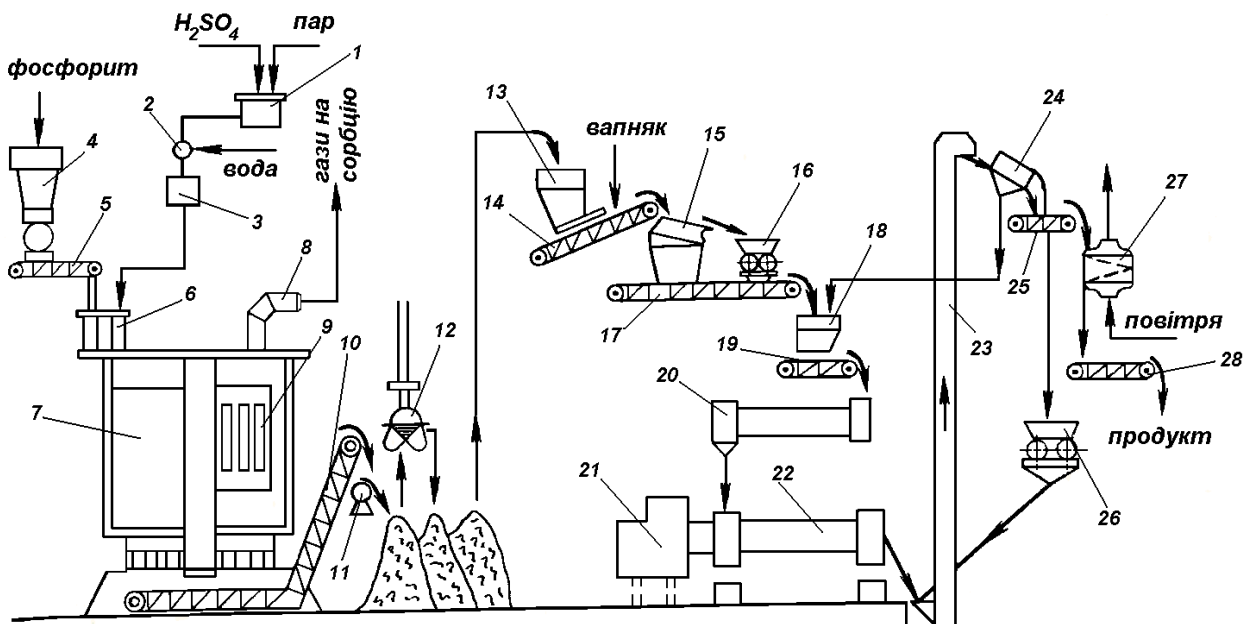


Рис. 31. Схема безперервного виробництва суперфосфату: 1 – напірний бак, 2 – кислотний змішувач, 3 – витратомір, 4 – бункер фосфориту, 5 – ваговий дозатор, 6 – суперфосфатний змішувач, 7 – суперфосфатна камера, 8 – газопровід, 9 – фреза, 10, 14, 17, 19, 28 – транспортер, 11 – розкидувач, 12 – грейфер, 13 – бункер для зваженого суперфосфату, 15, 24 – грохоти, 16, 26 – валкові дробарки, 18 – бункер для нейтралізованого суперфосфату, 20 – барабанный гранулятор, 21 – піч, 22 – барабанна сушарка, 23 – аерозолоб, 27 – повітряний холодильник.

Фосфоритне борошно вивантажується з вагонів у бункер, звідки подається у силосні башти. Фосфатна сировина подрібнюється та тонко розмелюється до 0,15 мм. По аеролобу 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. 32) де триває процес розкладання фосфатів сульфатною кислотою.

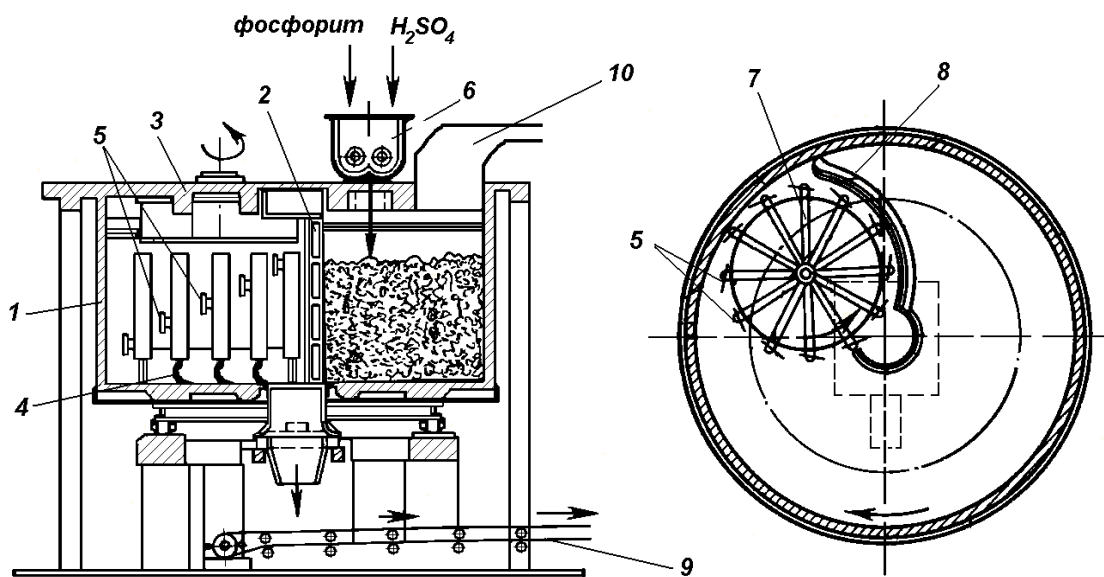


Рис. 32. Суперфосфатна камера безперервної дії: 1 – циліндр, що обертається, 2 – центральна розвантажувальна труба, 3 – нерухоме склепіння, 4 – шкребки, 5 – зрізаючі ножі, 6 – змішувач, 7 – карусель фрези, 8 – нерухомий чавунний щит, 9 – транспортер суперфосфату, 10 – газопровід.

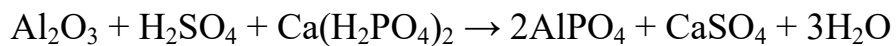
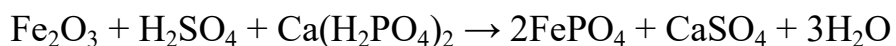
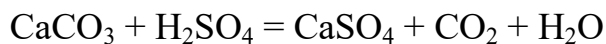
Суперфосфатна камера – це вертикальний залізобетонний циліндричний апарат з бетонним дном діаметром 7,1 м та висотою 2,5 м. Корпус камери обертається навколо чавунного циліндру вставленого всередині камери. До циліндру прикріплено нерухомий чавунний щит зігнутий дугою, який відділяє зону завантаження та вивантаження. *Фреза* (карусель) обертається в протилежному напрямку до обертання камери з швидкістю 8-10 об/хв. Камера закрита склепінням на якому 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 пиріг 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.

Утворений суперфосфат зсипається через трубу на транспортер. Спеціальний пристрій розкидає продукт, при цьому відбувається додаткове подрібнення, висихання і охолодження. Грейдером суперфосфат складається у купи висотою 6-8 м та діаметром 12-20 м де він витримується до 20-24 діб, протягом яких дозріває. Щоб прискорити дозрівання можна охолоджувати суперфосфатну масу і випаровувати з неї воду, що збільшує концентрацію фосфатної кислоти і підвищує швидкість реакції. З цією метою суперфосфат на складі перемішується і розпилюється.

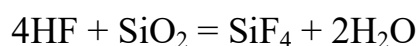
Дозрілий суперфосфат тим самим грейдером подається в бункер, звідки по стрічковому транспортеру надходить на грохот. Для поліпшення якості суперфосфату під час руху на транспортері до нього додається трохи кісткового або фосфоритного борошна, вапняку чи доломіту, які нейтралізують вільну фосфатну кислоту. Ще краще додавати амоніачну селітру та карбамід, які не лише нейтралізують кислоту в суперфосфаті, а й одночасно є елементами живлення. Після грохоту суперфосфат подається транспортером у залізничні вагони, а грудки що не пройшли крізь грохот, подрібнюються на валковій дробарці і транспортером також зсипаються у вагон. Суперфосфат перевозиться насипом у залізничних вагонах або розфасовується у паперові мішки.

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:

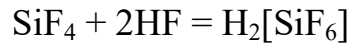


Наявність ферум та алюміній оксидів знижує вміст водорозчинного P₂O₅ в отриманому продукті. Це явище називається *ретроградацією*. Солі магнію в сировині погіршують якість добутого суперфосфату (гігроскопічність) – він мажеться і злежується під час зберігання. Тому фосфорити з вмістом понад 7-8% солей магнію обов'язково збагачуються.

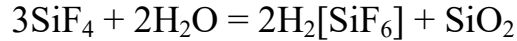
Гази які виділяються при обробці фосфатної сировини сульфатною кислотою містять водяну пару, CO₂, HF тощо. Вони із змішувача і суперфосфатної камери відганяються вентилятором в абсорбційну камеру. Гідроген флуорид що утворюється при взаємодії флуорофосфатів з сульфатною кислотою реагує з кремнеземом:



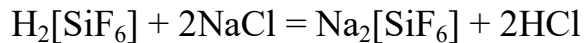
Частково відбувається також реакція утворення гексафлуоридосилікатної кислоти:



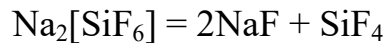
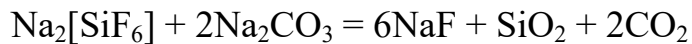
SiF_4 поглинається водою також з утворенням гексафлуоридосилікатної кислоти:



Розчин що містить $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ використовується для добування натрій гексафлуоридосилікату, при чому він обробляється 20-25%-вим розчином натрій хлориду:



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



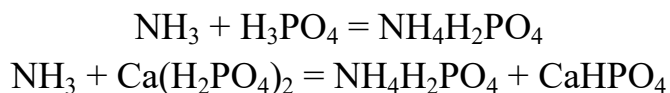
Газоподібний силіцій тетрафлуорид повертається на початок процесу. Натрій гексафлуоридосилікат і флуорид застосовуються в сільському господарстві для боротьби з шкідниками сільськогосподарських культур, при виготовленні кислототривких бетонів і замазок, для просочування деревини, шпал (запобігає гниттю), 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 із зерном. Вміст P_2O_5 в гранульованому суперфосфаті приблизно на 1% більший ніж у порошкоподібному, а також з нього додатково видаляється ще до 20-50% початкового вмісту флуору. Виготовляється гранульований суперфосфат у вигляді гранул 1-4 мм. При гранулюванні суперфосфат змішується з невеликою кількістю вапна для нейтралізації вільної фосфатної кислоти і подається 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 обігрівается гарячим газом температурою не вище 85°C , підсушуються до вмісту вологи 3% і тужавіють. З сушильного барабану виходять готові гранули суперфосфату.

Щоб добути гранули однакового розміру гранульований суперфосфат на двоситовому грохоті розділяється на три фракції. Середня фракція (1-4 мм) –

це готова продукція. Часточки більші 4 мм надходять на дробарку, а менші 1 мм – повертаються в гранулятор або ж використовуються як порошкоподібний суперфосфат.

Амонізований суперфосфат добувається під час обробки суперфосфату 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.

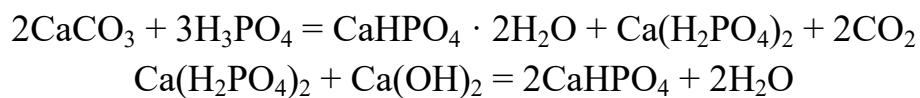
Подвійний суперфосфат – це концентроване водорозчинне фосфатне добриво, яке на відміну від простого суперфосфату не містить домішки гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Утворюється він при розкладанні розмеленого природного кальцій фосфату розчином ортофосфатної кислоти. Подвійний суперфосфат 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. Також суперфосфат дозріває на складі що не дає змоги запровадити повністю безперервний процес. При проточному способі цей недолік усувається. В ході виробництва відпадає потреба в тривалому дозріванні продукту на складі – він виробляється 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 обігрівуються 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. Проточним методом виробляють подвійний суперфосфат в основному з таких природних фосфатів які легко розкладаються фосфатною

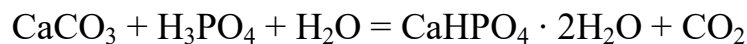
кислотою, оскільки досягти високого ступеня розкладання апатитового концентрату важко. Залежно від якості сировини і способу переробки подвійний суперфосфат містить 42-48% P_2O_5 який засвоюється рослинами, що є в 2,5-3 рази більше ніж для простий суперфосфату.

Щоб здешевити продукцію природні фосфати обробляються сульфатною кислотою з добавкою H_3PO_4 , внаслідок чого утворюється збагачений суперфосфат в якому P_2O_5 менше ніж у подвійному, але більше ніж у простому суперфосфаті.

Преципітат, або кальцій гідрогенфосфат містить 33-44% P_2O_5 в цитратнорозчинній формі. Він добувається взаємодією H_3PO_4 з меленим вапняком або гашеним вапном:



За іншою схемою для нейтралізації H_3PO_4 застосовується лише мелений вапняк:

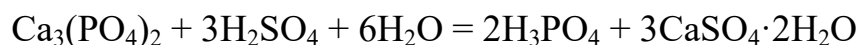


Для кращого фільтрування преципітату потрібно, щоб утворювалися великі кристали. Для цього вапняне молоко вводиться поступово при $60^\circ C$ і pH розчину 4,6-4,8. З чистої H_3PO_4 яка не містить арсену, флуору і плюмбуму виготовляється «харчовий» преципітат для вигодовлі тварин.

§ 6.3. Виробництво фосфатної кислоти

Фосфатна кислота (H_3PO_4) – найважливіший напівпродукт для виробництва концентрованих добрив: подвійного суперфосфату, преципітату, амофосу, нітрофосу та ін. Солі фосфатної кислоти застосовуються 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. Фосфатна кислота виробляється екстракційним і термічним методами. Термічна H_3PO_4 чистіша і вищої концентрації, ніж екстракційна.

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



Розчинність гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в H_3PO_4 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 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 забезпечування перемішування і полегшення перекачування пульпи, екстракція здійснюється при співвідношенні твердої фази і рідини 1 : 2-3 при температурі 70-80°C. Щоб добути H_3PO_4 високої концентрації для екстракції застосовується 93%-ва H_2SO_4 . Процес екстракції проводиться 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-барабані 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. 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.

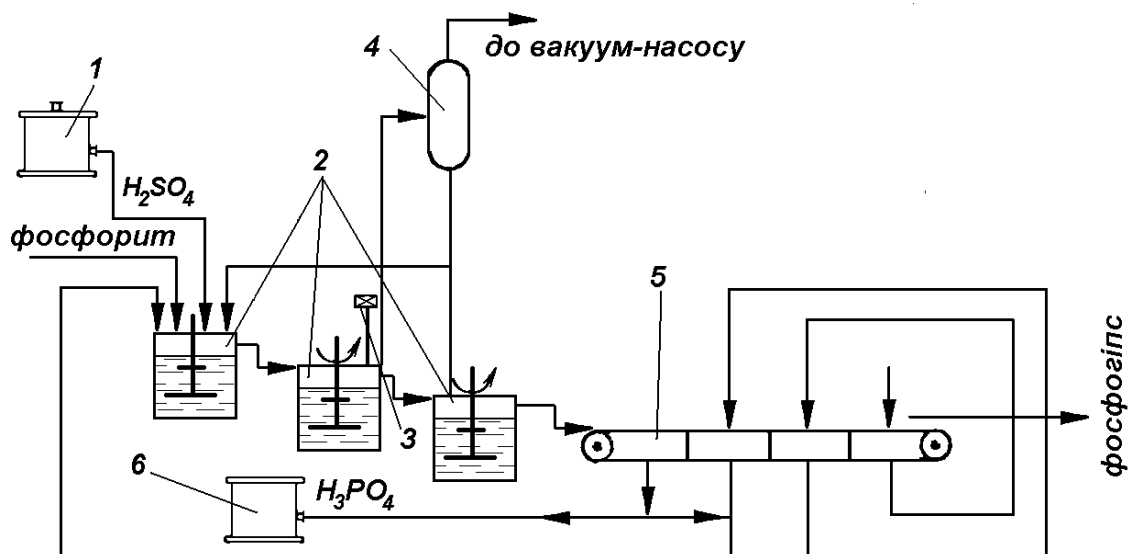
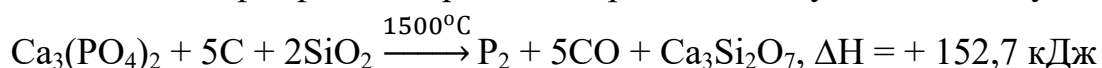


Рис. 33. Схема виробництва фосфатної кислоти екстракцією: 1 – напірний бак, 2 – екстрактори, 3 – збирач фільтрату, 4 – вакуум-випарник, 5 – стрічковий вакуум-фільтр, 6 – збирач фосфатної кислоти.

Сполучені потоками екстрактори являють собою сталі чани футеровані кислотостійкими плитами та цеглою викладеною на поліізобутені. У чанах для перемішування реагентів обертаються дволопатеві сталі 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%.

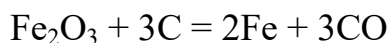
Екстракційна H_3PO_4 містить 32-33% P_2O_5 (58-66%-ва кислота) і забарвлена домішками в жовто-зелений колір. Для підвищення концентрації фосфатної кислоти вона випарюється до вмісту 55-56% P_2O_5 . Фосфогіпс що є відходом виробництва фосфатної кислоти екстракційним методом, застосовується як добриво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

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

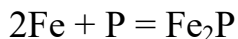


Кремнеземом забираються від фосфату кальцій оксид, а фосфор (V) оксид який утворюється відновлюється карбоном. Фосфор отримується в герметично закритій електричній печі, де висока температура створюється за рахунок електричної дуги між вуглецевими електродами зануреними в *шихту* і за рахунок опору шихти. Це виробництво відноситься до електротермічних, в яких змінний електричний струм використовується для нагрівання в результаті перетворення електричної енергії в теплову. Карбон вводиться у вигляді коксу або антрациту. Велика перевага цього способу полягає у можливості використання навіть низьковідсоткових фосфоритів після їх відпалювання. Піч завантажується періодично, так само випускається 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:



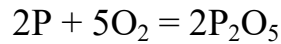
Залізо реагує за високих температур з фосфором з утворенням ферофосфору (фосфористий чавун):



Тому в нижній частині печі збирається рідкий фосфористий чавун, а зверху безперервно відводяться пари фосфору та гази. Газ який виходить очищається в електрофільтрі від пилу, охолоджується, а пари фосфору конденсуються 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 перекачується в цистерни на склад. Основна частина білого фосфору переробляється на червоний фосфор. Для цього він поміщається в закритий обертовий барабан і нагрівається до $270-280^\circ\text{C}$. Після значного перетворення в червоний фосфор температура підвищується до $330-340^\circ\text{C}$. Процес триває 40-

60 годин. Для очищення червоного фосфору від білого він обробляється розчином луку. На виробництво 1 тонни фосфору витрачається 7-10 *t* фосфориту, 1,4-1,6 *t* коксу та 3 *t* піску.

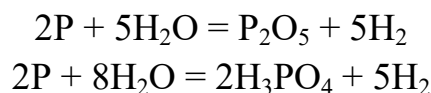
Рідкий білий фосфор ($t_{пл} = 44^{\circ}\text{C}$) подається в форсунки з хром-нікелевої сталі, розпилюється повітрям яке береться в 2-3 рази більше необхідного для реакції і спалюється в камері.



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 ди- і трифосфатної, 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. *t* 100%-вої кислоти в рік.

Окиснення фосфору можна також проводити водяною парою:



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

§ 6.4. 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, Сибіру. 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.

В якості калійних добрив використовуються 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 *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 застосовуються як добрива для ґрунтів під рослини, які чутливі до дії хлоридів. У природних покладах сильвін буває в суміші з $NaCl$, який входить до складу сильвініту та 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 одержується основне калійне добриво – калій хлорид, якого використовують близько 95% від загальної кількості калійних добрив. Одержання калій хлориду із сильвініту здійснюється методами галургії, флотації або комбінованим.

Метод галургії заснований на використанні різної розчинності калій і натрій хлоридів (рис. 34). 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 обробляється насиченим розчином обох солей (*маточним розчином*).

Сильвініт подрібнюється до 5 мм в діаметрі і подається в шнекові розчинники, довжиною до 24 м. В них по трубах проходить водяна пара з температурою 105-110°C для підтримання постійної температурного режиму. Розчин збагачується KCl , а більша частина $NaCl$ переходить в осад – на розчиняється через пересичення маточного розчину. Отриманий розчин фільтрується, в результаті чого на фільтрі залишається до 95% натрій хлориду що містився в сильвініті. Для відділення від маточного розчину калій хлориду розчин згущується при 60-65°C. Для цього маточний розчин пропускається

через дерев'яну охолоджувальну башту висотою 45 м. Утворюються кристали, які відстоюються і центрифугуються на вакуум-фільтрі (рис. 35).

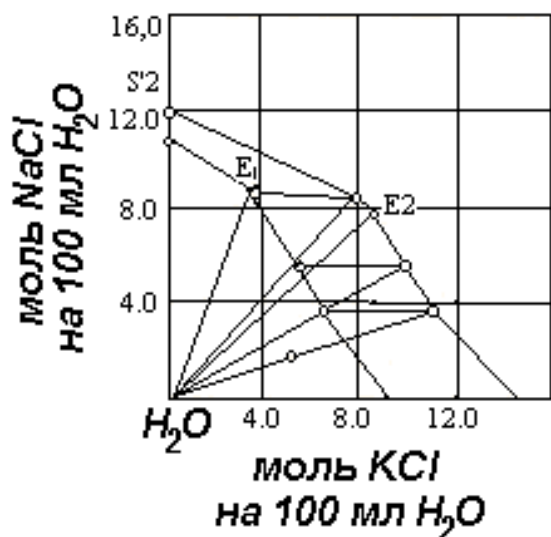


Рис. 34. Вплив температури і спільної присутності на розчинність натрій хлориду (s_1 і s_1') і калій хлориду (s_2 і s_2').

В результаті отримуються кристали калій хлориду що містять до 5% вологи, тому вони додатково висушуються в барабанних сушарках. Маточний розчин знову направляється на розчинення сильвініту. Одержаний таким способом технічний продукт містить 52-60% K_2O .

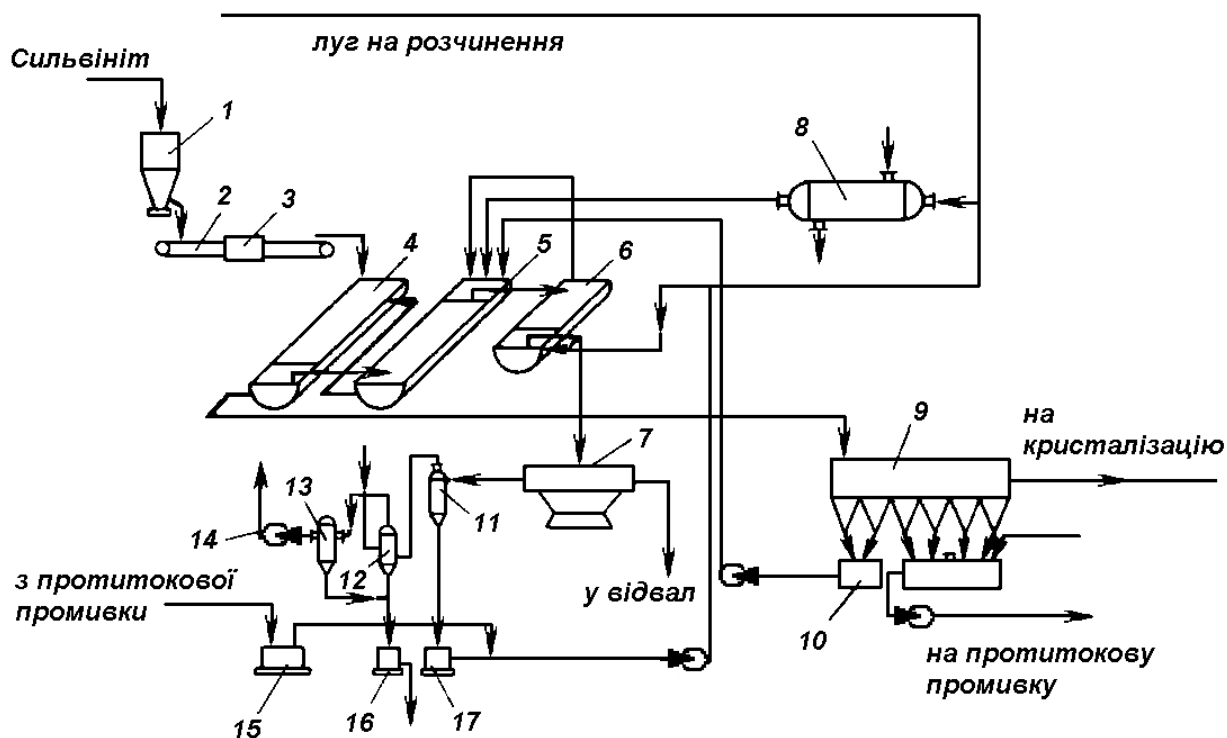


Рис. 35. Схема отримання калій хлориду методом галургії: 1 – бункер, 2 – стрічковий транспортер, 3 – автоматичні ваги, 4 – перший шнековий розчинник, 5 – другий шнековий розчинник; 6 – шнекова мішалка, 7 – плаінфільтр, 8 – трубчастий нагрівач, 9 – відстійник-згущувач, 10 – збирач шламу, 11 – вакуум-котел, 12 – барометричний конденсатор змішування, 13 – розпилювач, 14 – насос, 15 – бак для промивної води, 16 – барометричний бак, 17 – бак для промивної води.

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

Метод флотації здійснюється 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.

Частинки сильвініту подрібнюються до діаметру 3 мм та розчиняються в маточному розчині до якого потім додаються керосин, натрій алкілсульфати, соснове масло та піноутворювачі. Отримана суміш піддається флотації в присутності хлоридів аліфатичних амінів з 12-20 атомами карбону в головному ланцюзі. Після відділення на центрифuzі отриманий концентрат висушується 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, фосфатно-калійні) і потрійні (азотно-фосфатно-калійні). *Нітрофоска* це суміш амофосу з калійною селітрою (KNO₃). 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) отримуються в результаті синтезу азоту повітря і водню. Підприємства що виготовляють азотні добрива розміщуються 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, виготовляються нітратна кислота 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 селітра обробляється малогігроскопічними добавками: вапняковою, фосфатною чи кістяною мукою, гіпсом, каоліном. Утворення добрива відбувається в результаті нейтралізації 44-47%-вої HNO₃ газоподібним амоніаком:



Тепло реакції використовується для випаровування надлишкової води з розчину. Амоніак і нітратна кислота змішуються в *реакторі-нейтралізаторі*, в якому створюється температура близько 80°C (рис. 36). Потужність нейтралізатора досягає 700 *t* на добу. З нейтралізатора виходить розчин амоній нітрату з кислою реакцією середовища, оскільки не вся кислота нейтралізується газоподібним амоніаком.

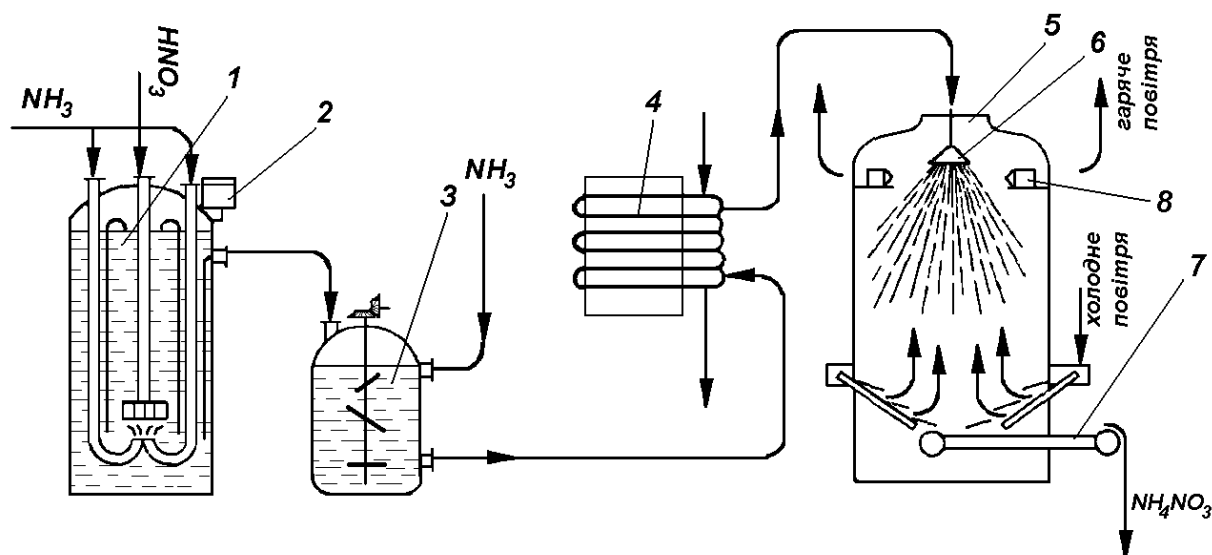


Рис. 36. Схема виробництва амоніачної селітри: 1 – нейтралізатор, 2 – уловлювач сокового пару, 3 – донейтралізатор, 4 – вакуум-випарний апарат, 5 – грануляційна башта, 6 – відцентровий розбризкувач, 7 – транспортёр, 8 – вентилятор.

Нітратна кислота подається у внутрішній циліндр нейтралізатора згори, а газоподібний амоніак знизу. Кислота разом з утвореним амоній нітратом перетікає через верхні краї внутрішнього циліндру у зовнішній циліндр нейтралізатору. Над розчином збирається газоподібний амоніак та водяна пара, яка випаровується з розчину та через запірний клапан поступово видаляється з реактора. Із зовнішнього циліндру розчин NH_4NO_3 зливається з нейтралізатору. Розчин потрапляє в донейтралізатор де газоподібним амоніаком відбувається зміна рН середовища до слаболужної реакції розчину, тобто до повної нейтралізації нітратної кислоти. В результаті цього 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 в розчині зростає до 98-99%. Отриманий *плав* піддається грануляції у грануляційній башті, яка знизу продувається холодним повітрям. Плав солі розбризкується зверху через *розбризкувач* який постійно обертається. В момент польоту краплини відбувається випаровування надлишкової води і утворення гранули кулястої форми. Краплини амоній нітрату вдаряються об стінки грануляційної башти і падають на дно. Грануляційна башта має висоту до 25 м і діаметр до 16 м.

Також для грануляції використовується 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 газы для підсушування не використовуються через вибухонебезпечність NH_4NO_3 .

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 гранулюється.

Виробництво карбаміду (сечовини). Карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ містить до 46,6% вільного азоту та є найбільш концентрованим азотним добривом. Він використовується 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.

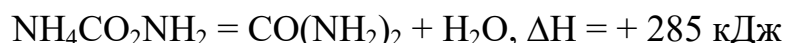
Карбамід мало гігроскопічний і майже не злежується. Використовується переважно гранульований карбамід. Він утворюється при взаємодії карбон (IV) оксиду з надлишком амоніаку за 185-200°C і тиску до $200 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Реакція є оборотною:



Спочатку відбувається утворення амоній карбамату



а потім дегідратація



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

Сировиною для виробництва карбаміду є рідкий амоніак та газоподібний 95%-вий вуглекислий газ. Виробництво здійснюється 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 висотою 24 м і діаметром – 1,5 м виготовлену зі сталі. 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. Далі опускається кільцевим каналом між

циліндрами 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 дроселюється і піддається 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 випарюється при зниженому тиску $0,7-0,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до 99,5%-вого розчину і подається на грануляцію (рис. 37). Гази після дистиляції, що містять 56% амоніаку, 32% вуглекислого газу та 12% води, розділяються і повертаються у процес. Вихід сечовини досягає 60-70% з потужністю виробництва 250 т карбаміду на добу.

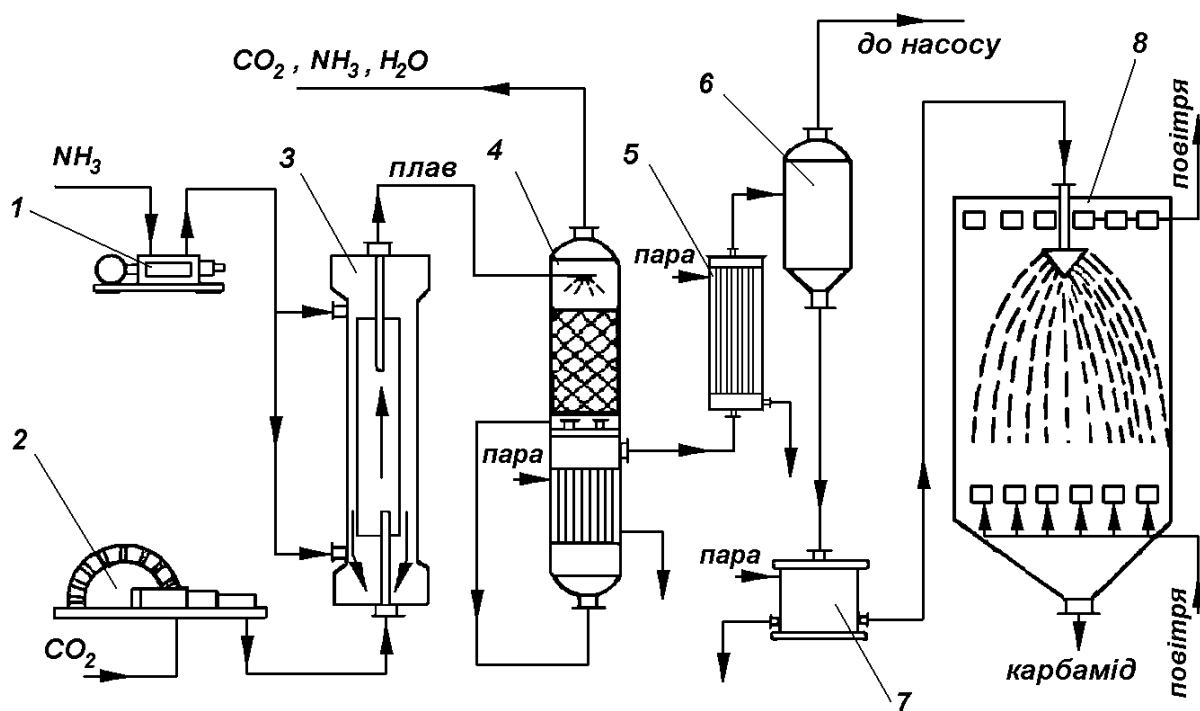
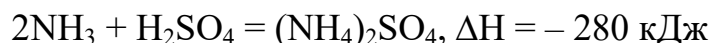


Рис. 37. Схема виробництва карбаміду: 1 – насос, 2 – компресор, 3 – колона синтезу, 4 – колона дистиляції, 5 – теплообмінник, 6 – випарник, 7 – збірник, 8 – грануляційна башта.

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



При мокрому способі газоподібний амоніак пропускається через розчин сульфатної кислоти, а отриманий розчин випарюється, а сіль викристалізовується. 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.

Контрольні питання та завдання

1. З якою метою в ґрунт вносяться добрива? Що таке непрямі добрива?
2. Чому в більшій кількості використовується 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?
5. В чому принцип роботи грануляційних башт?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Непрямі добрива не використовуються для:
 - а) покращення аерації;
 - б) покращення структури ґрунту;
 - в) зміни рН-середовища;
 - г) покращення водопідведення;
 - д) випаровування вологи.
2. Негранульований суперфосфат містить основного водорозчинного компоненту:
 - а) 25-26%;
 - б) 39-40%;
 - в) 42-43%;
 - г) 20-21%;
 - д) 19-20%.
3. Які елементи необхідні для живлення і розвитку рослин (добрива):
 - а) N, P, K;
 - б) N, S, O;
 - в) C, H, N;
 - г) N, P, H;
 - д) N, O, C.
4. За яким з нижче перерахованих рівнянь реакцій добувається подвійний суперфосфат?
 - а) $Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2$;
 - б) $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$;
 - в) $H_3PO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$;
 - г) $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$;
 - д) $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$.
5. При розрахунку добрив на вміст Калію розраховується вміст:
 - а) K_2SO_4 ;
 - б) K_2 ;
 - в) KCl ;

- г) KNO_3 ;
 - д) K_2O .
6. Перерахунок азотних добрив ведеться на відсотковий вміст:
- а) N_2 ;
 - б) NO ;
 - в) NH_3 ;
 - г) N_2O ;
 - д) HNO_3 .
7. Перерахунок фосфатних добрив ведеться на відсотковий вміст:
- а) P ;
 - б) H_3PO_4 ;
 - в) CaHPO_4 ;
 - г) KPO_3 ;
 - д) P_2O_5 .
8. Для виробництва суперфосфату у змішувачі використовується сульфатна кислота з масовою часткою:
- а) 54-55%;
 - б) 85-86%;
 - в) 45-55%;
 - г) 95-96%;
 - д) 67-68%.
9. Амоніачна селітра в своєму складі містить вільного азоту:
- а) до 35%;
 - б) до 30%;
 - в) до 40%;
 - г) до 25%;
 - д) до 20%.
10. Фосфатна кислота, яка добувається з фосфору має назву:
- а) електрична;
 - б) термічна;
 - в) високоефективна;
 - г) очищена;
 - д) екстракційна.

Розв'яжіть задачі:

1. Скільки чистої амоніачної селітри потрібно внести на 1 га, щоб замінити 85 кг натрієвої селітри в якій міститься 16% азоту?
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 , амоній нітрату, 95%-вого KCl та наповнювачів (пісок) для виготовлення 10 кг такої суміші?
3. Для добування простого суперфосфату масою 209,5 кг використано 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 становить 1,2.
5. Скільки сильвініту (20%-вий KCl) необхідно використати для добування добрива з калійної 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 тощо, 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 розплавів.

Для дослідження складних силікатних систем широко використовуються діаграми стану які будують дослідним шляхом. За допомогою діаграм стану визначається склад шихти для випалювання, спікання або розплавлення, визначаються температурні і часові режими для кожного виробництва. *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. 38).

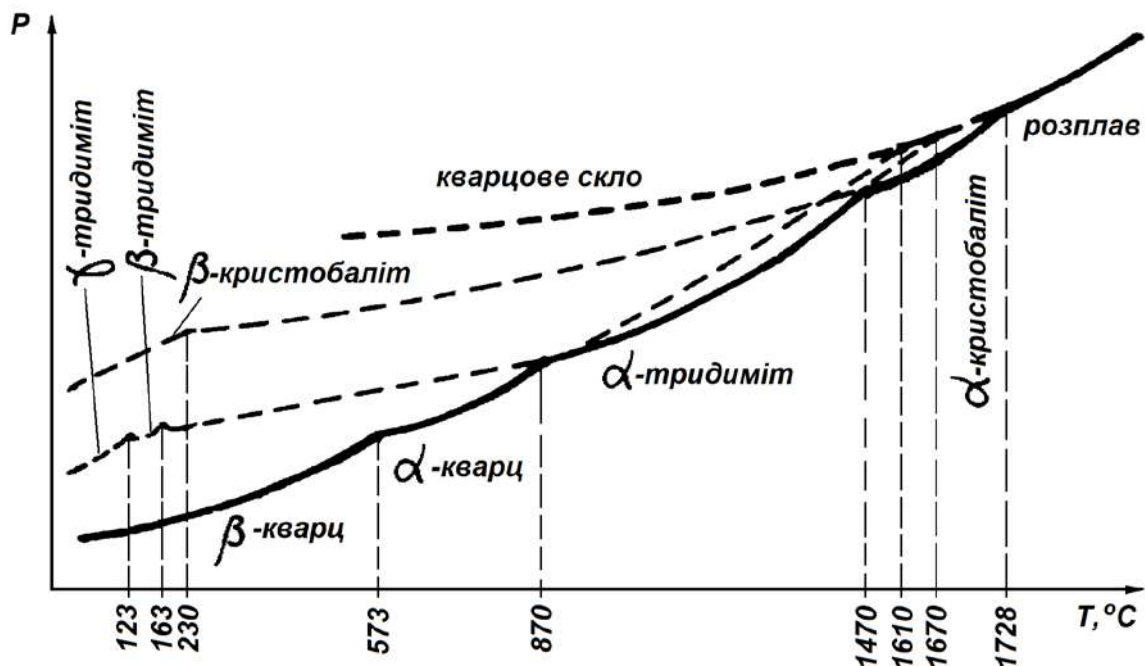


Рис. 38. Діаграма стану кремнезему (SiO_2).

Найбільш поширена форма SiO_2 в природі 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 використовуються *мінералізатори*. Наприклад для переходу в тридиміт використовуються при температурі 1350 - 1450°C кальцій, магній та ферум (II) оксиди.

Глинозем (Al_2O_3) 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. 39) 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*.

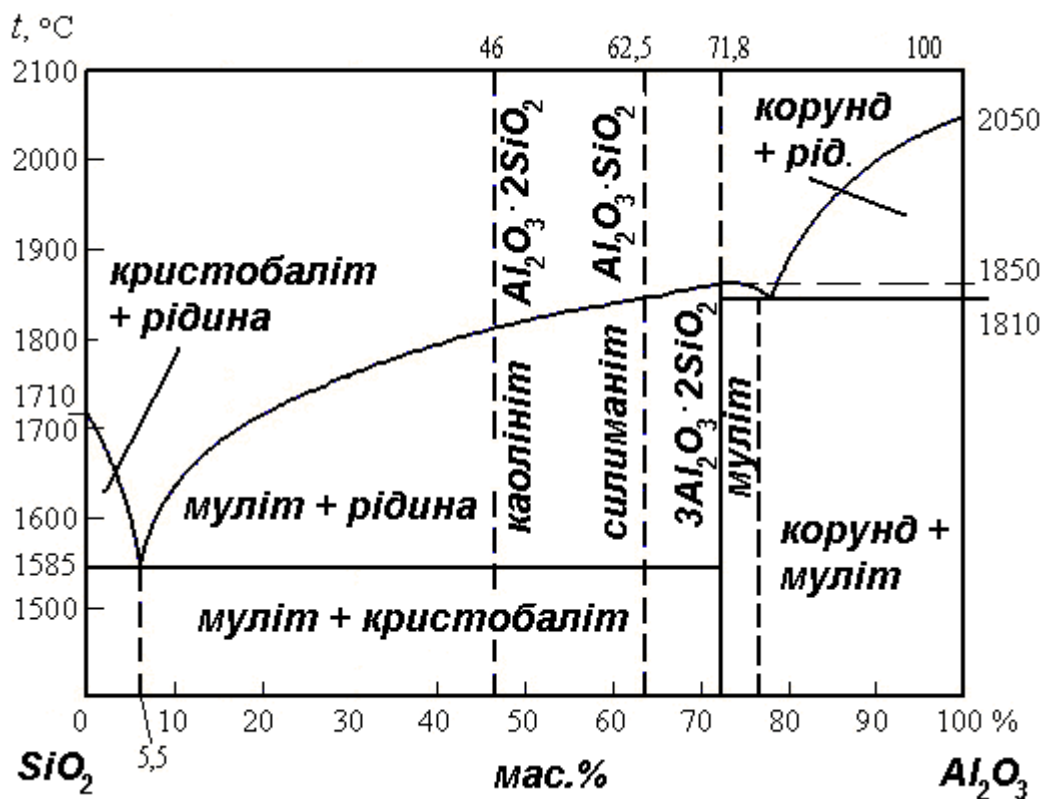


Рис. 39. Діаграма стану системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Для технології в'язучих матеріалів важливою є діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 40). З діаграми видно, що утворюється дві потрійні сполуки: *анортит* складу $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ та *геленіт* складу $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, а також вісім подвійних сполук та шістьнадцять евтектик. Три- і двокальцієві силікати і алюмінати утворюють з водою гідрати, які мають добрі в'язучі властивості.

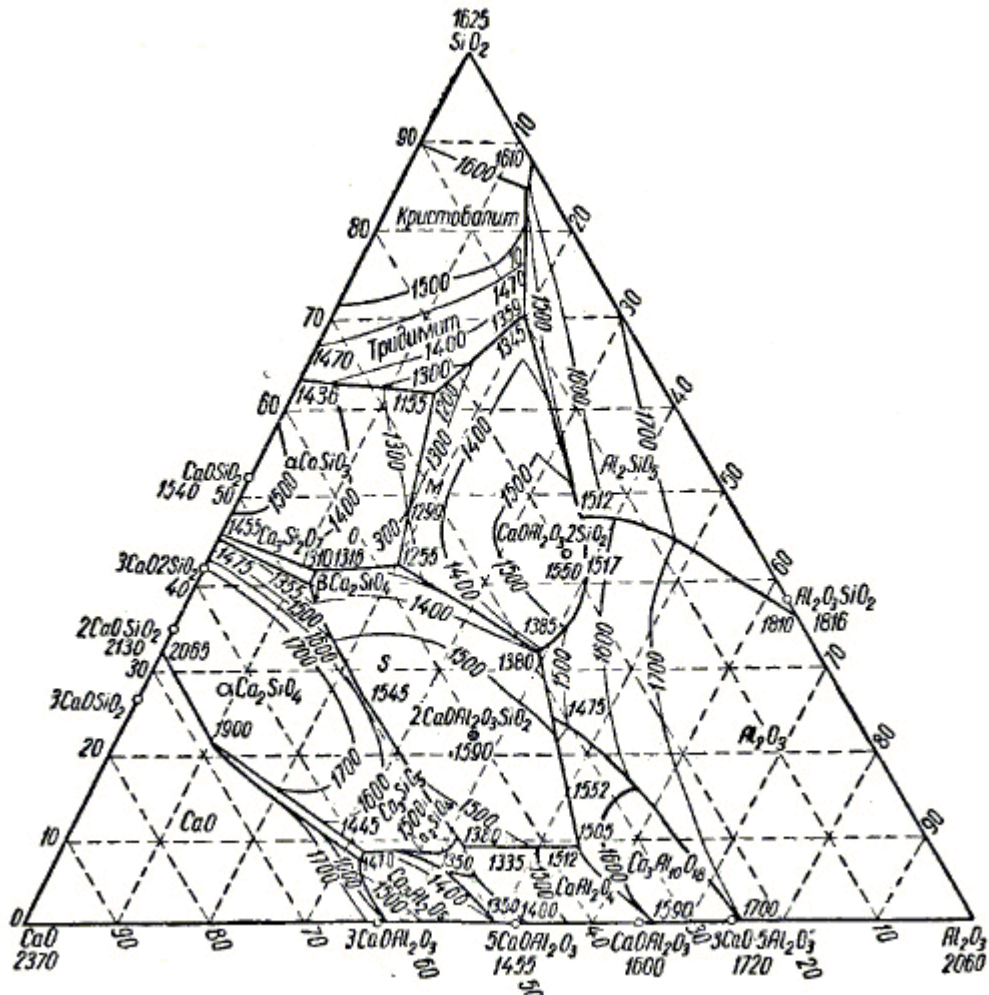


Рис. 40. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

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

§ 7.1. Виробництва кераміки

Керамікою називаються вироби з різних видів мінеральної сировини що виготовлені формуванням чи відливанням з наступною сушкою та відпалюванням 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 використовувалась керамічна *черепиця*, а для оздоблення будівель – глазурована кераміка, *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 будувались 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.

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.

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 призначена 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 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 неplastичної 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 відпалюванні дають велику усадку, вироби деформуються і на них утворюються тріщини. Малопластичні і непластичні глини – *пісні і сухі*, погано формуються, але при відпалюванні 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°C , *тугоплавкі глини* ($1350\text{--}1580^\circ\text{C}$) та *легкоплавкі глини* (1350°C).

Виготовлення керамічних виробів включає наступні стадії:

1. *Підготовка сировини* передбачає збагачення, подрібнення (переважно щоківними 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 змішуються різні глини чи додаються до високопластичних (жирних) глин різні домішки, які роблять глину пісною. Для виготовлення виробів із щільним черепком до глини додаються плавні – польовий шпат, доломіт, залізну руду, магнезит тощо. *Плавні* знижують температуру випалювання і спікання глини, підвищують щільність виробів. Вони здатні утворювати з SiO_2 та Al_2O_3 більш легкоплавкі силікатні розплави. Керамічна маса пропускається через сито, очищається (електромагнітом) від домішок заліза і зневоднюється на фільтрпресах або вакуум-пресах для отримання формувального тіста. При випалюванні керамічних виробів калійний польовий шпат розплавляється утворюючи склоподібну масу яка заповнює пори керамічної маси, завдяки чому утворюється монолітний матеріал.

3. *Формування*. При сучасних способах формування виробу з керамічної маси 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. 41). 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 $20\text{--}40 \cdot 10^5 \text{Па}$, а потім – $100\text{--}500 \cdot 10^5 \text{Па}$. Штапом видавлюється керамічна маса формою готового виробу. Таким способом формується цегла.

Відливання проводиться при використанні рідкої керамічної маси що містить 30-35% вологи. Рідка маса (*шлікер*) заливається в гіпсові форми. Гіпс поглинає вологу, при чому відбувається усадка маси, затвердіння і виріб відділяється від гіпсової форми.

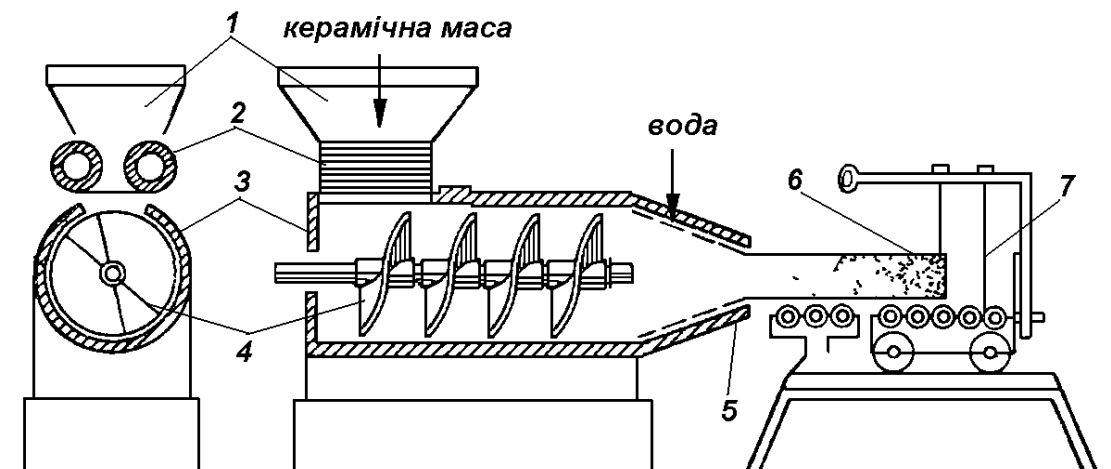


Рис. 41. Формувальний прес: 1 – завантажувальна коробка; 2 – вальці для подавання керамічної маси; 3 – пресувальний барабан; 4 – шнек; 5 – мундштук; 6 – спресована керамічна маса; 7 – пристрій для розрізання маси.

4. *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.

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

Для процесу відпалювання використовуються кільцеві або тунельні печі. Кільцеві печі мають канали сполучені з камерами, яких може бути 8, 12, 16, 24 або 32. На рис.42 показано 16-камерну кільцеву піч.

Якщо з камер 1 і 2 вивантажуються 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 до зони випалювання. У зоні випалювання спалюється горюча речовина (газ, мазут або пилоподібне паливо) в атмосфері нагрітого повітря, а продукти спалювання із зони випалювання попадаються 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.

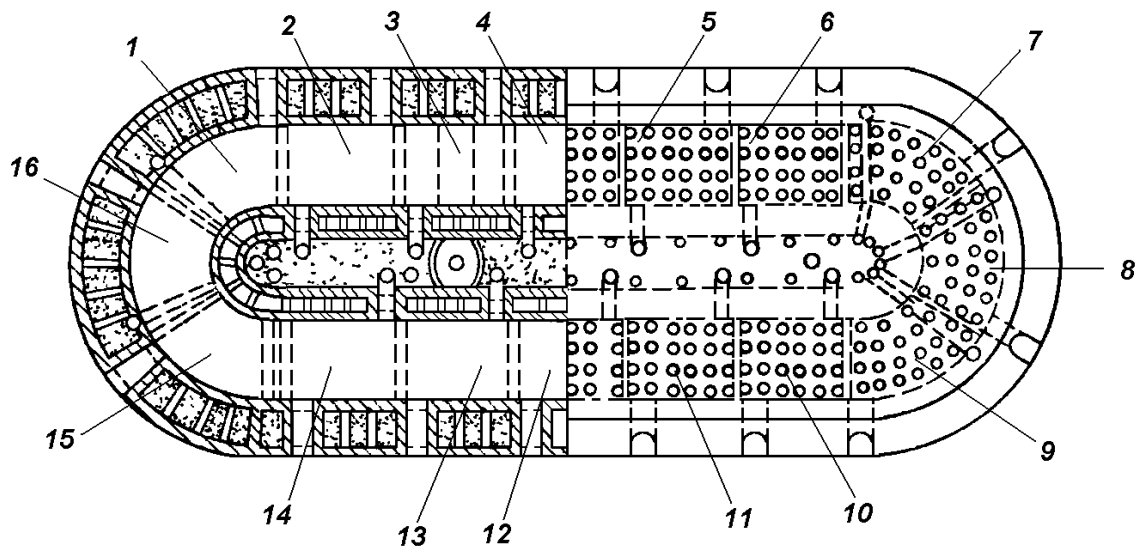


Рис. 42. Кільцева піч: 1-16 – камери печі.

Поширеним є 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.

6. *Нанесення поливи, глазури, малюнка.* Малюнки на керамічні вироби найчастіше наносяться способами *декалькоманії* або *фотокераміки*, а також ручним розписом, пульверизатором. Після закріплення малюнка виріб знову сушиться і випалюється. Для керамічного фарбування застосовуються 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, з цією метою 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 керамічної маси пластичним способом формуються сирі вироби які потім сушаться і двічі випалюються. Перше випалювання здійснюється при 900-1000°C у муфельних

печах (бісквітне випалювання). Охолоджені вироби покриваються поливою і випалюються вдруге при 1320-1350°C. Для прикрашення виробу на поливу або під неї наносяться малюнки. Якщо малюнки нанесено на поливу, то вироби випалюються 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. Завдяки цьому може глазур сполучатись з черепком однорідно, тому її не можна ні відбити, ні відшарувати.

Твердий фарфор відрізняється міцністю, стійкістю до температур і кислот, прозорістю, раковистим зломом. У Європі він винайдений в 1708 р. в Мейсені Іоганном Фрідріхом Бетгером. Твердий фарфор використовується 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 здійснюється при температурі – 1350-1450°C.

М'який фарфор називається також художнім або феритовим. Так званий *ферит* – це пісок що містить кремнезем, селітру, морську сіль, соду, галун і товчений алебастр. Орієнтовним складом шихти – 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. Вся ця маса розмелюється і фільтрується до пластичного стану. Сформований виріб відпалюється при 1100-1350°C роблячись при цьому сухим і непористим. Глазур переважно зі скла, тобто з легкоплавкої речовини, багатой на плюмбум оксид і містить 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. Він винайдений 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. Відпалюється кістяний фарфор при 1100-1350°C. Його глазур в основі така ж що на м'якому фарфорі, але містить окрім плюмбум оксиду деяку кількість бури для кращого спікання з черепком. При відповідному гартівному відпалі ця глазур плавиться і міцно сполучається

з черепком. Він витриваліший і твердіший за м'який фарфор та 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. Виріб або відливається у формах разом з рельєфом, або пластичні частини декору (квітки, бруньки, листя, фігурки тощо) формуються окремо, а потім наклеюються.

Стара надглазурна техніка – це розпис емалевими фарбами, палітра яких досить обмежена. В якості фарб для розпису використовуються 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 відпалюються разом з глазур'ю. Кажучи про твердий фарфор, такі фарби часто пластично виділяються на поверхні глазури, оскільки відпалюватися 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 відпалу фарбу з фоновією глазур'ю так що фарба не виступає. Випалення відбувається при $600-800^\circ\text{C}$.

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. В сировині для виробництва червоної цегли містяться сполуки феруму, що під час відпалювання перетворюються в Fe_2O_3 , вміст якого не повинен перевищувати 5%. Сировина формується головним чином в глином'ялках з мундштуком або в пресах в цеглу розміром $250 \times 120 \times 65$ мм. Формування цегли може здійснюватись пластичним способом, при чому глина з піском зволожується до вологості 18-25%, а форма надається за допомогою стрічкового пресу. На кінці пресу розташовується мундштук що постійно зволожується, а керамічна маса яка виходить з мундштука розрізається за допомогою машини (потужність до 10 тис. штук на годину). Перед відпалюванням цегла-сирець сушиться в сушарках тунельного типу безперервної дії довжиною до 50 м. Час сушіння триває 2-3 доби. Більш

економічним є виробництво цегли напівсухим способом. Сировина сушиться переважно в сушильних барабанах при температурі нижче 110°C , оскільки глина при вищих температурах втрачає пластичність, подрібнюється, перемішується з піском і зволожується водою до 8-12%. Формування виробу здійснюється на механічних пресах, потужність яких досягає 5 тис. штук за годину, під тиском $100-250 \cdot 10^5 \text{Па}$, 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. Вона виготовляється без випалювання звичайним пресуванням суміші піску і вапна. Після пресування цегла обробляється водяною парою під тиском до $10 \cdot 10^5 \text{Па}$ протягом 10-14 год. Так само виробляється цегла 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'язучі матеріали здатні зв'язувати окремі шматки або масу твердих порід в моноліт.

В'язучі матеріали поділяються на:

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

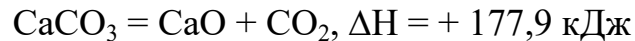
- *Кислотостійкі.*

- *Лужностійкі.*

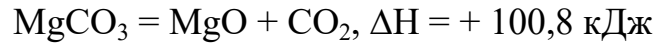
- *Автоклавного твердіння* – здатні тверднути й утворювати міцний камінь в автоклавах (в умовах підвищених температур, тиску і вологості). До таких в'язучих речовин належать вапняно-кремнеземисті, вапняно-шлакові й вапняно-зольні матеріали.

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

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



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



Випалюються 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. 43) Шахтні печі мають циліндричну форму 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 вступає у взаємодію із твердим паливом. Випалене вапно вивантажується знизу через *под* який повільно обертається. Продуктивність таких печей становить – 500-600 т/добу.

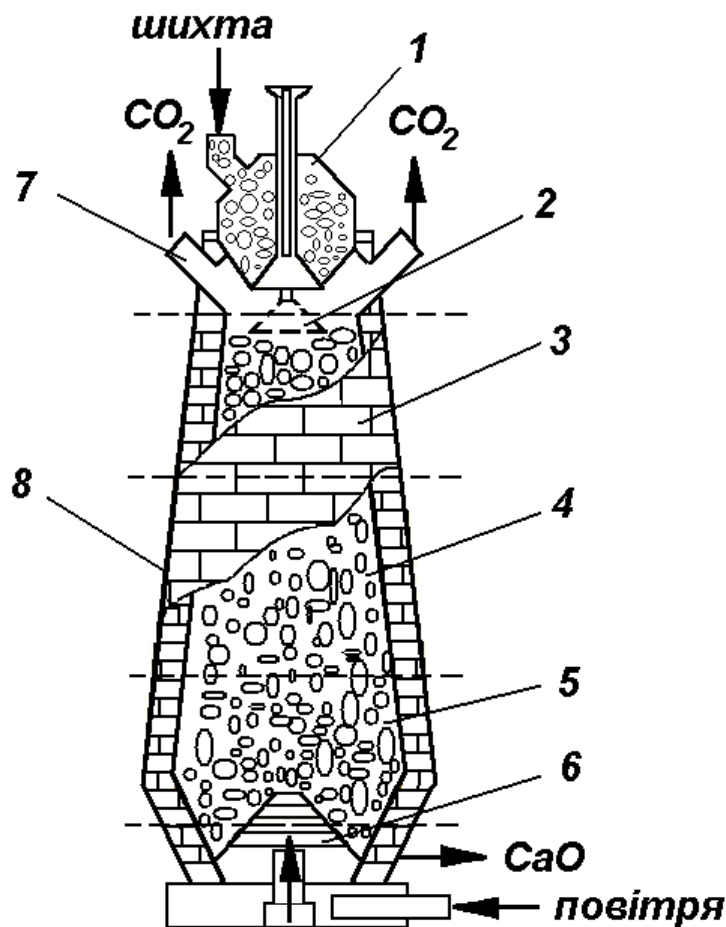


Рис. 43. Шахтна пересипна піч для випалювання вапняку: 1 – бункер для завантаження, 2 – засипний апарат, 3 – зона підігріву, 4 – зона випалювання, 5 – зона охолодження, 6 – колосникова решітка, 7 – газопровід, 8 – стальний кожух.

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

Повітряне вапно поділяється на *грудкове негашене (вапно-кипілька)* – продукт випалювання карбонатних порід; *мелене негашене* – продукт помолу грудкового вапна; *гідратне (гашене) вапно* – тонкий пухкий порошок, який утворюється при змішуванні грудкового вапна з водою.

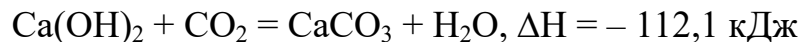
Мелене негашене вапно транспортується у герметично закритих металевих контейнерах або мішках. Зберігати мелене вапно можна не більше 15 діб на сухих складах.

Негашене вапно з печей надходить на гасіння водою:



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

Гасіння вапна здійснюється 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:



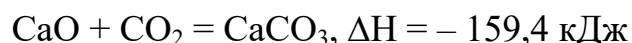
Гіпсові в'язучі матеріали добуваються при випалюванні природного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Він в обертових барабанах при температурі 140-190°C втрачає воду і утворює низьковипалені в'язучі матеріали – *алебастр* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), інша його назва *ізогіпс*:



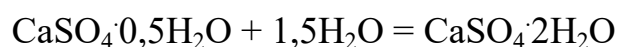
Високовипалений гіпс отримується при температурах 800-1000°C у шахтних печах:



Твердне випалений гіпс за рахунок взаємодії з вуглекислим газом:



та взаємодії з водою:



Гіпсові в'язучі матеріали за строками тужавіння поділяють на:

- швидкоотверднучі – з початком тужавіння не раніше 2 хв і кінцем – не пізніше 15 хв,

- нормальнотверднучі – з початком тужавіння не раніше 6 хв і кінцем – не пізніше 30 хв і
- повільнотверднучі – з початком тужавіння не раніше 20 хв.

При зниженні температури до 10°C строки тужавіння подовжуються, а при підвищенні температури до 40-50°C відмічається скорочення строків тужавіння. При подальшому підвищенні температури строки тужавіння 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. 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 використовуються вапняки, крейда, вапняки-черепашники, вапнякові туфи, а як алюмосилікатний компонент – глини, але при відповідному економічному обґрунтуванні можна застосовувати суглинки, леси, аргіліти й глинисті сланці. В якості сировини часто використовуються природні суміші вапняків з глинами – *мергелі*. У техніці працюють із сумішшю ангідриду, коксу, глини, піску та колчеданової золи (Fe_2O_3).

Важливою характеристикою мінерального складу клінкеру 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 $K.н. = 0,8-0,95$ до тужавіння. Чим менше *К.н.*, тим менша активність цементу.

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

В промисловості використовуються 3 способи підготовки сировини для виробництва цементу.

Мокрий спосіб – шихта змочується водою (36-42% від маси сухої суміші) і розчиняється, 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 спосіб – суха або попередньо висушена сировина розмелюється і перемішується в сухому стані. Використання цього способу є доцільним при застосуванні однорідних за складом і структурою вапняку й глини вологістю від 10 до 15%.

Комбінований спосіб – передбачає підготовку сировинної суміші з отриманням шламу який потім зневоднюється до вологості 16-18% і переробляється на гранули.

Підготовлена маса черв'ячним транспортером подається у барабанну обертову піч довжиною 118-185 м та діаметром 3,5-7 м, яка встановлена під невеликим нахилом (2-5°). В печі спалюються вугільний пил, мазут або природний газ і проводиться процес випалювання (рис. 44). Швидкість обертання печі становить 0,5-1,2 об/хв. Продуктивність таких печей досягає 400-1800 т/добу.

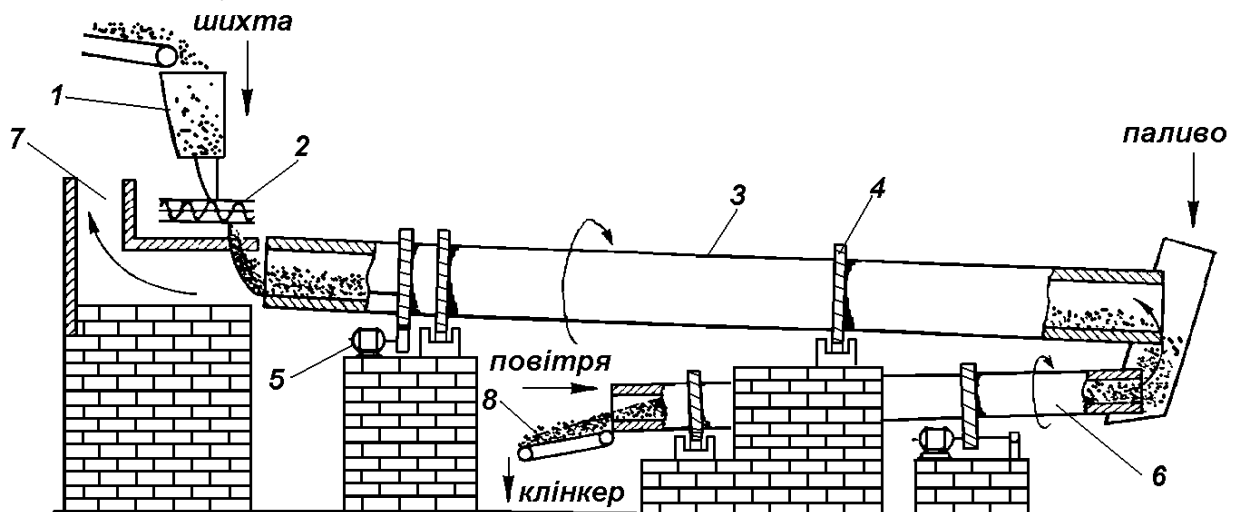


Рис. 44. Барабанна обертова піч: 1 – бункер, 2 – шнек, 3 – піч, 4 – шестерні, 5 – електродвигун, 6 – холодильник, 7 – димохід, 8 – транспортер.

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 каоліну 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. Ця ділянка печі називається *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 великих кристалів. В колосниковому холодильнику клінкер охолоджується до 30-50°C. Охолоджений клінкер подається на склад на 10-15 діб для відлежування і гасіння вапна вологою повітря. Портландцементний клінкер зазвичай отримується у вигляді дрібних і більших гранул та шматків що спеклися розміром до 10-20 мм 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.

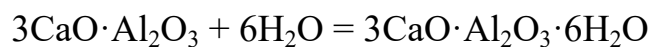
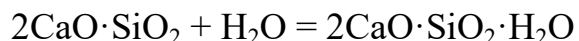
Крім основних оксидів є домішки MgO , SO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , лужних оксидів Na_2O і K_2O , P_2O_5 та ін.

Підвищений вміст CaO 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 початкові строки, при досить інтенсивному зростанні міцності в подальшому, але він відрізняється підвищеною корозійною стійкістю. При підвищеній концентрації Al_2O_3 цементи набувають здатність до прискореного тверднення. Сполуки ферум (III) оксиду сприяють зниженню температури спікання клінкеру. Цементи багаті на Fe_2O_3 при низькому вмісті глинозему поведуться аналогічно висококремнеземистим, відносно повільно схоплюючись, і досягають високої міцності. Підвищений вміст в клінкері магній оксиду викликає нерівномірність зміни об'єму цементу при твердінні. Вміст MgO не повинен перевищувати 5%.

Отриманий клінкер подрібнюється і розмелюється з 3% гіпсу і 15% гідралічних домішок. Гіпс до складу портландцементу вводиться для регулювання строків тужавіння і підвищення міцності. *Ангідрит (ginc)* можна замінити *кізеритом* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Марки цементу 300, 400, 500, 600, 700, 900 означають межу міцності цементу в кг/см^2 без деформації, виготовленого при співвідношенні цементу з піском 1 : 3 через 28 діб. Початок тужавіння цементу відбувається через 45 хв, а кінець – через 12 годин. Повне застигання досягається через 28 годин, проте для остаточної міцності потрібно 28-30 діб.

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 гідрогенсилікати, гідрогеналюмінати та гідрогенферити, а маса набуває пластичного стану та легко формується. Драглиста маса починає кристалізуватись з різною швидкістю утворення кристалів. Спочатку кристалізуються кальцій гідроксид та гідрогеналюмінат. 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 розглядається як один з етапів у розвитку технології отримання гідралічних в'язучих речовин подібних до портландцементу. Він виготовляється випалюванням не до спікання та наступним помолом 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.

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

Виробництво скла відбувалось на території України 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 вироблялось 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 Лисичанську й Константинівці). В 1913 році кількість заводів в Україні досягало 40 (зокрема на Донбасі – 10, на Волині – 15), загальною продуктивністю скла 6,7 млн *т* 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/мм^2 і набагато перевищує міцність при розтягуванні, яка дорівнює $3-8 \text{ кг/мм}^2$. Твердість скла за шкалою Маоса 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 виготовляється багато видів скла.

Кварцове скло виготовляється тільки з кремнезему. Непрозоре кварцове скло виплавляється в електричних печах з кварцового піску, що містить 99,5% силіцій (IV) оксиду. Прозоре кварцове скло виплавляється 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 будь якого скла повинні входити матеріали (табл. 8), які містять основні склотвірні 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 діляться на основні й допоміжні.

Таблиця 8

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	плумбум, барій, цинк, цирконій, титан, селен, фосфор оксиди, селітра, натрій хлорид

До основних сировинних матеріалів для виробництва листового скла відносяться кварцовий пісок, сода, доломіт, польовий шпат, кальцій карбонат. До допоміжних матеріалів відноситься натрієвий сульфат, вугілля.

Для освітлення скла потрібні арсен (III) оксид, натрієва селітра, амоній хлорид, які прискорюють процес дегазації. Також використовуються освітлювачі – нікель, селен оксиди, сполуки кобальту, мангану, які дозволяють отримати прозоре скло. Для надання певного кольору в шихту додаються барвники, наприклад, сполуки хрому, кадмію, селену, нікелю, кобальту, аурому.

Склад більшості видів звичайного скла можна умовно визначити загальною формулою $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. При частковій зміні натрієвого оксиду на кальцій 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 .

Таблиця 9

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
Кришталі	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

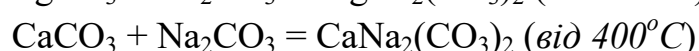
роботи печі, зменшення винесення пилу, поліпшення якості скла і збільшення строку роботи печі.

Приготування скляної шихти починається з усереднення, дозування та перемішування компонентів. Для підготовки піску, доломіту, вапняку, соди, калій 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 скlobій (бите скло і матеріал бракованих виробів). Він знижує температуру плавлення шихти, здешевлює скло і одночасно повторно переробляється. Хімічний склад скlobою має відповідати складу скла. Скlobій ретельно відсортовується. Всі сторонні домішки, шматки скла з включеннями непровару та шамотного каменю викидаються. Зворотній бій слід подрібнювати до розміру 120 мм. Скlobій 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*. Вариться скло у ванних або горшкових печах. У горшкових печах періодичної дії вариться невелика кількість спеціального скла – оптичного, кришталевого та художнього. Шихта плавиться у горшках полум'ям генераторного або природного газу. Ванні печі безперервної дії застосовуються для варіння всіх видів скла. Будова і принцип роботи ванної скловарної і мартенівської печі дуже подібний. Довжина скловарної печі (рис. 45) 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, обігріваються 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. 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.

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 та закінчується при 800-900°C.

Спочатку відбувається часткове утворення подвійних солей:



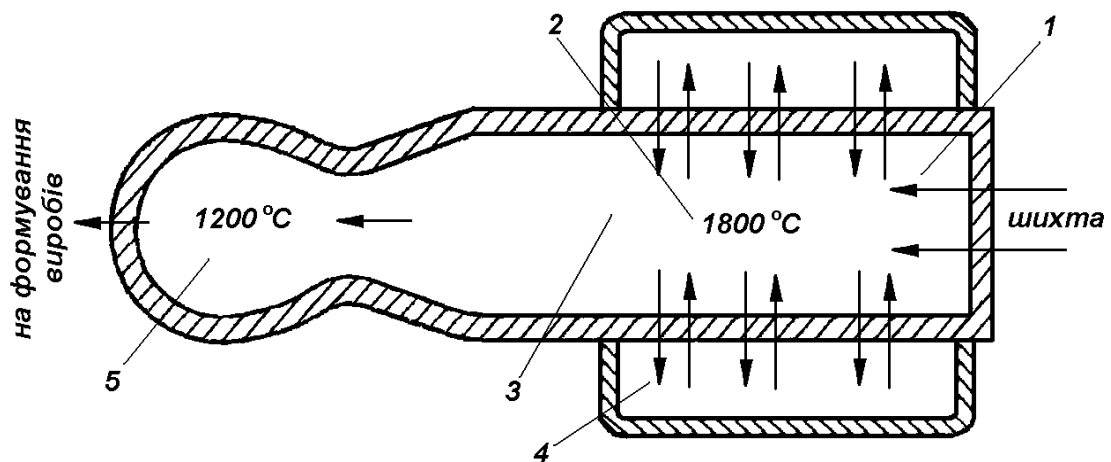


Рис. 45. Піч для варки скла: 1 – варочний басейн, 2 – зона варки, 3 – освітлювальна зона, 4 – канали в регенераторі, 5 – виробничий басейн.

Вони при підвищенні температури реагують з кремнеземом (силікатоутворення):



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 °C до 1500°C супроводжується видаленням пухирців вуглекислого газу (*дегазація* або *освітлення*), які перенасичують скломасу після закінчення процесу склоутворення. Освітлення проходить 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 скломага звільняється від видимих газових включень.

Гомогенізація починається коли скломага 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, скломага 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.

Формуються скляні вироби різними способами: витягуванням (рис. 46), пресуванням, видуванням, прокатуванням і відцентровим формуванням. Всі скляні вироби обов'язково відпалюються – термічно обробляються при $500\text{--}560^{\circ}\text{C}$. При швидкому охолодженні у виробах виникають великі внутрішні напруження які можуть призвести до їх розтріскування. Відпалювання дозволяє зняти внутрішні напруження, що виникають під час охолодження скломаси. Також може бути проведено гартування скла – ця операція застосовується для підвищення фізико-механічних характеристик скла і здійснюється шляхом доведення скла до пластичного стану з подальшим різким охолодженням його поверхні.

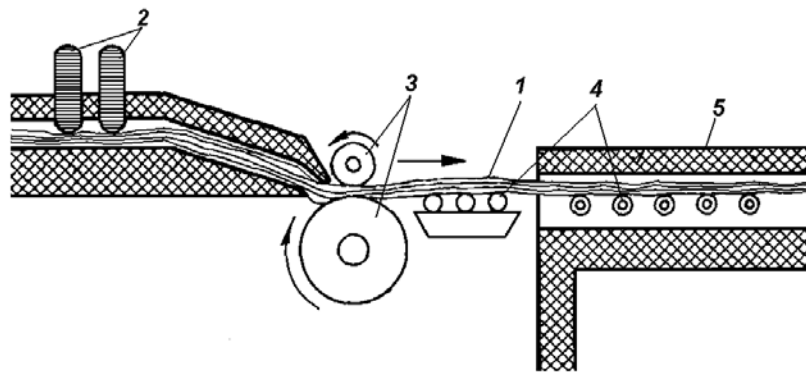


Рис. 46. Витягування скла: 1 – скломаса, 2 – заслони, 3 – валки, 4 – вали для руху скла, 5 – піч для відпалу.

Листове віконне скло виготовляється завтовшки 2-6 мм з неpolірованою поверхнею. Для цього застосовується найпоширеніший спосіб вертикального витягування безперервної стрічки скла з поверхні розплавленої маси за допомогою спеціальної машини через *керамічний човник* (рис. 47). Занурюючись у скломасу за допомогою натискного механізму човник витискує на поверхню щілини скляну масу, яка швидко твердне і захоплюється спеціальним пристроєм (*приманкою*). Вали машини витягують скло і подають вгору шахти висотою 5,5 м, яка містить 13 валів покритих азбестом. Стрічка скла механічно розрізається на окремі листи. Вони захоплюються щипцями і відставляються у бік. Швидкість витягування скла досягає 100-120 метрів на годину.

Шляхом прокатування виготовляється листове polіроване скло, при цьому скломаса по шамотному жолобу, який називається *зливом*, потрапляє між порожнистими металевими валами які охолоджуються всередині водою. Стрічка скла надходить в тунельну піч на випалювання, а потім вона шліфується і polірується.

Для вікон тролейбусів, автобусів, залізничних вагонів виготовляється 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 виготовляється загартоване скло, яке має високу механічну міцність, а розбите утворює маленькі скалки з тупими краями. Порожністі вироби (пляшки, трубки, електролампові колби) видувальються стисненим повітрям на машинах-автоматах які діють безперервно. В них краплина скляної маси роздувається відповідно до заданої форми.

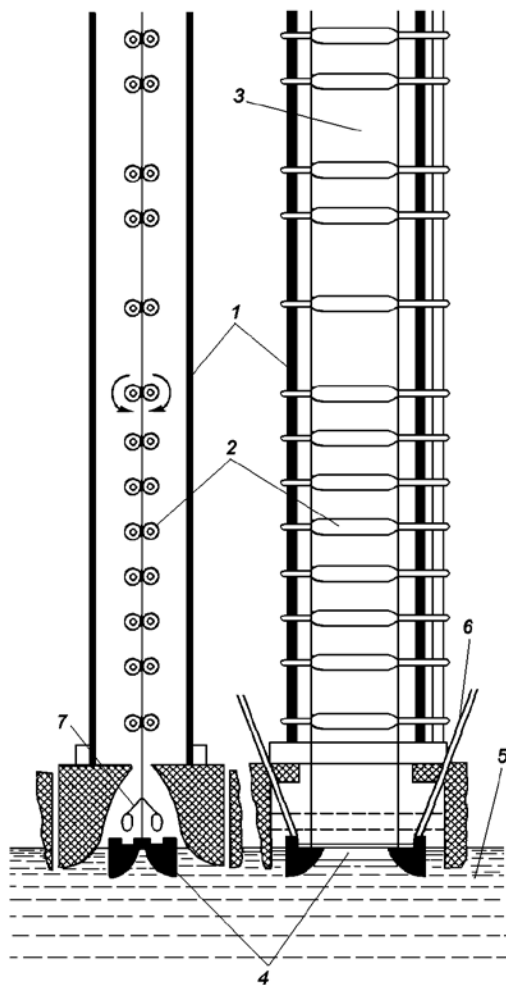


Рис. 47. Машина для витягування скла.
1 – шахта, 2 – вали, 3 – стрічка скла,
4 – керамічний човник, 5 – розплавлене
скло, 6 – натискний механізм,
7 – приманка.

Сучасна силікатна промисловість виробляє велику кількість скловолокна, піноскла, склопластику або склотекстоліту. Виготовляється також розчинене скло та ситали. *Скловолокно* досить міцне, мало гігроскопічне, хімічно стійке, негорюче і має високі діелектричні показники. З нього виготовляються тканини які використовуються 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 виготовляється гарячим пресуванням скловолокна або скляної тканини, які оброблені розчином полімеру. Склопластики замінюють в деяких випадках сталь і алюміній. З них виготовляється покрівля, кузови автомобілів, 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'язуча речовина цементу, флотаційний реагент, при виготовленні фар, як клей у побуті. Воно утворюється сплавлянням при $1300-1500^{\circ}\text{C}$ кварцового піску з содою або з натрій сульфатом і коксом, в якості відновника.

Ситали – це закристалізоване скло. 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 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. Скломаса отримується з магній, алюміній та силіцій оксидів. Після додавання каталізаторів сформовані вироби тривалий час нагріваються при температурі $700-1000^{\circ}\text{C}$ для утворення дрібних кристалів.

Контрольні питання та завдання

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

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Сполука якого складу найбільш повно характеризує будівельний гіпс?
 - а) CaCO_3 ;
 - б) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;

- в) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 - г) $\text{CaSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$;
 - д) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Речовина, яка має формулу CaO має назву:
- а) вапняк;
 - б) негашене вапно;
 - в) карбід;
 - г) гашене вапно;
 - д) доломіт.
3. Мінерал, що часто використовується і має основний компонент $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ має назву:
- а) доломіт;
 - б) алуніт;
 - в) магнезит;
 - г) аустеніт;
 - д) сидерит.
4. Гіпс містить в складі:
- а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
 - б) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 - в) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$;
 - г) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 - д) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
5. Які речовини є склоутворювачами?
- а) поташ, сода, кокс, пісок, плюмбум оксид;
 - б) глинозем, кремнезем, гумус, тальк;
 - в) кальцій фосфат, пісок, вапняк, вода, ферум оксид;
 - г) кварц, сода, поташ, вапняк, бура, магнезит;
 - д) пісок, сода, гіпс, бій скла, кріоліт.
6. Температурний режим при виготовленні фарфору у печі становить:
- а) $1350-1450^\circ\text{C}$;
 - б) понад 2000°C ;
 - в) $800-1000^\circ\text{C}$;
 - г) до 800°C ;
 - д) $1100-1200^\circ\text{C}$.
7. Сполуки хрому надають склу:
- а) зеленого кольору;
 - б) синього кольору;
 - в) прозорості;
 - г) жовтого кольору;
 - д) червоного кольору.
8. Піч для випалювання клінкеру при виробництві портланд-цементу має довжину:
- а) 25-55 м;
 - б) 80-110 м;
 - в) 180-250 м;

- г) 110-180 м;
 - д) 55-80 м.
9. Якщо до скла додати плюмбум (Pb) оксид то утвориться:
- а) скло червоного кольору;
 - б) радіаційностійке скло;
 - в) скло синього кольору;
 - г) тугоплавке скло;
 - д) кришталі.
10. При мокрому способі формування фарфорових виробів використовуються:
- а) гіпсові форми;
 - б) штампування;
 - в) спікання;
 - г) видавлювання з каландра;
 - д) пресування.

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 $K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$?
2. До складу силікату входить 0,687 масової частки SiO_2 , 0,195 – Al_2O_3 , 0,118 – Na_2O . Напишіть формулу силікату у вигляді сполуки оксидів.
3. Розрахувати масу продукту який отримується при відпалюванні 1 т доломіту що 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 скла?
5. Для виробництва цементу використовується вапняк, що містить 0,90 масової частки $CaCO_3$ 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 частки, а силіцій оксиду – 0,22?

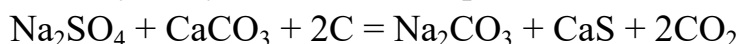
Розділ 8. Содове виробництво

§ 8.1. Виробництво кальцинованої соди

Під загальною назвою *сода* 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 гідрокарбонат (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 і кольоровій металургії та ін. Очищена сода використовується в харчовій, кондитерській, фармацевтичній промисловості.

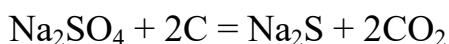
Чистий *натрій карбонат* – це біла кристалічна речовина з густиною $2,53 \text{ г/см}^3$ та температурою плавлення 854°C . При температурі до $32,5^\circ\text{C}$ кристалізується 10-ти водний кристалогідрат, при $32,5\text{--}36^\circ\text{C}$ – 7-ми водний, а вище 36°C – одноводний кристалогідрат.

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 $950\text{--}1000^\circ\text{C}$:

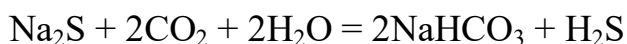


Отриманий *плав* натрій карбонату з кальцій сульфідом охолоджували, подрібнювали та вилуговували водою, розчин відфільтровували, а соду отримували шляхом випарювання з розчину та прожарювання моногідрату. Недоліком цього способу було великі затрати енергії, недостатня чистота продукту та виділення великої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

В деяких випадках здійснювали прожарювання натрій сульфату вугіллям:



а отриманий сульфід розчиняли у воді та піддавали карбонізації:



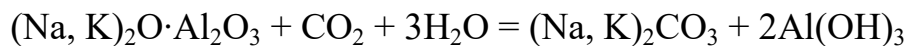
Кристали натрій гідрокарбонату відфільтровували та прожарювали (процес *декарбонізації*):



Сода добувалась з нефелінів, що містять Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , K_2O . Спочатку отримували чистий нефелін методом флотації, а потім він спікався з вапняком:



Отриманий *пек* вилуговувався для переведення алюмініїв в розчин, а потім карбонізувався для осадження алюміній гідроксиду:

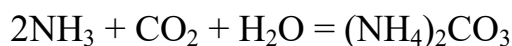


Фільтрат, що містить натрій та калій карбонати випарювався, кристалізувався та зневоднювався.

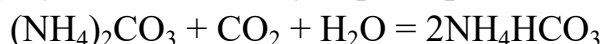
У Франції в 1811 р. було отримано патент на добування соди з натрій хлориду та амоній гідрогенкарбонату. Наприкінці XIX ст. братами бельгійцями Сольве запропоновано амоніачний спосіб (1861 р.), який і використовується в даний час в промислових масштабах (з 1868 р.). При цьому способі насичений розчин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



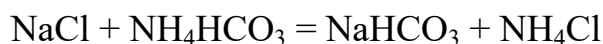
Взаємодія відбувається між іонами що перебувають в динамічній рівновазі в розчині та недисоційованими молекулами твердого NaHCO_3 . Концентрація осажденного NaHCO_3 і розчиненого NH_4Cl еквівалентні. Процес здійснюється в колоні за різних температур. У верхній частині колони відбувається утворення амоній карбонату:



Який в надлишку вуглекислого газу перетворюється в гідрогенкарбонат:



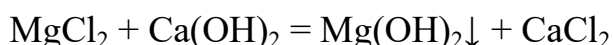
Через збільшення концентрації іонів гідрогенкарбонату в розчині в середині колони відбувається обмінна іонна реакція:



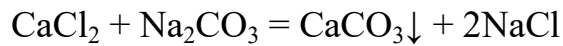
Для розчинення вуглекислого газу який не розчинний в насиченому розчині NaCl , здійснюється амонізацію розчину. Підвищення виходу натрій гідрогенкарбонату відбувається при збільшенні концентрацій натрій хлориду та амоніаку в розчині. Максимальний вихід у 75-84% досягається при 24-32°C.

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 розчиняється сіль та насосами викачується 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. Газу що не поглинулися містять переважно азот та викидаються в атмосферу. Розчин подається в два *адсорбери* розташовані 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% CO₂. В процесі абсорбції в апаратах барботажного типу відбувається екзотермічна реакція утворення амоній карбонату яка нагріває розсіл до 80-90°C. Тому розчин охолоджується в холодильниках до робочої температури. 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. 48).

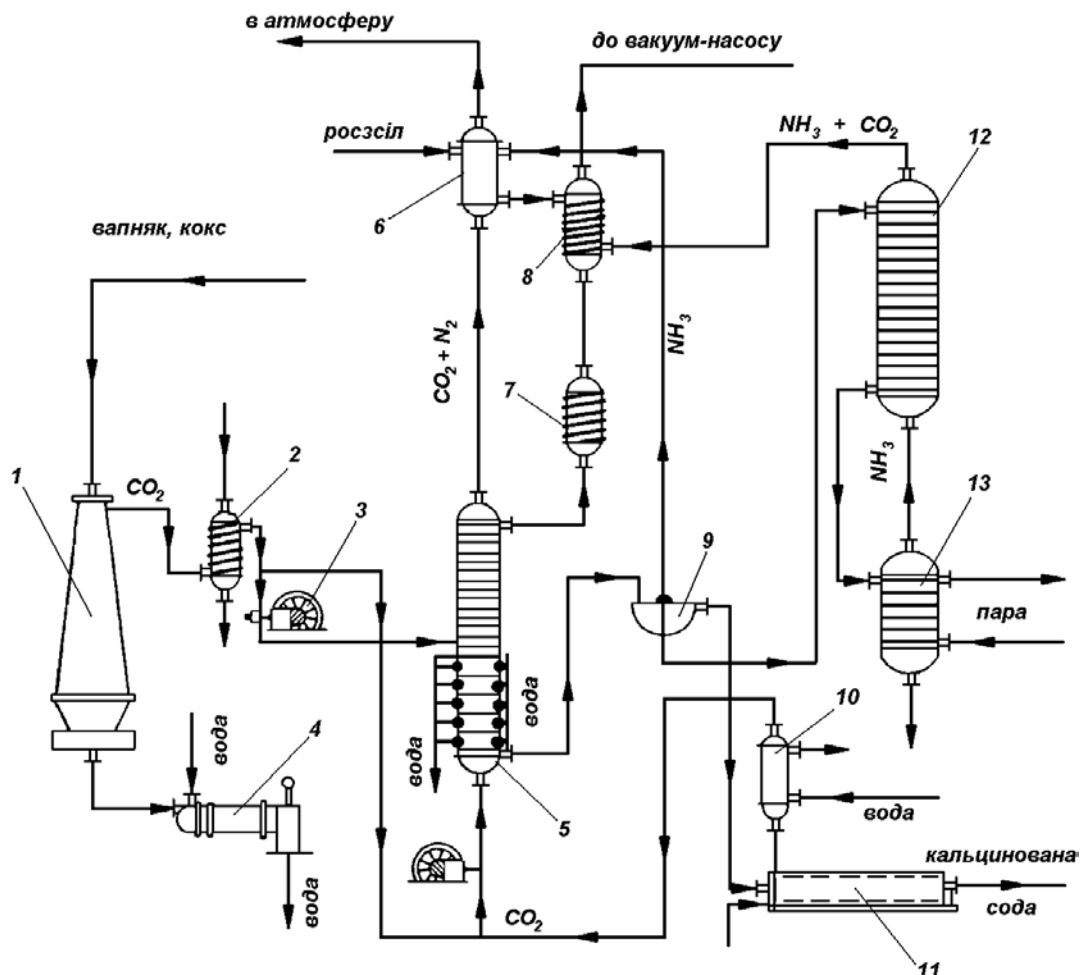


Рис. 48. Схема виробництва кальцинованої соди амоніачним способом: 1 – випалювальна піч, 2 – холодильник-очисник, 3 – компресор, 4 – барабан для гасіння вапна, 5 – карбонізаційна колона, 6 – промивник газів, 7 – абсорбер, 8 – холодильник, 9 – барабанний вакуум-фільтр, 10 – холодильник-промивник, 11 – содова піч кальцинації, 12 – дистиляційна колона, 13 – дистиляційний змішувач.

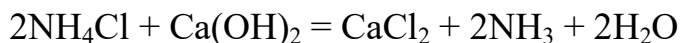
Карбонізація розчину здійснюють в трьох послідовних колонах або в одній карбонізаційній колоні. Три послідовні колони: *попередньої карбонізації*, *промивна* та *осаджувальна*. Амонізований розсіл спочатку через верх надходить в колону попередньої карбонізації в яку подається під тиском $3\text{--}4 \cdot 10^5 \text{Па}$ близько 50% всього вуглекислого газу з метою запобігання 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 вапняково-випалювальної печі, а в нижній – змішаний газ з 60-80% CO_2 (після змішування 37-40%-вого CO_2 вапняково-випалювальної 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 десятима 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 $25\text{--}30^\circ\text{C}$. 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. Газу що виходять з карбонізаційної колони містять 4-7% CO_2 і NH_3 , які направляються в абсорбер для уловлювання.

Фільтрування кристалів. Для відділення NaHCO_3 що випав у вигляді кристалів від розчину NH_4Cl 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 NaHCO_3 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 продувається 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 уловлюється амоніак та вуглекислий газ.

Фільтрат дистилується 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. Вапняне молоко утворюється в результаті гасіння вапна з вапняково-випалювальної печі.



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

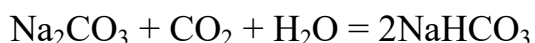
Кристали натрій гідрогенкарбонату після фільтрації подаються в обертову содову піч довжиною 18-25 м та діаметром 2-2,5 м для *кальцинування* при 140-170°C, при цьому відбувається розклад солі до кальцинованої соди:



Для запобігання укрупнення вологого NaHCO_3 до нього може додаватися сухий свіжо прожарений натрій карбонат (*ретортна сода*). Вологість натрій гідрогенкарбонату повинна бути до 8-10%. Обігрів печі яка обертається з швидкістю 5 об/хв відбувається ззовні пічними газами. Всередині 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. Продукція фасується в багатошарові паперові мішки.

Натрій гідрогенкарбонат добувається 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 очищується від домішок амоній хлориду водою та обробляється водяною парою. Натрій карбонат розчиняється у воді до концентрації 240 г/л та після фільтрування карбонізується:

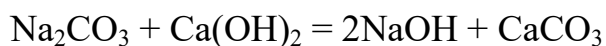


Продукт фільтрується, центрифугується, сушиться гарячим повітрям та подрібнюється. Сушаться кристали в барабанних сушарках при 70-80°C, бо при вищих температурах відбувається *декарбонізація харчової соди*.

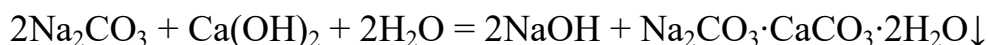
§ 8.2. Виробництво каустичної соди хімічними методами

Натрій гідроксид (каустична сода) добувається трьома способами: електрохімічним, вапняно-содовим (вапняним) та *феритним*. Два останніх відносяться 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 добувається 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 Na_2CO_3 зростає ступінь каустифікації, оскільки за високих концентрацій утворюється осад *персаніту* (гідрат подвійної солі натрію та кальцію $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



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 піддається концентруванню та зневодненню.

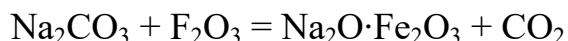
Виробництво NaOH складається з приготування содового розчину, «нормального» розчину, перша каустифікація, видалення шламу першої каустифікації, обробка шламу розчином декарбонізатору, промивання шламу, випарювання лугу, зневоднення лугу.

Приготування содового розчину здійснюється обробкою водяною парою NaHCO_3 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 Na_2CO_3 , полягає у дозованому змішуванні декарбонізованого содового розчину, залишкового розчину після випарювання лугу та лужної води. Перша каустифікація здійснюється в *каустифікаторі* – сталевих барабанах діаметром 2,5 м та довжиною 15 м які розміщуються під невеликим кутом вбік завантаження. До «нормального» розчину додається гашене вапно на 10% більше від стехіометрично необхідного. Ступінь

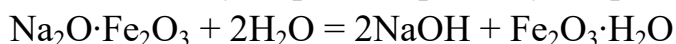
каустифікації в каустифікаторі досягає 75%. Для збільшення ступеня каустифікації лужна суспензія з каустифікації подається у вертикальні каустифікатори циліндричної форми діаметром 3 м та висотою 13 м що складаються з 14 бочок оснащених мішалкою (друга стадія каустифікації), при цьому ступінь перетворення досягає 85-90%.

Видалення шламу першої каустифікації здійснюють на вакуум-фільтрах. Випаровування відбувається у вакуум-випарних апаратах, а потім у чавунних котлах до досягнення 92-95%-го розчину NaOH. Зневоднення здійснюється в котлі при 500-600°C де утворюється розплав каустичної соди, яка розливається 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 розкладаються гарячою водою з утворенням розчину натрій гідроксиду:



Обробка фериту здійснюється в серії з 8-10 *дифузоров* циліндричної форми діаметром 1,5 м та висотою 4,6 м, які містять нахилену чавунну решітку. Дифузори заповнюються феритом зверху і протитоком подається вода.

Осад ферум оксиду повертається у виробництво, а розчин що містить 360-380 г/л NaOH використовується в рідкому стані або концентрується і зневоднюється. У ферум (III) оксиді поступово збільшується вміст домішок до 15-20%, після чого він замінюється свіжою рудою.

Хімічні способи добування натрій гідроксиду потребують великі затрати тепла, продукт містить багато домішок, виробництво складне та потребує багато праці, тому NaOH зараз отримується 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 струму та напруги. 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 розряджатись іонам 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 Нернста*. 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 іонів при електролізі та значенням напруги для стану рівноваги, називається *перенапругою на електроді*. Для зменшення перенапруги на електродах знижується густина струму, збільшується площа поверхні електроду, підвищується температура або збільшується концентрація іонів в електроліті.

Коефіцієнт корисної дії електролізу визначається 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, B ; 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:

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

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

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

§ 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 здійснюється в промисловості з 1890 р.



Під час електролізу, в якості катоду використовується сталений (залізний) електрод, а анод – графітовий. На аноді можуть розряджатись OH^- або Cl^- аніони. Стандартний електродний потенціал OH^- становить $+0,41 \text{ В}$, а при 25°C та концентрації $1 \cdot 10^{-7}$ моль екв/л становить $+0,82 \text{ В}$. Для аніонів Cl^- стандартний електродний потенціал дорівнює $+1,36 \text{ В}$, а при концентрації $4,6$ моль екв/л – $+1,32 \text{ В}$. 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 $-2,71 \text{ В}$, а для розрядження водню в нейтральному середовищі – $-0,415 \text{ В}$. При такій великій різниці між потенціалами розрядження на твердому катоді навіть при значній перенапрузі розряджаються тільки іони H^+ .

Для запобігання проходження побічних процесів і змішуванню продуктів електролізу, катодний і анодний простори відокремлюються фільтруючою діафрагмою, застосовуючи фільтрування в напрямі протилежному до руху гідроксид аніонів (рис. 49). Діафрагма виготовляється 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 проводиться при 70-80°C та напрузі 3,35-3,8 В.

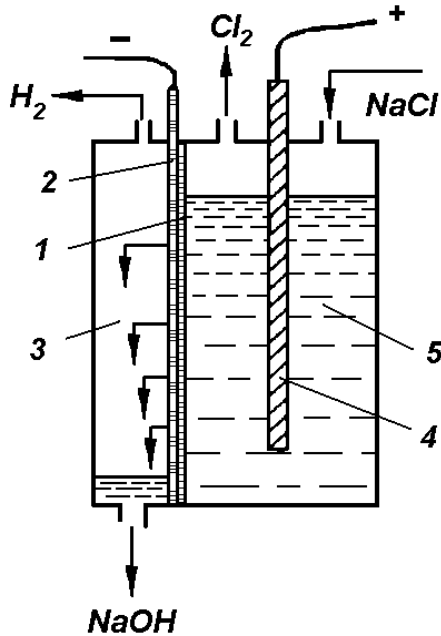


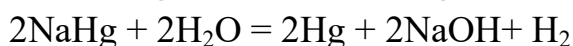
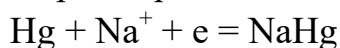
Рис. 49. Схема електролізера з фільтруючою діафрагмою: 1 – діафрагма, 2 – сталевий катод, 3 – катодний простір, 4 – анод, 5 – анодний простір.

Використовуються електролізери з вертикальними і горизонтальними діафрагмами, 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 осажденою 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. A при густині струму $640 A/cm^2$, 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 може використовуватись ртуть, що дозволяє отримувати більш концентровані продукти. Водень утворюється з великою перенапругою на ртутному катоді, а натрій утворюється з великим ефектом деполяризації, 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, використовується висока густина струму. Амальгама натрію, що містить 0,1-0,3% Na, розкладається водою, а отримана ртуть знову повертається в електролізер.



Електроліз у ваннах з ртутним катодом проводиться при напрузі 4,3-4,4 В (рис. 50). Електролізер і розкладач можуть бути окремими апаратами та сполучатись між собою трубопроводами, а можуть розташовуватись в одному загальному кожусі.

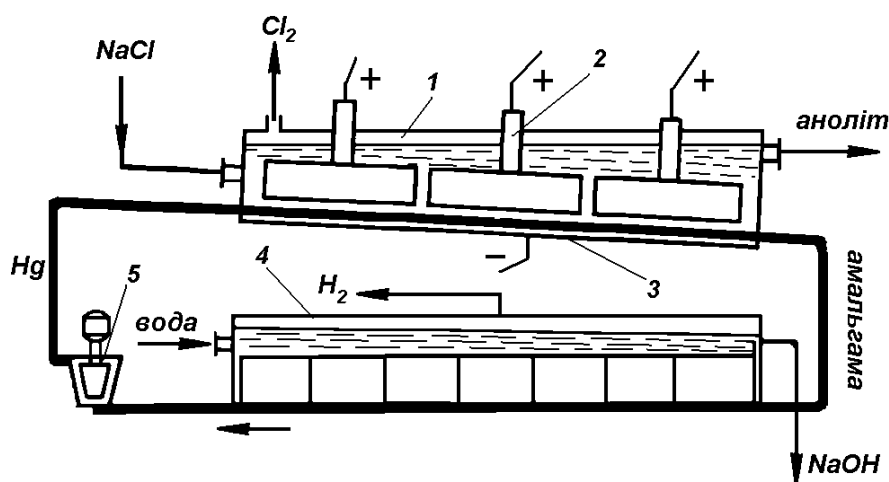


Рис. 50. Схема електролізеру з ртутним катодом: 1 – електролізер, 2 – анод, 3 – катод, 4 – розкладач, 5 – насос.

Електролізер – прямокутний довгий бетонний ящик довжиною 15-17 м, шириною 1,0-1,5 м і висотою 0,27 м, який закритий склепінням з графітовими анодами. До дещо нахилоного 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. Розчинений хлор видаляється під вакуумом. Розчин NaCl

очищується, його концентрація доводиться до робочої, та повертається знову в електролізер. Хлор виділяється через склепіння ванни. *Горизонтальний розкладач* – прямокутний жолоб закритий склепінням, 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/см^2 з виходом за струмом 97%. На 1000 А навантаження використовується 17-20 кг ртуті.

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 містяться серії електролізерів (батареї) які 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 та натрій гідроксиду представлена на рис. 51. NaCl розчиняється в баці до концентрації 305-310 г/л, перекачується в бак на очистку від катіонів магнію та кальцію (з цією метою додається сода та вапно або NaOH).

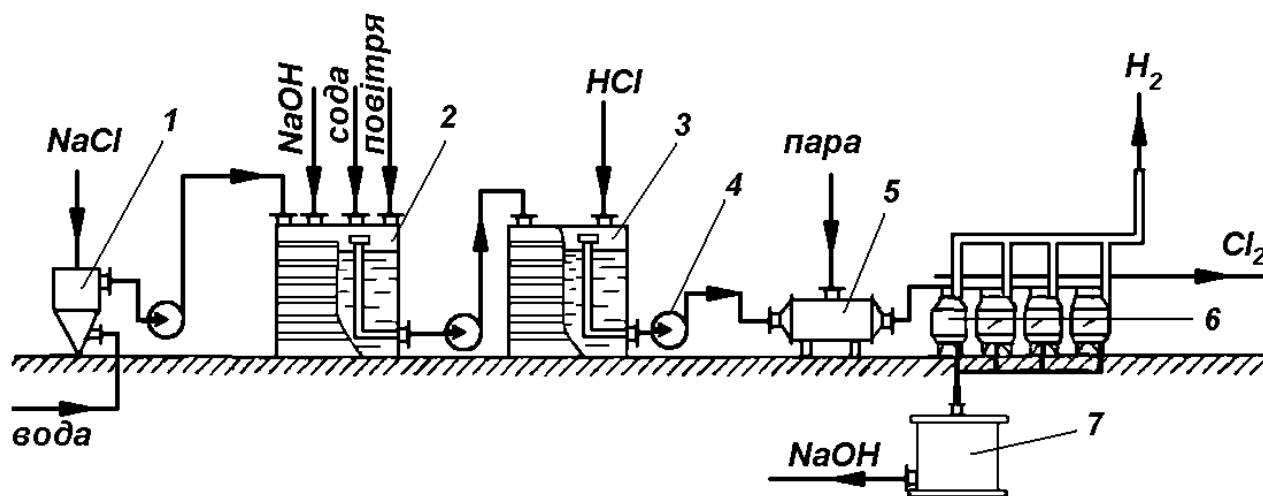


Рис. 51. Схема виробництва хлору та натрій гідроксиду: 1 – бак розчинення, 2 – очисний бак, 3 – бак нейтралізації, 4 – насос, 5 – теплообмінник, 6 – ванни-електролізери, 7 – збірник лугу.

Очищений розчин фільтрується та змішується 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 здійснюється 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 здійснюється 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% направляється 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 зріджується та переробляється. Водень без очистки відправляється споживачам.

Хлор зріджується 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 $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

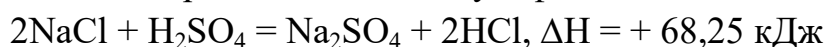
Рідкий хлор пневматично, за допомогою очищеного і сухого повітря, закачується в сталеві балони або залізні цистерни (сухий хлор не реагує зі сталлю). Рідкий хлор – оліїста рідина темно-зеленого кольору, яка кипить при -34,6°C та затвердіває при -101,5°C. Рідкий хлор використовується для відбілювання тканин, паперу, целюлози, дезінфекції води, хлорування руд, в органічному синтезі, 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 хлоридна кислота отримується сульфатним, синтетичним способом або з абгазів (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 кДж/моль тепла.

Найдавніший спосіб виробництва HCl є сульфатний:



Взаємодія проводиться при 500-550°C в муфельних печах з використанням концентрованої сульфатної кислоти. При цьому отримується твердий натрій сульфат і газ, що містить 30-65% HCl та забруднений домішками сульфатної кислоти. Під час абсорбції отримується технічна 27-31% хлоридна кислота. В

даний час запропоновано замінити сульфатну кислоту на суміш SO_2 і O_2 з використанням в якості каталізатору Fe_2O_3 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 здійснюється при $230\text{-}240^\circ\text{C}$ в надлишку водню на 5-10%, для повнішого використання хлору та його відсутності в розчині кислоти. Спалювання проводиться в печах у формі конусу, які виготовлені зі сталі, висотою 6 м і діаметром 1 м футерованих вогнетривкою цеглою. 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. 52). У верхній зоні камер спалювання встановлюються повітряні або водяні теплообмінники для охолодження реакційних газів до $150\text{-}160^\circ\text{C}$. Потужність печі становить 15-25 т/добу.

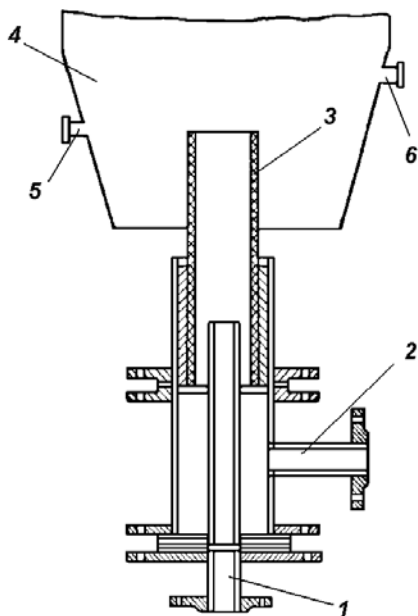
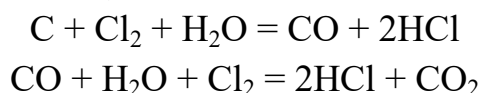


Рис. 52. Схема пальника для виробництва гідроген хлориду: 1 – трубка для подачі хлору, 2 – трубка для подачі водню, 3 – динасовий наконечник пальника, 4 – камера печі, 5 – запальний люк, 6 – оглядовий штуцер з кварцовим склом.

У разі дефіциту водню застосовуються різні модифікації процесу. Наприклад, пропускається суміш хлору з водяною парою через шар пористого розпеченого вугілля ($700\text{-}800^\circ\text{C}$):



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, 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).

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

Ступінь вилучення HCl з абгазів з використанням в якості абсорбентів розбавлених кислот складає 90-95%. При використанні в якості абсорбенту чистої води ступінь вилучення досягає майже 100%.

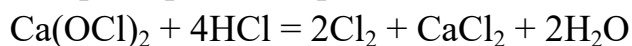
Для підвищення концентрації кислоти встановлюється додатковий абсорбер, в якому кислота донасичується гідроген хлоридом. В колоні барботажного типу з 4-5-ма тарілками виготовлених з фаоліту висотою 6,4 м та діаметром 0,45 м, відбувається концентрування до 27% або 31%-го розчину кислоти. Така колона має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

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

Хлоридна кислота виробляється з концентрацією 27,5 і 31%. Зберігається хлоридна кислота в сталевих цистернах об'ємом до 50 м³ або баках до 100 м³, футерованих поверх гумової прокладки кислотостійкою плиткою. Перевозиться кислота 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 визначаються 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 полічках не більше 35-40°C використовуються сталеві змієвики, які охолоджуються водою або розсолем. Коефіцієнти використання становлять 0,5 т CaO 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%). Отримується $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 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 та якими є сфери застосування?
2. Яким способами можна одержати хлор? Чому в промисловості використовується тільки один спосіб?
3. Якими способами добувається натрій гідроксид? Який з них є більш безпечний?
4. Порівняйте хімічні методи отримання каустичної соди (вапняний та феритний). Які реакції лежать в їх основі та що таке «персаніт»?
5. Чому під час отримання гідроген хлориду не відбувається вибух газової суміші? Яким чином забезпечується стабільність взаємодії?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Яку формулу має кальцинована сода?
 - а) натрій гідроксид (NaOH);
 - б) натрій карбонат (Na_2CO_3);

- в) натрій гідрокарбонат (NaHCO_3);
 - г) десятиводний натрій карбонат ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);
 - д) натрій сульфат (Na_2SO_4).
2. За допомогою якої речовини розсіл очищається від домішок магнію?
- а) сульфатної кислоти;
 - б) гашеного вапна;
 - в) вугілля;
 - г) амоніаку;
 - д) хлору.
3. З якою метою проводять процес «форкарбонізації» (попередньої карбонізації)?
- а) для повного осадження соди;
 - б) для запобігання осадженню кристалів та розчинення застиглих кристалів на стінках;
 - в) для нагрівання води;
 - г) для виділення амоніаку;
 - д) для отримання хлору.
4. Який апарат використовується для відділення кристалів NaHCO_3 від маточного розчину?
- а) центрифуга періодичної дії;
 - б) вакуум-фільтр безперервної дії;
 - в) електрофільтр;
 - г) циклон;
 - д) скруббер.
5. Яка температура підтримується в содовій печі для кальцинування (розкладу) натрій гідрокарбонату?
- а) $50-70^\circ\text{C}$;
 - б) $100-120^\circ\text{C}$;
 - в) $140-170^\circ\text{C}$;
 - г) $300-400^\circ\text{C}$;
 - д) $800-900^\circ\text{C}$.
6. Чому при сушінні харчової соди (NaHCO_3) температуру тримають у межах $70-80^\circ\text{C}$?
- а) щоб вона не розплавилася;
 - б) при вищих температурах відбувається її декарбонізація (розклад);
 - в) щоб не випарувалася вся вода;
 - г) для збереження білого кольору;
 - д) для прискорення росту кристалів.
7. Як називається процес взаємодії кальцинованої соди з гашеним вапном для отримання NaOH ?
- а) карбонізація;
 - б) амонізація;
 - в) каустифікація;
 - г) кальцинація;
 - д) хлорування.

8. Які головні продукти утворюються при електролізі водного розчину натрій хлориду?
- а) Na та Cl_2 ;
 - б) Cl_2 , H_2 , NaOH ;
 - в) HCl та Na_2CO_3 ;
 - г) Na_2O та Cl_2 ;
 - д) NaClO та H_2 .
9. З якого матеріалу виготовляють фільтруючу діафрагму в електролізерах?
- а) зі сталі;
 - б) з графіту;
 - в) з азбесту;
 - г) з міді;
 - д) з пластику.
10. Який основний спосіб виробництва хлоридної кислоти використовується в сучасній промисловості?
- а) сульфатний спосіб;
 - б) синтез з електролітичного хлору та водню з наступною абсорбцією;
 - в) прямий розклад солі;
 - г) взаємодія азоту з хлором;
 - д) окиснення амоніаку.

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%? Визначте її масу.
5. Визначте масу хлорного вапна, який можна одержати з 1 т хлору, якщо втрати при виробництві становлять 10%.
6. Який об'єм хлору добуто під час електролізу 500 кг розчину натрій хлориду з масовою часткою солі 35%, якщо практичний вихід становить 95%?

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*.

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 використовуються і виробляються всі метали періодичної системи.

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

Метали за властивостями поділяються 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 мають 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 в твердому стані залежно від умов кристалізації і охолодження – явище *поліморфізму*. На цьому явищі ґрунтується обробка металів. Основними *фізичними властивостями* металів є: твердий агрегатний стан, металічний блиск, електро- та теплопровідність, ковкість, пластичність.

Метали утворюють *сплави* – 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

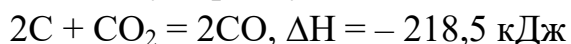
Метали добуваються з руд. *Руда* – корисні копалини, в яких метали містяться в кількостях та у формах, що роблять їх вилучення в сучасних умовах економічно вигідними. Руда – сукупність мінералів, з яких один є цінним для даного процесу, а інші – *пуста порода*. Руди з яких вилучається кілька металів називають *поліметалічними* (руди кольорових металів). Руди бувають самородні, сульфідні, оксидні та ін. Руди вважаються *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 поділяються на *первинні* – виплавка металу з руди, та *вторинні* – переробка продуктів первинних процесів (виплавка сталі з чавуну, переробка чорнової міді на рафіновану тощо). Під час добування металів спочатку відділяється пуста порода від мінералу, а потім видобувається 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 комбінуються. В металургії кольорових металів часто користуються сублімацією металів або їх сполук для відокремлення основного компоненту від домішок.

Сульфідні руди спочатку піддаються 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 відновлюються переважно пірометалургійним способом дією відновників: карбону, СО, водню або іншими металами, назви відповідних процесів – карбтемія, гідроген термія, металотермія.

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 речовин визначається хімічною спорідненістю елементів з Оксигеном. В залежності від температури

процесу метали добуваються в рідкому або порошкоподібному стані. При алюмотермії температура досягає 3000°C . Металотермія часто проводиться під вакуумом, при чому відбувається сублімація отриманого металу. Для добування металів високої чистоти відновлення здійснюється в надлишку водню, потік якого виносить воду яка утворилась.

Багато металів добувається з галогенідів, оскільки розчинні в металах гази погіршують технічні властивості металів. Відновлення Ti, V, Zr, Nb, Ta здійснюється з галогенідів, наприклад титан з TiCl_4 – дією магнію. Часто використовуються *транспортні реакції* під вакуумом за участю галогенідів. Галогени реагують із забрудненим металом або сплавом перетворюючи метал у газоподібні галогеніди, які за високих температур розкладаються на розжареному дроті з утворенням чистого металу. Найчастіше використовуються 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 добувається не компактний метал, тому він часто переплавляється. 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, використовується метод *порошкової металургії*, який полягає в тому, що під час відновлення оксидів металів отримується порошкоподібний метал, який пресується і спікається 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 всієї промисловості 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 виробництва 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. Загальні запаси залізних руд України становлять 27,4 млрд. *т*, що становить 22% розвіданих запасів у країнах СНД (світовий запас залізних руд становить 160 млрд. *т*). Вони представлені головним чином докембрійськими залізистими кварцитами, де містяться магнетит, гематит та інші мінерали, які становлять сировину для чорної металургії України, та бурими залізняками осадового походження. За вмістом чистого металу розрізняються 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). Виявлені родовища залізної руди у Закарпатті та у верхів'ї річки Прут. Сьогодні ці руди не становлять промислового 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. *т* (83% загальнодержавних), а промислові запаси – 24 млрд. *т*. 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%. Вони збагачуються 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 паралельною субмередіальною смугою простягнувся на 45 км. Загальні запаси – 1,4-1,7 млрд. *т*, промислові запаси – 0,7 млрд. *т*. 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. *т* 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. *т*, з них 2,5 млрд. *т* – 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. *т* (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. *т*). Марганцеві руди, які містять 27-33% чистого металу, залягають горизонтальними пластами на глибинах від 15 до 170 м, що дозволяє вести розробку як відкритим (2/5), так і шахтним способами. На збагачувальних комбінатах вміст марганцю в руді доводиться 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. *т* з вмістом марганцю 8-33%.

Україна 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 виробляються на коксокомбінатах 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 видобуваються у Новорайському і Веселівському родовищах (Донецька обл.), високоякісні флюсові вапняки, формувальний пісок і доломіти – у Донецькій (Докучаєвську, Горлівці, Авдіївці), Дніпровській областях і автономній республіці Крим. Вогнетривкі матеріали є основою виробництва вогнетривкої цегли для 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 XIX 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 залізниці 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 грацецентричною 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 53 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*.

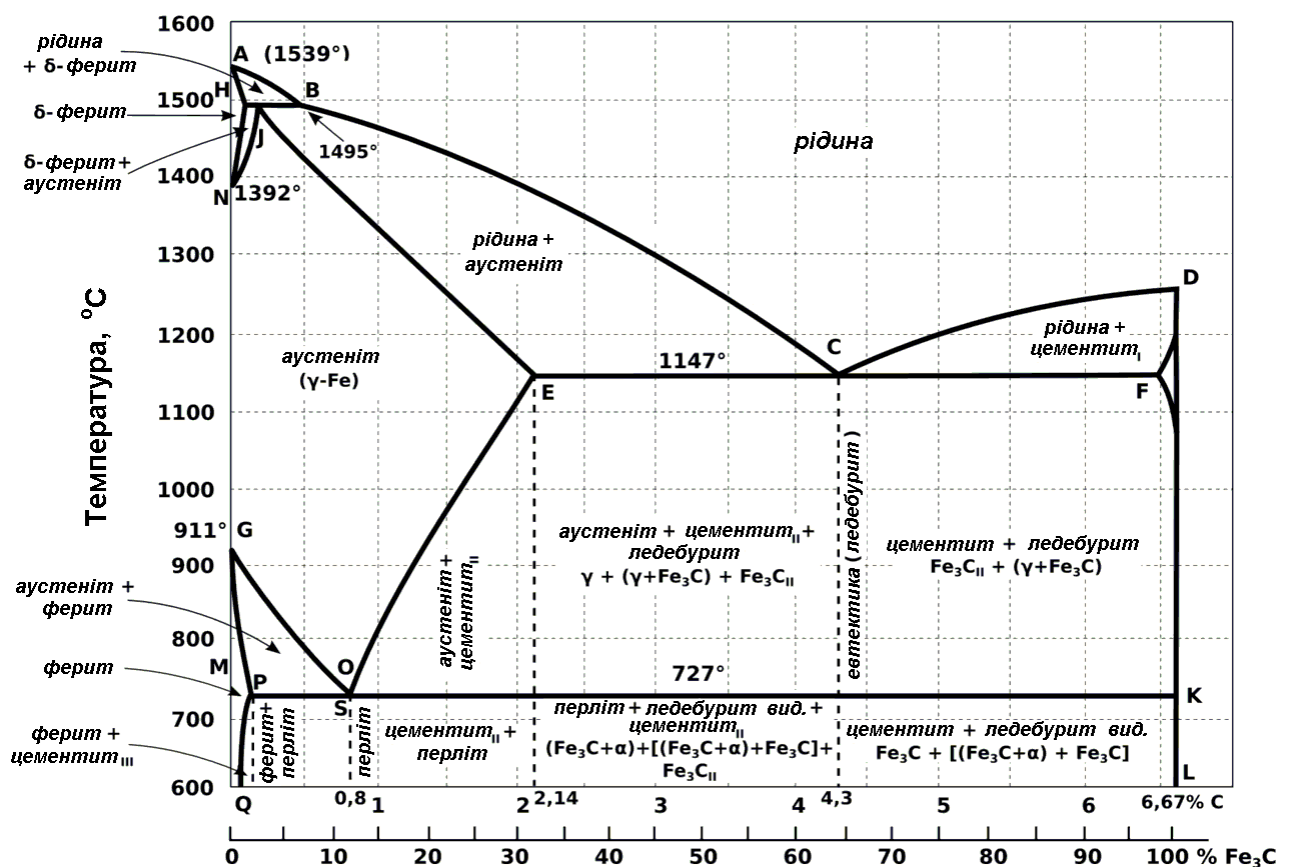


Рис. 53. Діаграма стану $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$

Розчин з вмістом карбону 4,3% 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 карбіду, то такий чавун називається білим (утворюється при швидкому охолодженні). При поступовому

оохолодженні частина ферум карбїду розкладається з видїленням вільного карбону і утворюється сірий чавун. Якщо сталь різко оохолодити, то утворюється тонкоголчаста структура – *мартенсит* (колоїдний розчин ферум карбїду в $\gamma\text{-Fe}$).

§ 9.3. Підготовка сировина для виробництва чавуну

Для виробництва чавуну використовується залїзна руда, горючі матеріали і флюси. Ферум вважається досить поширеним у природі елементом. Його вміст у літосфері становить 4,2%. Він входить до складу майже всіх гірських порїд, але далеко не всі породи придатні для добування залїза. Найважливішими мінералами залїза є:

Гематит (Fe_2O_3) – безводний ферум (III) оксид що містить 50-70% феруму. Утворена гематитом руда називається *червоним залїзняком*. Це найбільш поширений тип залїзних руд та містить найбільшу кількість домішок сірки та фосфору, але легко відновлюється до залїза. Основне родовище гематитових руд – Криворїзьке, запаси якого досягають 18 млрд. *т*.

Магнетит (Fe_3O_4) – магнітний ферум оксид (ферум ферит або змішаний оксид феруму (II) та феруму (III)) містить до 50-72,4% феруму. Відрізняється від інших промислових руд магнітними властивостями, які втрачаються при нагрїванні вище 570°C. Утворені магнетитом руди називаються *магнітними залїзняками*. Магнетит менш поширений ніж гематит, важче відновлюється, часто містить найменшу кількість домішок сірки. Величезні поклади магнітних залїзняків є на Уралї, в Сибїрі, біля Курська.

Водні ферум оксиди ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) залежно від величини *n* утворюються різні гідроксиди, а всі їхні руди називаються *бурими залїзняками*. Якщо $n = 0,1$, то гідроксид називається *гідрогематитом*, при $n = 1$ – *гетитом*, а якщо $n = 1,5$ – *лимонїтом*. Найбільш поширені бурї залїзняки на основї лимонїту ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), їх ще називають лимонїтовими. Бурї залїзняки характеризуються меншим вмістом феруму (25-53%), пухкістю, наявністю марганцю, фосфору, сірки, арсену, мають велику пористість і добре відновлюються. Великі поклади бурих залїзняків розміщені на півдні Уралу, біля Керчі, Тули, Липецька.

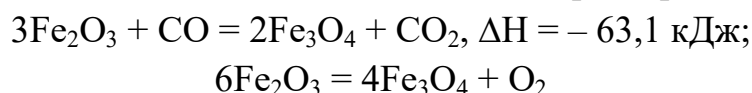
Сидерит (FeCO_3) – ферум (II) карбонат містить 30-42,8% феруму. Руда називається *шпатовим залїзняком*. Запаси сидериту невеликі і в основному вони є на Уралї. Цї руди не мають великого практичного значення, хоча в них майже немає домішок сірки і фосфору. Для сидеритів характерні домішки мангану 1-10%.

Ільменїт (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 *титаномagnetитів*, 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*). Руда спочатку подрібнюється на щоккових і конусних дробарках на шматки розмірами 30-100 мм, а для отримання дрібніших фракцій застосовуються валкові дробарки. Після грохочення руда сортується на класи. Шляхом мокрого збагачення від руди відмиваються глина і пісок. Magnetитові руди піддаються електромагнітному збагаченню. Бурі залізняки піддаються 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 коксового дріб'язку (5-8%). Отримана суміш завантажується шаром 200-350 мм в *агломераційну машину* для спікання. Машина для спікання є стрічкою з щільно розташованими одна біля одної прямокутними чавунних палетами (рис. 54). При русі палети, пальники (горн), що працюють на газоподібному або рідкому паливі, нагрівають верхній шар шихти до 750-850°C. Горіння шихти поширюється на весь шар суміші і температура досягає 1100-1250°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 виплавлення чавуну.

Для видалення пустої породи (піску або глини) до шихти додаються флюси. Тому 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. При взаємодії флюсів з пустою породою і золою коксу утворюються легкоплавкі *шлаки*, які складаються в основному з кальцій і магній силікатів та алюмініїв. Останнім часом шлаки використовуються в якості будівельного матеріалу. В якості палива та відновника в шихту додається *металургійний кокс*, що містить 80-86% карбону, 2-7% H_2O , 1,2-1,7% S та до 15% золи.

Розміри шматків матеріалу, що завантажуються в домну мають відповідні розміри: руди – 40-100 мм, коксу – 40-80 мм і вапняку-30-80 мм.

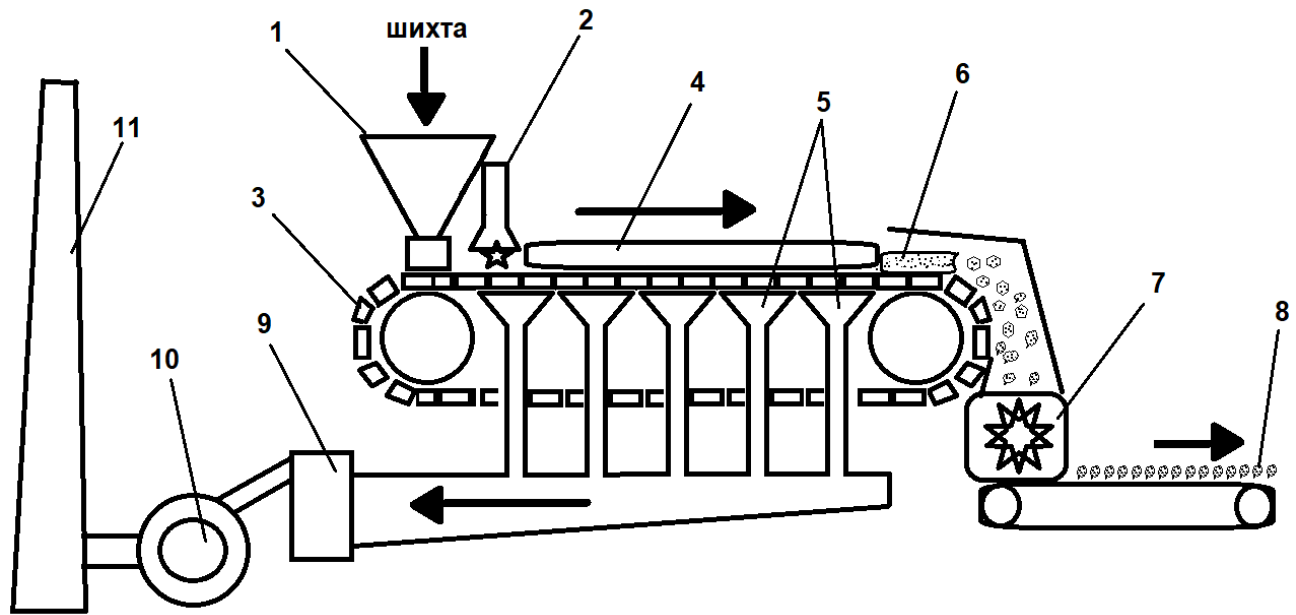


Рис. 54. Схема агломераційної машини: 1 – завантажувальний живильник, 2 – газіві пальники (горні), 3 – палети, 4 – захисний кожух, 5 – колектор з пиловловлювачами для відведення газів, 6 – агломерат, що спікся, 7 – валкова дробарка, 8 – агломерат на охолодження, 9 – циклони, 10 – екстаустер (компресор), 11 – димова труба.

При виплавленні невеликих кількостей високоякісного чавуну, в якості відновника використовується деревне вугілля, оскільки в ньому немає домішок сірки і фосфору. 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 .

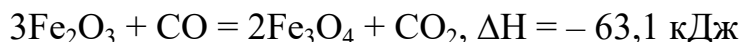
Нагріте повітря надходить в піч через *фурми*, розміщені у фурменій зоні горна. В цій зоні створюється окислювальна атмосфера, де карбон коксу згоряє. Спочатку утворюється CO_2 :



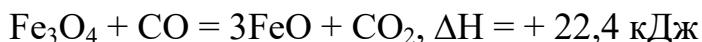
а далі CO_2 відновлюється надлишком розжареного коксу до CO ;



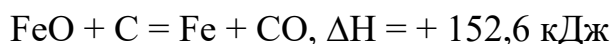
Карбон (II) оксид є основним відновником у доменному процесі. Через міцність ферум оксидів реакція відновлення відбувається ступінчасто. При температурі $200-500^\circ\text{C}$ Fe_2O_3 відновлюється до Fe_3O_4 :



Ця реакція відбувається найлегше у верхній частині печі. При більшій концентрації CO в нижній частині *шахти* і *розпарі*, реакція відновлення відбувається далі та 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*). Для цього 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% CO_2 . Необхідні умови створюються в *розпарі* і *горні* доменної печі, де температура досягає $1800-1900^\circ\text{C}$, і коли в газовій фазі CO міститься більше, ніж це відповідає рівноважному стану. Відновлення FeO відбувається чадним газом і карбоном коксу:



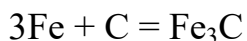
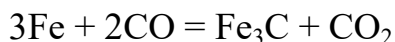
Пряме відновлення ферум оксидів карбоном може відбуватися лише при температурах понад 1000°C в зоні *розпару* і *заплічників* доменної печі. Відновлення заліза з руди закінчується при температурі $1000-1100^\circ\text{C}$. При цій температурі частково відновлюються й інші прості речовини із сполук, що 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 :

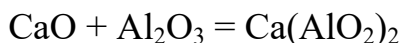
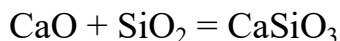


При цьому утворюється CaS, який добре розчиняється в шлаці і не розчиняється в металі. Підвищена основність шлаку також потрібна для видалення фосфору з металу. Присутні *Ni* і *Cu* повністю відновлюються і переходять в чавун. Для відновлення *Cr*, *Ti* і *V* потрібна дуже висока температура, тому вони (особливо ванадій) переходять у шлак. Відновлене у процесі плавки залізо частково взаємодіє з карбоном та чадним газом, утворюючи ферум карбід Fe_3C :



Навуглецьоване 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 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 при 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 випускається з домни через *льотки*. Доменний шлак використовується для виробництва будівельних матеріалів.

Для одержання 1 т чавуну витрачається 1,8 т руди, 0,7-0,8 т коксу, 0,25-0,40 т флюсу.

Чавун виплавляється у доменній установці, яка складається з доменної печі, похилого скіпового підйомника, для подачі шихти в піч, повітрянагрівачів і ливарного двору, де розливається чавун, шлак і ведеться підготовка шихти.

Доменна піч (домна) (рис. 55) 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 зовні обшита сталевим кожухом, а всередині футерована вогнетривкою (шамотною) цеглою, товщина стінок досягає 1,5 м.

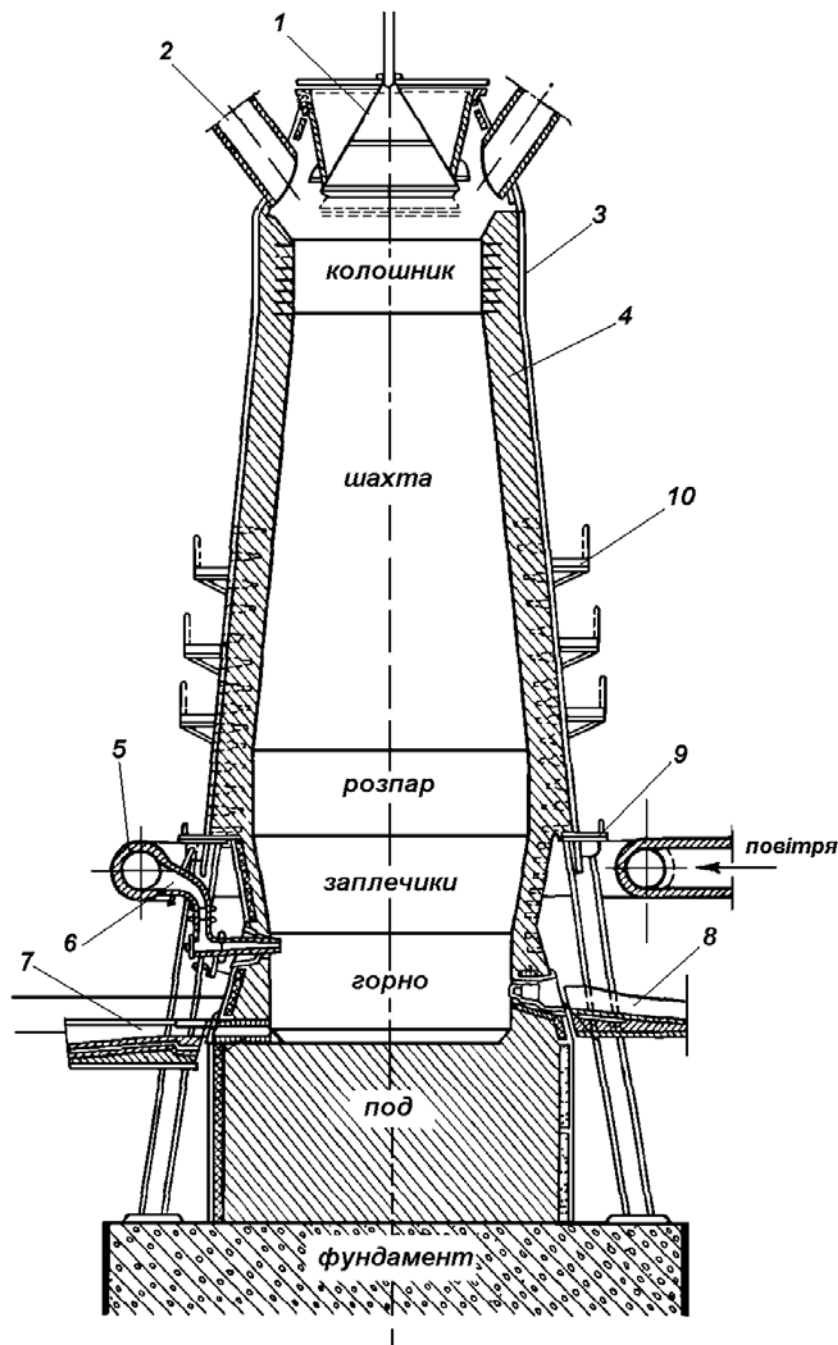


Рис. 55. Доменна піч: 1 – засипний апарат, 2 – газовідводи, 3 – сталевий кожух, 4 – футерування, 5 – кільцевий повітропровід, 6 – фурменний рукав, 7 – лійка для зливу чавуну, 8 – лійка для зливу шлаку, 9 – холодильник, 10 – кільцевий майданчик.

Піч умовно розділена на зони: 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 попадаються 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 засипається 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.

У нижній частині печі знаходяться фурмені пристрої (*фурми*), кількість яких коливається від 24 до 40 в залежності від об'єму печі. Через фурми у піч вдувається нагріте повітря або повітря, збагачене киснем, а також, іноді, газоподібне, рідке або пилоподібне паливо, з метою економії коксу. Фурми виготовлені 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 рази за добу) окремо випускаються з горна через отвори – *льотки* (10-18 шт), які пробиваються перед випуском чавуну чи шлаку. Отвори льоток замуруються 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*.

З печі відпрацьовані гази що нагріли повітрянагрівач, відводяться в димар. Температура в печі неоднакова і зменшується від $2000-1800^\circ\text{C}$ в зоні фурм, до $150-200^\circ\text{C}$ 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 і до 10 років. Зупинка печі відбувається головним чином через вигорання вогнетривкої кладки. Потім вона ремонтується і знову запускається у роботу. Операції з підготовки шихти, завантаженні її в домну, випуску чавуну і шлаку механізовані.

Перед початком роботи печі, кладка сушиться, простір горна заповнюється дровами, фурми обкладаються дерев'яними стійками для захисту від ударів

шихти що падає. На дрова засипається кокс, заповнюється простір домни шихтою (шарами руди і коксу), потім починається кисневе дуття. В результаті контакту гарячого повітря з деревиною дрова самозаймаються, 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 (м^3) до її середньодобової потужності P (t) виплавленого чавуну:

$$KBKO = \frac{V}{P}, [\text{м}^3/\text{т}]$$

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 (К) – це відношення витрат коксу за добу A (t) до кількості чавуну, що виплавлений за цей же час P (t):

$$K = \frac{A}{P}, [\text{т}/\text{т}]$$

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 м^3 **доменного газу**. Доменний газ що виходить з печі, крім азоту, карбон діоксиду та інших газів, містить близько 30 об.% карбон монооксиду. Він спалюється 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. 56).

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 м^3 має чотири повітронагрівачі з поверхнею нагріву 31 600 м^2 кожний. Для нагрівання повітря використовується 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.

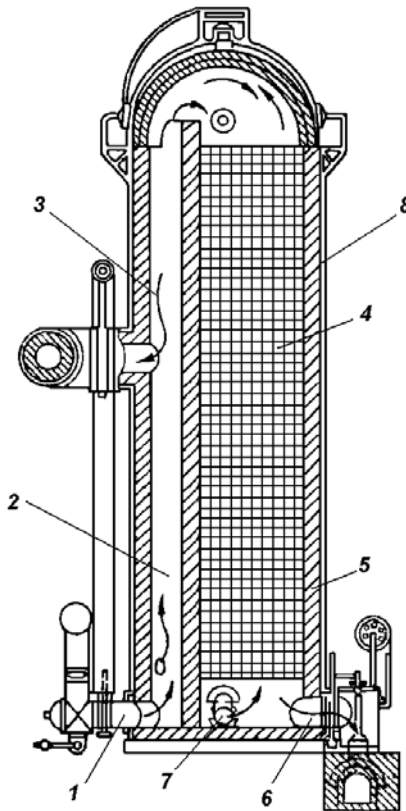


Рис. 56. Повітрянагрівач (каупер):

1 – пальник, 2 – камера згорання,
3 – гаряче повітря, 4 – насадка,
5 – футерування, 6 – димовий клапан,
7 – повітропровід, 8 – сталевий
кожух.

Для підтримання постійної температури в повітрянагрівачах 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 використовується не менше чотирьох повітрянагрівачів, два з яких нагрівають повітря що вдувається в домну, а в двох нагріваються насадки до робочої температури.

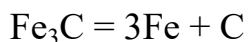
§ 9.5. Види і склад чавунів

В результаті доменного виробництва отримуються чавуни, які поділяють на:

- ✓ *ливарні* – для виливання чавунних виробів;
- ✓ *переробні* – для виробництва сталі;
- ✓ *спеціальні* – які застосовують у машино- і апаратобудуванні як конструкційні матеріали.

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 ніяка продукція не виробляється, 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:



Карбон виділяється у вигляді пластинок графіту які пронизують собою весь об'єм металу і роблять його сірим. Сірий чавун одержується тривалим витримуванням 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 виплавляється до 16% від загальної кількості. З сірого чавуну відливаються 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 домішок: ***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 тощо.

На основі чавуну виготовляється велика 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*.

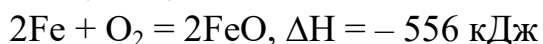
Феросплави виплавляються переважно в доменних печах, застосовуючи для дуття збагачене киснем повітря. Для добування безвуглецевих феросплавів руди відновлюються алюмінієм або феросиліцієм.

§ 9.6. Виробництво сталі

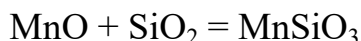
Переробка чавуну у сталь полягає у зменшенні в ньому вмісту карбону, видаленні залишків сірки та фосфору, доведенні до необхідного вмісту марганцю, кремнію та легуючих домішок. Видалення карбону здійснюється окисненням його киснем повітря або ферум оксидами та оксидами інших

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*.

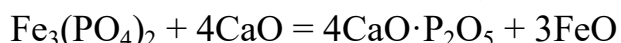
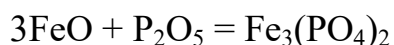
За бесемерівським способом, запропонованим у 1856 р. англійським інженером Г. Бесемером, переробляється чавун з великим вмістом кремнію (2-3%) та марганцю (1-1,5%). При продуванні повітря через розплавлений метал окиснюється тільки частина заліза, а утворений FeO окиснює карбон та інші домішки, що містяться у чавуні:



Необхідний температурний режим підтримується внаслідок згоряння Si, оскільки при згорянні його 1% в чавуні, виділяється кількість тепла, яка здатна нагріти всю масу чавуну на 200°C. Метал оксиди взаємодіючи з SiO₂, утворюють шлак, який спливає на поверхню заліза:



За томасівським способом, запропонованим у 1878 р. англійським інженером Дж. Томасом, переробляється чавун з вмістом не менше 2% фосфору. Температурний режим роботи конвертору підтримується за рахунок окиснення фосфору FeO. Утворені P₂O₅ та Fe₃(PO₄)₂ реагують з CaO і переходять в шлак:



Для повного зв'язування фосфору, в розплавлений метал добавляється 10-15% CaCO₃, в результаті чого утворюється *томасшлак* 4CaO·P₂O₅, який використовується в якості добрива. Футеровка конвертору повинна бути основною (доломітова або магнезитова цегла).

За обома способами через отвори в дні грушовидного *конвертору* під тиском 2-4·10⁵ Па продувається повітря. Оскільки вміст конверторів є невеликим (40-60 т) і плавка триває 15-20 хв, утворюється 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. 57). При продуванні газами весь метал нагрівається до більш високої температури, а відсутність баластних газів

сприяє утворенню в перегрітій сталі дрібнокристалічної структури з підвищеними фізико-механічними властивостями. Це дає можливість значно розширити асортимент сталей, які виплавляються киснево-конверторним способом.

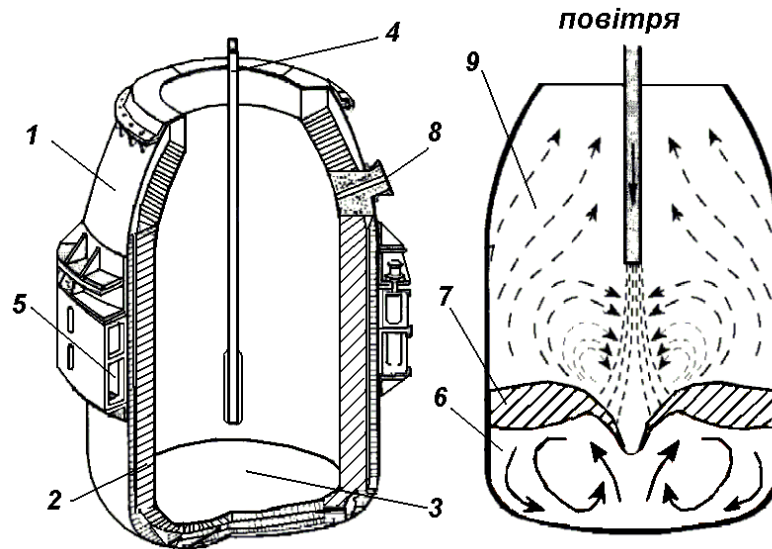


Рис. 57. Кисневий конвертор для виплавки сталі: 1 – сталевий кожух, 2 – футерування, 3 – глухе дно, 4 – фурма, 5 – охолоджуючий пояс, 6 – рідке залізо, 7 – шлак, 8 – оглядове вікно, 9 – окислювальна атмосфера.

Сучасні конвертори виготовляються вмістом 300-750 тонн з глухим дном. Кисень подається через горловину через фурму під тиском $9-14 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Фурма охолоджується водою і розміщена на відстані 1200 мм від поверхні розплавленого металу. Конвертор футерований основним вогнетривким матеріалом. Через горловину заливається розплавлений чавун при температурі більше 1200°C , а також додається сталевий 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 бесемєрівський спосіб і 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 пухирців розчиненого газу.

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 завантажується рідкий або твердий чавун, сталевий і чавунний скрап, залізну руду і вапняк, а наприкінці процесу плавки – різні легуючі домішки.

Залежно від складу шихти розрізняються: *рудний*, *скрапний* і *скрапно-рудний* мартенівські процеси. Найбільш поширені скрапний і скрапно-рудний процеси в печах з основним футеруванням печі.

Якщо застосовується *рудний* процес, то шихта складається з чавуну і 20-30% добавки скрапу. Для окиснення карбону і домішок у шихту додається 18-30% руди.

При *скрапному* процесі тверда шихта що надходить у піч складається на 60-85% із сталюого скрапу і на 15-40% із чавуну. Іноді додається 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 завантажується у нагріту до 1600-1700°C *мартенівську піч* (рис. 58). Туди ж додається скрап, руда і вапняк, що становить 20-25% маси чавуну.

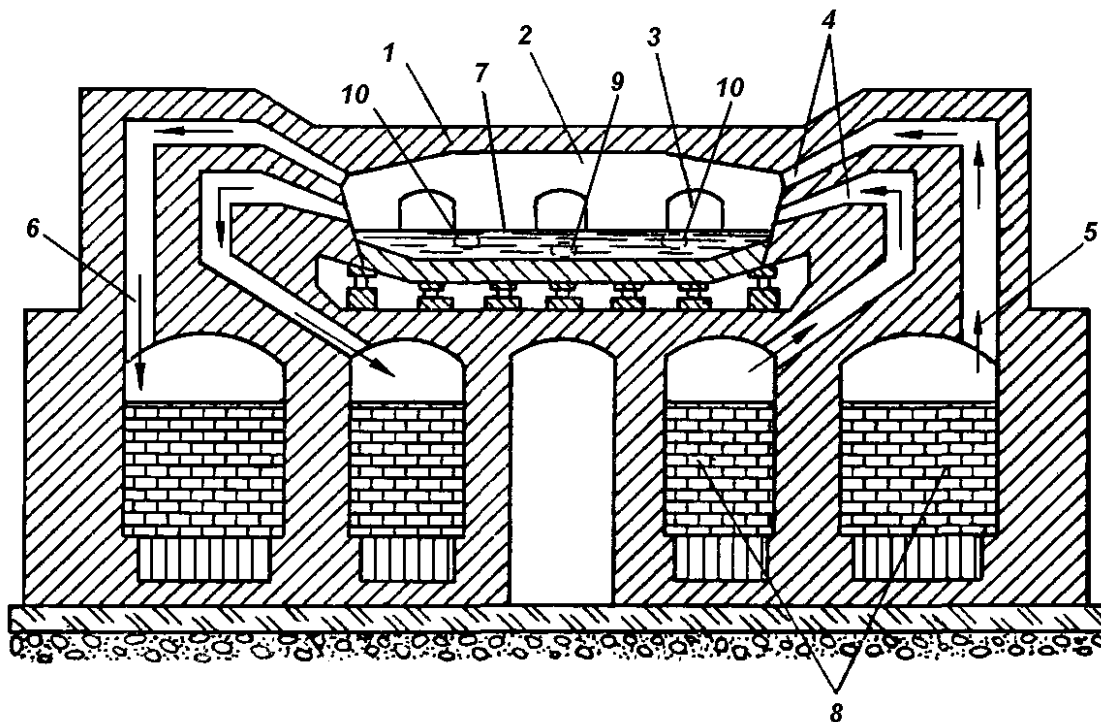
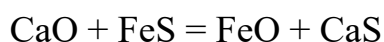


Рис. 58. Мартенівська піч: 1 – склепіння; 2 – плавильний простір; 3 – вікно для завантаження шихти; 4 – головка печі; 5 – гаряче повітря; 6 – продукти спалювання; 7 – ванна для варки сталі; 8 – регенеративна кладка; 9 – льотка для випуску сталі, 10 – льотки для випуску шлаку.

Процес 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 видаляється і додаються розкислювачі (феросиліцій або феромарганець) для відновлення ферум оксидів, присутність яких у сталі значно знижує її якість. Утворені в процесі плавки оксиди SiO_2 , MnO , P_2O_5 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. Тепло для проведення процесу плавки в мартенівських печах отримується від спалювання над металом суміші природного, коксового або генераторного газу.

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 завантажуються залізна руда. Після її прогріву подається вапняк та ще частина залізної руди. Після прогріву сипких матеріалів завантажуються сталевий брухт. Тверда шихта нагрівається і до печі заливається рідкий чавун. На початку плавлення утворюється багато шлаку який періодично зливається. Після повного розплавлення шихти в піч подається решта металобрухту.

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 застосовується подача 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 вдосконалюються шляхом перебудови сталеплавильних 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. 59) легко досягається висока температура (до 2000°C і більше), що дає змогу виплавляти тугоплавкі сталі і вести процеси на дуже основних шлаках.

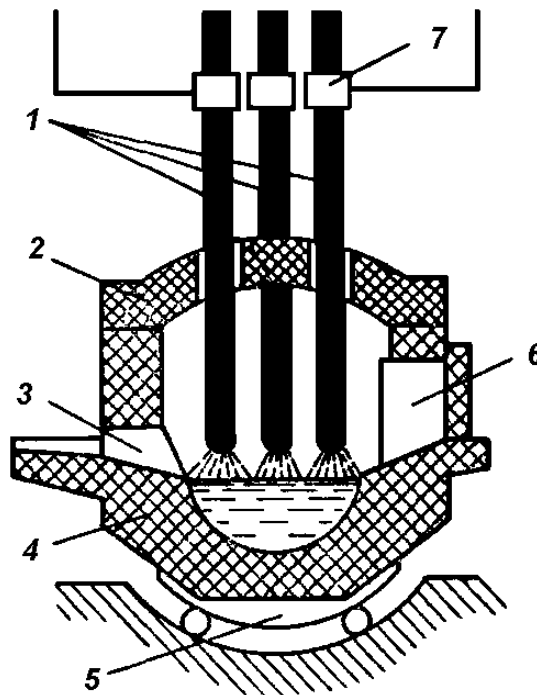


Рис. 59. Схема електропечі для виплавляння сталі: 1 – електроди; 2 – склепіння; 3 – отвір для виливання сталі; 4 – футеровка; 5 – пристрій для завантаження шихти; 6 – отвір для завантаження; 7 – шини для підведення струму.

Оскільки в електричних печах немає окислювального полум'я, в них можна створювати відновлювальну атмосферу і добувати більш розкислену сталь з різним вмістом карбону і легуючих компонентів. 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.

Застосування електричних печей для виправлення і рафінування сталі та 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 використовуються електричні дугові трьохфазні печі що працюють при напрузі 120-250 В. Стальний кожух футерується магнезитовою цеглою, а в склепінні з хромомагнезитової цегли розміщуються 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 нахиляти її на 45° механізмом нахилу спочатку вправо – для випуску шлаку, а потім вліво – для випуску сталі. Витрати електричного струму становлять 400-1000 *кВт·год* на 1 тону сталі. В піч завантажується чавун, металобрухт, флюси, залізна руда, після чого закривається склепіння і опускаються електроди. Спочатку завантажуються дрібні шматки брухту, щоб не пошкодити дно печі, всередині – великі, над ними укладається чавун. По мірі підйому рідкого розплавленого металу піднімаються електроди, які повинні розташовуватись на відстані 120-150 мм від сталі, при чому температура електричної дуги досягає 4000°C. В кінці плавки сталь розкислюється, додається феросиліцій та феромарганець і легуючі матеріали.

Зварена сталь з печей різних конструкцій виливається у ковші вмістом 150-200 *т* і трохи охолоджується. Після чого вона розливається у виливниці, де після охолодження до 900-950°C, утворюються зливки масою 10-30 *т*. Ці зливки подаються у прокатні цехи для виробництва різної продукції.

Сталі за складом поділяються на вуглецеві та леговані. У вуглецевих сталях вміст карбону визначає їх властивості. В залежності від вмісту карбону вуглецеві сталі поділяються на:

- низьковуглецеві з вмістом карбону до 0,25%, з яких виготовляються стальні листи, котельне залізо, покрівельне залізо, жерсть, м'яка проволочка і які 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 компонентів таких як W, Cr, Ni, V, Mo та ін., що підвищують певні фізико-хімічні властивості (твердість, міцність, жаростійкість, м'якість, кислото-, лугостійкість тощо). 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 сталених виробів. Більша частина сталі переробляється у вироби шляхом механічної обробки. Сталь розливається з ковша в чавунні форми – *виливниці*, в яких вона затвердіває у вигляді зливків. В *обжимних станах* зливки прокатом перетворюються в шматки відповідної форми – заготовку, яка надходить в прокатні стани що формують *прокат* у вигляді рельс, балок, листів. Якщо валки станів гладенькі, то утворюються листи, а стани називаються *листопрокатними*. Якщо валки мають певний фігурний контур, то утворюється прокат певного профілю (балка, дріт тощо) і прокатний стан називається *сортним*. Заготовка переробляється у вироби також штамповкою і ковкою. Великим досягненням виявилось широке використання способу *неперервного розливу сталі* (рис. 60).

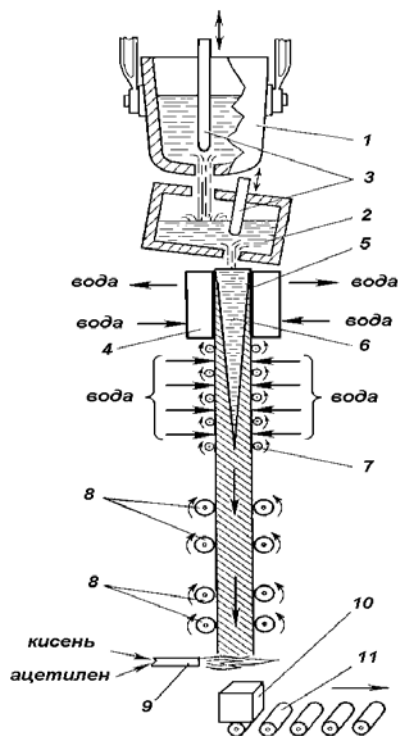


Рис. 60. *Неперервний розливу сталі:*
 1 – ківш зі сталлю; 2 – проміжний ківш;
 3 – стопори з вогнетривів; 4 – кристалізатор;
 5 – мідні стінки; 6 – рідка частина зливу;
 7 – ролики; 8 – витягаючі ролики;
 9 – ацетиленовий пальник; 10 – заготовка для прокату; 11 – рольганг для його переміщення.

Сталь неперервно надходить у вертикальний канал прямокутного кристалізатору стінки якого зроблені з міді та охолоджуються водою. Зливоч витягується роликками або механічно до зони вторинного охолодження. Після повного затвердіння зливоч розрізається на частини потрібної довжини ацетиленовим різакон або механічно. В утвореному зливку майже немає раковин, тріщин та інших дефектів. Внаслідок цього вихід прокату зростає на 6-12%.

Найбільш широко використовується *електрошлаковий переплав* сталі (рис. 61), при якому зливоч сталі, який є електродом, плавиться в *синтетичному шлаці*. Краплі металу проходять через шлак і очищаються, стікають в кристалізатор, де утворюється зливоч рафінованої сталі.

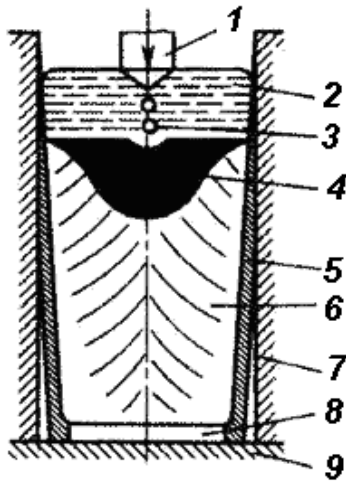


Рис. 61. Електрошлаковий переплав сталі:
1 – електрод із сталі; 2 – синтетичний шлак;
3 – рідка сталь; 4 – кристалізатор; 5 - зливоч рафінованої сталі.

Контрольні питання та завдання

1. За яким принципом метали поділяються на чорні та кольорові?
2. Чому в якості сировини для виробництва чавуну не використовується пірит?
3. Яке значення кауперів під час доменного виробництва чавуну?
4. Чим відрізняється чавун від сталі та чистого заліза?
5. Як отримати з чавуну сталь? Які основні хімічні реакції при цьому відбуваються?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Чавун містить в своєму складі:
 - а) до 2% карбону;
 - б) від 2 до 4% карбону;
 - в) від 4 до 6% карбону;
 - г) від 6 до 8% карбону;
 - д) від 0,5 до 1,5% карбону.

2. Чавун добувається в:
 - а) електродугових печах;
 - б) Мартенівських печах;
 - в) доменних печах;
 - г) кисневих конверторах;
 - д) вертикальних печах.
3. Сидерит має основний компонент:
 - а) FeTiO_3 ;
 - б) Fe_3O_4 ;
 - в) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 - г) FeCO_3 ;
 - д) Fe_2O_3 .
4. Для виплавки тугоплавких сталей використовується:
 - а) Мартенівський спосіб;
 - б) киснево-конверторний спосіб;
 - в) Томасівський спосіб;
 - г) Бессемерівський спосіб;
 - д) електродуговий спосіб.
5. Вапняки додаються в шихту під час виплавки чавуну для:
 - а) збільшення об'єму сировини;
 - б) відновлення заліза;
 - в) зниження температури в печі;
 - г) шлакоутворення;
 - д) захисту цегли від руйнування.
6. Температура повітря, що вдувається в доменну піч становить:
 - а) $1000-1200^\circ\text{C}$;
 - б) до 700°C ;
 - в) $1350-1450^\circ\text{C}$;
 - г) понад 2000°C ;
 - д) $800-1000^\circ\text{C}$.
7. Які з перерахованих нижче речовин є відновниками у процесі виплавки чавуну?
 - а) кокс, водень сульфід, карбон (II) оксид;
 - б) кокс, карбон (II) оксид, водень;
 - в) метан, карбон (II) і карбон (IV) оксид;
 - г) водень, метан і карбон (IV) оксид;
 - д) кисень, азот, аргон і вода.
8. Білий чавун використовується для:
 - а) отримання сталей;
 - б) виготовлення станків;
 - в) завантаження в домну;
 - г) виготовлення ванн;
 - д) наповнення сплавів.
9. Час виплавки сталі в кисневих конверторах становить:
 - а) до 15 хвилин;
 - б) 2 години;

- в) 15-60 хвилин;
 - г) 8 годин;
 - д) 1 доба.
10. Сталі з вмістом карбону до 1% відносяться до:
- а) жаростійких сталей;
 - б) спеціальних сталей;
 - в) м'яких сталей;
 - г) твердих сталей;
 - д) кислотостійких сталей.

Розв'яжіть задачі:

1. Яку масу заліза можна отримати з 1 т червоного залізняку що містить 0,55 масової частки феруму? Виробничі втрати становлять 0,05 масової частки.
2. В результаті спалювання зразка сталі масою 5 г в потоці кисню утворилось 50,9 мл карбону (IV)оксиду. Який відсоток карбону містився в сталі?
3. При добовій виплавці чавуну масою 6000 т з доменної печі виділяється 12,7 млн. м³ газу що містить 0,24 об'ємної частки CO, 0,22 – CO₂ та 0,06 – H₂, інше – азот повітря що подається в домну. Який коефіцієнт використання повітря на 1 т чавуну (в м³/т) та подачі повітря в домну за хвилину (в м³/хв.)?
4. Яка маса руди потрібна для виплавки 2000 т чавуну що містить 0,96 масової частки феруму, якщо в її склад входить 0,80 масової частки червоного залізняку (Fe₂O₃)?
5. Яка маса руди (Fe₂O₃), коксу та флюсу (CaCO₃) необхідна 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 феруму в руді 0,58.

Розділ 10. Металургія кольорових металів

§ 10.1. Виробництво алюмінію

Алюміній – найбільш поширений у природі (близько 8 мас.% 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, концентрованої сульфатної та 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, електротехніці, будівництві і конструюванні двигунів внутрішнього згоряння. 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 у 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 отримання алюмінію є *глинозем* (Al₂O₃), який добувається із різної мінеральної сировини: бокситів, нефеліну, алуніту тощо. В родовищах алюмінію міститься 30-60% алюміній оксиду, а силіцій (IV) оксиду до 20%.

Боксити поділяються на діаспарові, бемітові (Al₂O₃·H₂O) і гібсит (гідраргідритові – Al₂O₃·3H₂O), або змішані, що містять 36-80% алюміній оксиду. Головними домішками бокситів є кремнезем і ферум оксиди, від вмісту яких залежить колір мінералу, що може бути від світло-рожевого до рожевого. В бокситах міститься 2-20% кремнезему і 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 добувається алюміній, сульфатна кислота, солі калію і натрію та міститься 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 перспективна сировина.

Технологічний процес виробництва алюмінію містить три етапи:

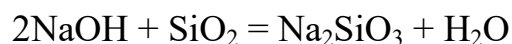
1. отримання глинозему з алюмінієвих руд,
2. отримання алюмінію з глинозему в результаті електролізу,
3. рафінування отриманого алюмінію.

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. 62) переробляються боксити, що містять не більше як 3-5% кремнезему. Після подрібнення та тонкого помелу в кулькових млинах до 10-25 мм, сирий боксит завантажується 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:

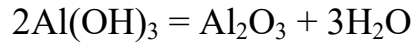


Натрій алюмінат розчиняється, а ферум (III) оксид випадає в осад у вигляді червоного шламу разом з титан діоксидом. Кремнезем частково переходить у розчин, а частково випадає в осад у вигляді пермутиту $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$:



Розчин натрій алюмінату з бокситом (*T*) що не розклався, розбавляється водою (*P*) до співвідношення $P : T = 19,5 : 1$, при чому температура знижується до 100°C. Отримана пульпа згущується протягом 1 год, а потім фільтрується (освітлення розчину). Шлам що випав в осад використовується в якості добавки до цементу. Його утворюється 0,6-1,0 тонн у вигляді сухого залишку на 1 тонну алюміній оксиду. Після фільтрації чистий розчин натрій алюмінату направляється 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 додаються

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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ відфільтровується, сушиться і прожарюється (*кальцинується*) в обертових печах при 1200°C , внаслідок чого утворюється чистий глинозем:



Ступінь вилучення алюміній оксиду з бокситу при такому способі становить 85-92%.

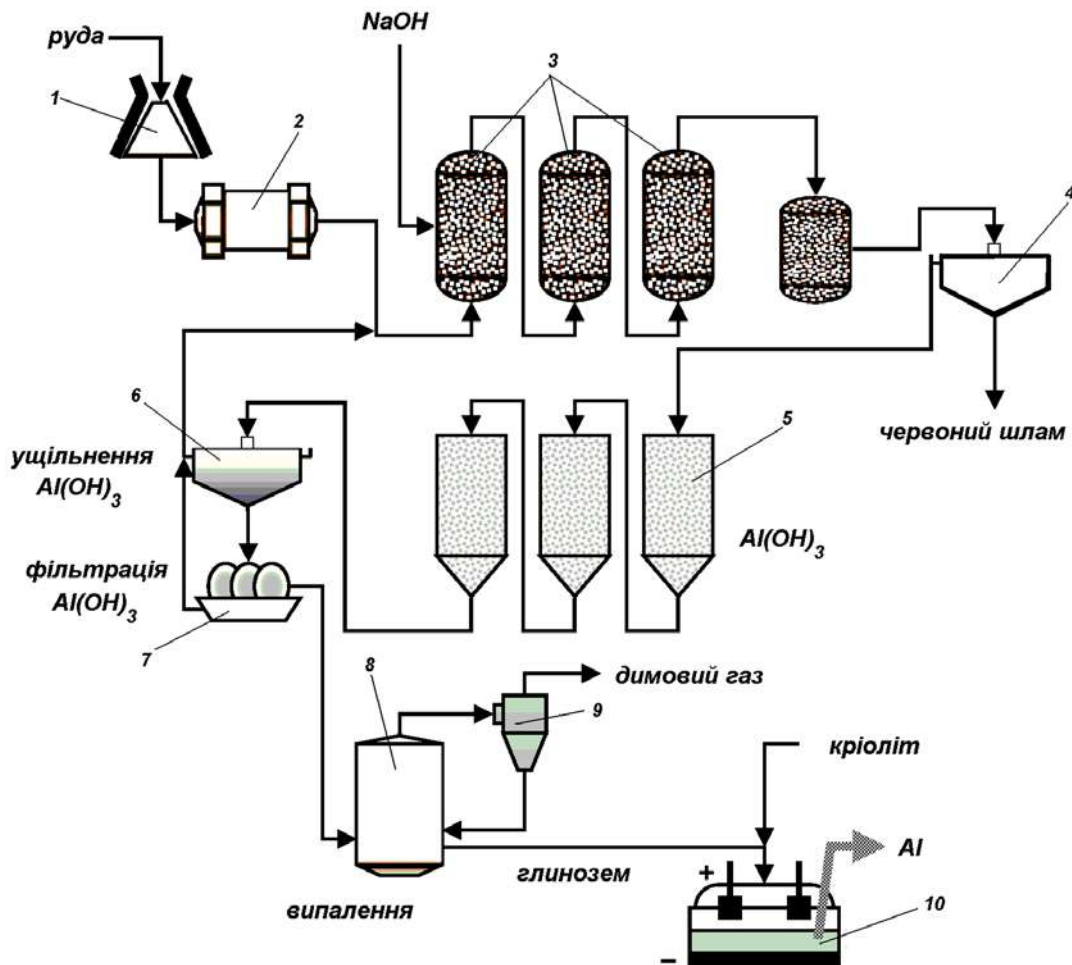
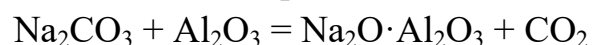
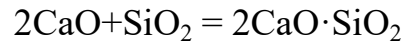


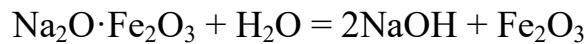
Рис. 62. Отримання бокситу лужним мокрим способом (спосіб Байєра): 1 – відстійник, 2 – кульковий млин, 3 – автоклави, 4 – фільтр, 5 – гідролізатор, 6 – ущільнювач, 7 – фільтр, 8 – обертова піч, 9 – фільтр газу, 10 – електролізер.

Сухий лужний спосіб застосовується для переробки бокситів з підвищеним вмістом кремнезему. Боксит розмелений у кулькових млинах змішується з водою, содою і вапняком. Суміш прожарюється в обертових печах довжиною 150 м і діаметром 5 м. Під час прожарювання пульпи при $1000-1200^\circ\text{C}$ утворюються натрій метаалюмінат і нерозчинний кальцій силікат:

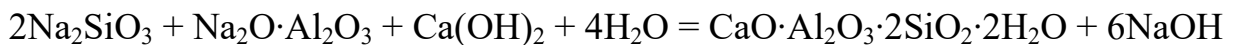




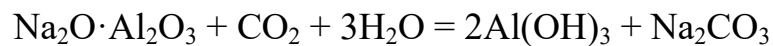
Частина алюмінію зв'язується у вигляді малорозчинного кальцій алюмінату і втрачається для виробництва. Охолоджений пек вилугується проточним способом у дифузорах зрошуючи водою, або у баках при енергійному перемішуванні. У розчин переходить натрій алюмінат і рідкий натрій гідроксид, який утворюється як побічний продукт від розкладання $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ водою:



Щоб виділити кремнезем, до утвореного розчину додається $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і нагрівається в автоклавах гострою парою з температурою 150-160°C.

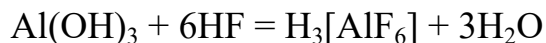


Кремнезем випадає в осад у вигляді кальцій або натрій алюмосилікатів (якщо вапно не добавлялося). Осад алюмосилікатів – *білий шлам* відфільтровується, а освітлений алюмінатний розчин карбонізується з метою полегшити і прискорити осадження $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Витрачена на спікання сода при цьому регенерується. Відфільтрований і висушений алюміній гідроксид кальцинується як і за способом Байєра. Вихід алюміній оксиду досягає 80%. На 1 *t* алюміній оксиду додатково отримується близько 1 *t* соди і поташу та 7-8 *t* цементу.

Для добування алюмінію використовується електроліз 8-15%-вого розчину алюміній оксиду у кріоліті ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). Кріоліт як розчинник глинозему має ряд істотних переваг перед іншими речовинами. Він добувається 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 здійснюється у прямокутних ваннах футерованих вугляними або графітовими блоками, до дна яких підведені катодні шини, а зверху підвішені на алюмінієвих штангах вуглецеві аноди (рис. 63). Температура розплаву становить 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 додається 8-10% алюміній, кальцій та магній флуоридів.

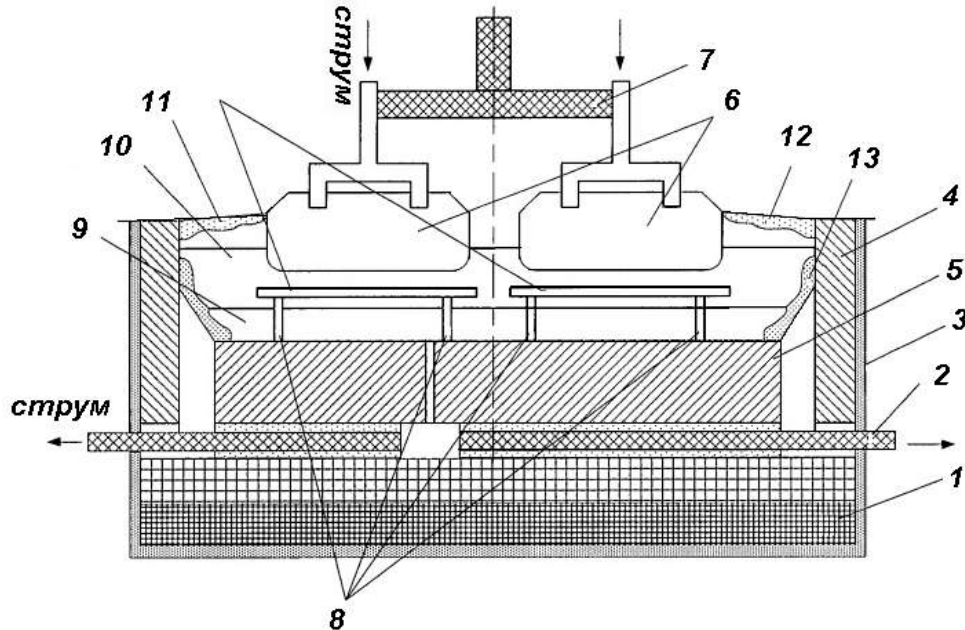
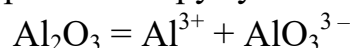


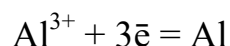
Рис. 63. Схема ванни електролізу для виробництва алюмінію: 1 – вогнетривкий шар, 2 – катодна шина, 3 – стальний кожух, 4 – футерування електролізу, 5 – вугільний под, 6 – вугільні аноди, 7 – анодна штанга, 8 – електроди, 9 – рідкий алюміній, 10 – електроліт (кріоліт-глиноземний розплав), 11 – глинозем, 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 вугельні блоки. Над ванною підвішений на рамі анод що безперервно працює. Аноди такого типу складаються із тонкої алюмінієвої ошиновки, в яку систематично подається анодна маса, до якої входять антрацит, кокс, кам'яновугільна смола і пек. По мірі згорання 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 згоранні аноду нижній ряд штирів виймається і занурюється у новий ряд зверху. На заводі будуються серії ванн які утворюють батареї.

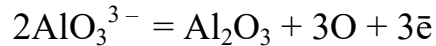
Під час пропускання електричного струму алюміній оксид дисоціює:



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 електродами 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 кріоліт-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% відкачується вакуумними ковшами і розливається у виливниці.

Рафінування алюмінію здійснюється 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, а вихід за струмом перевищує 95%. В результаті рафінування отримується 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 використовуються 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 добувається 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 добувається *гідрометалургійним* та *пірометалургійним* способами. Перший використовує бідні окисненні та самородні руди. Таким способом добувається біля 10% всієї міді. Другий – використовується для переробки збагачених концентратів і виділення інших кольорових металів. Пірометалургійний спосіб включає:

1. концентрування руди,
2. плавлення руди на штейн,
3. переплавку штейну на чорнову мідь
4. рафінування чорнової міді.

Мідні руди піддаються флотаційному збагаченню, при чому отримується мідний концентрат з вмістом купруму 8-35%, сульфур 40-50% та феруму 30-35%. Мідний концентрат піддається випалюванню у *ватержакетних печах* (рис. 64) або печах в киплячому шарі при температурі 750-850°C. Пічні гази відправляються на очистку в електрофільтрах, циклонах та використовуються для виробництва сульфатної кислоти. Багаті мідні концентрати (25-35% Cu) плавляться без випалювання, а бідні (8-25% Cu) – з випалюванням.

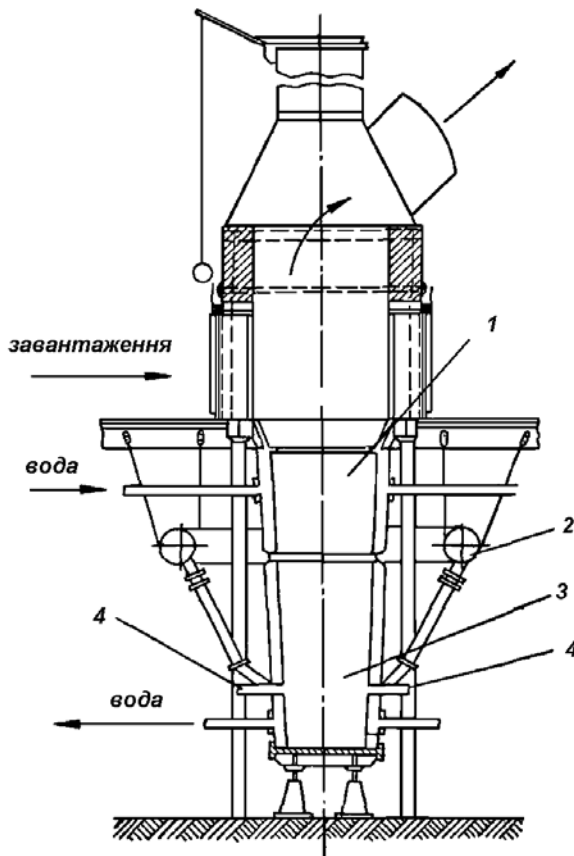
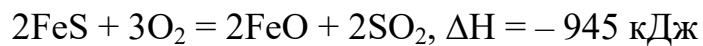


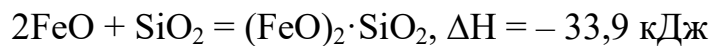
Рис. 64. Ватержакетна піч:

- 1 – шахта печі,
2 – повітропровід,
3 – горно, 4 – фурми.

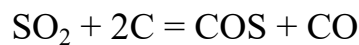
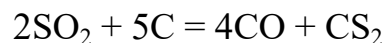
Сульфідні руди містять пусту породу до складу якої входить Si, Al, Fe, Ca та ін., які під час виплавки видаляються в шлак. У шахтну піч завантажуються мідний концентрат, вапняк, кокс і оборотні продукти розміром 2-15 см. В процесі плавлення шихти сировина опускається донизу. В зоні фурм досягається температура 1500-1600°C, а пічні гази виходять з температурою 1200-1300°C. Шахтні печі оснащені знизу водяною сорочкою для недопущення розплавлення сталі, тому отримали назву *ватержакетних*. Виготовлені печі лише з листової сталі без футерування, так як на стінках утворюється щільна кірка з ферум силікату який має назву *гарнісаж*. Він захищає стінки печі від дії кислотних оксидів. Інші матеріали футерування 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:



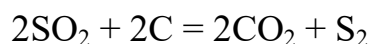
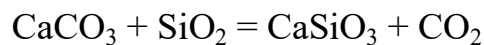
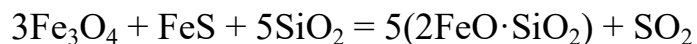
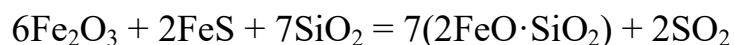
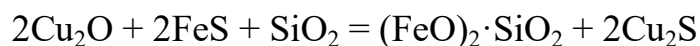
Також утворюються ферум силікати:



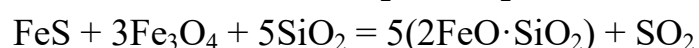
Пічні гази відновлюються коксом:

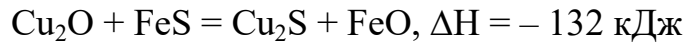


У верхніх шарах печі пірит розкладається на сульфур та ферум сульфід. При температурі близькій до 1000°C плавляться FeS та Cu₂S, внаслідок чого утворюється пориста маса шихти. В порах відбувається утворення сульфідів, силікатів та сірки:

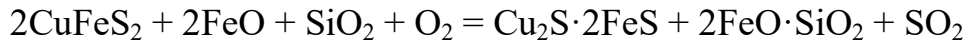


Після плавлення руди відбувається розшарування на нижній шар, що містить сполуки сульфуру з густиною близько 5 г/см³ (*штейн*), та верхній – сплав оксидів з густиною біля 3 г/см³ (*шлак*). Штейн що виходить з печі, містить 8-15% купруму, а шлак складається з ферум та кальцій силікатів. Для підвищення вмісту міді в штейні він повторно виплавляється в таких же печах. Штейн після першої плавки розміром 3-10 см завантажуються в піч з кварцовим піском, вапняком та коксом (7-8%). В результаті другої плавки отримується 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, невеликої кількості золота та срібла. В процесі плавки намагаються відділити купрум сульфід від ферум оксидів. Цей процес засновано на більшій спорідненості купруму до сульфуру ніж до кисню.



Штейн переплавляється в чорнову мідь в кисневих конверторах (рис. 65) 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.

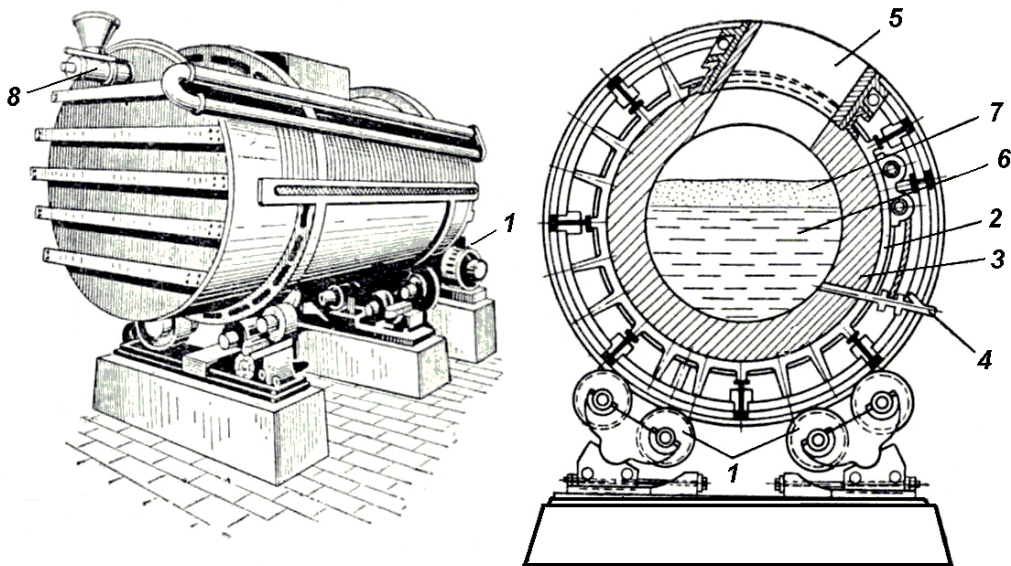
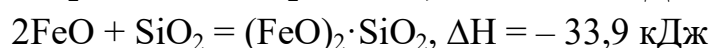
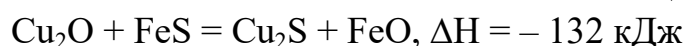
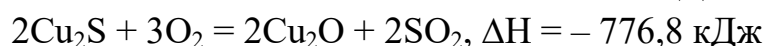
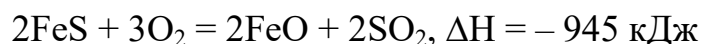
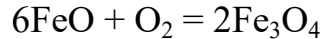


Рис. 65. Кисневий конвертор для виробництва чорнової міді: 1 – тягові ролики, 2 – сталевий кожух, 3 – футеровка з магнезитової цегли, 4 – фурма, 5 – горловина для завантаження, 6 – штейн, 7 – шлак, 8 – шнек для завантаження флюсу.

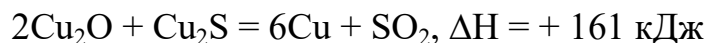
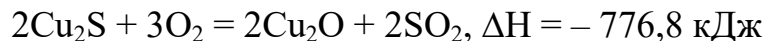
Для виливання продуктів та завантаження штейну конвертор повертається за допомогою роликів на 90° у дві сторони. Продуктивність конвертора становить 80-100 т за одну плавку. Конвертор заповнюється на $1/3$ об'єму рідким штейном та 70-80% кварцового піску від загальної маси розплаву. Після чого проводиться 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 додається штейн та мідний 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. Шлак що утворився зливається. Зливши шлак, проводиться подальше дуття киснем повітря ще протягом 2-3 годин, в результаті чого утворюється *чорнова мідь*:



Для видалення газів з розплаву міді в нього занурюється сира деревина (здійснюється *дражніння на густину*), при цьому водяна пара що утворюється, захоплює газоподібні молекули і видаляє з чорнової міді. Отримана мідь розкислюється 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. Для отримання більш чистої міді чорнова мідь піддається вогняному та електролітичному рафінуванню.

При *вогняному рафінуванні* відбувається окиснення повітрям домішок та сірки. Домішки переходять в шлак, а частина – видаляється у вигляді газу разом з надлишком повітря (As, Sb, Zn, Pb). Процес здійснюється 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 використовуються фосфорні сплави. При вогняному рафінуванні чистота міді досягає 99,0-99,7%

Електролітичне рафінування міді здійснюється в електролітичних ваннах (рис. 66) 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 на рівні 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 шлам, який

переробляється для отримання благородних металів. Чистота рафінованої міді при такому способі отримання досягає 99,9-99,95%

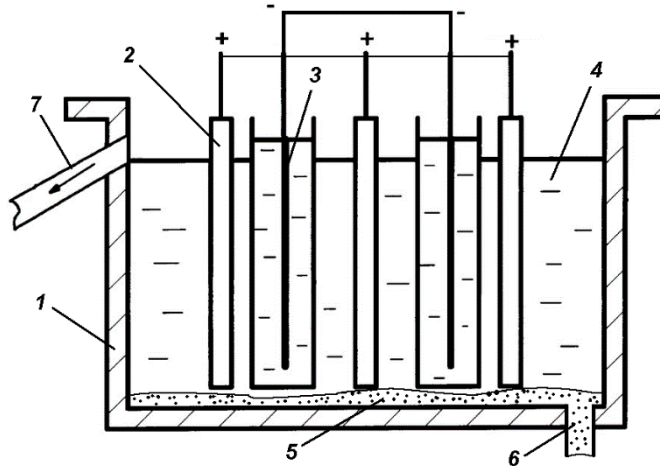
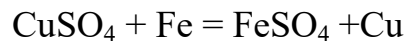


Рис. 66. Схема ванни для електролітичного рафінування міді: 1 – корпус ванни, 2 – мідний анод, що розчиняється, 3 – мідний катод, 4 – електроліт, 5 – шлам, 6 – отвір для випуску шламу, 7 – отвір для зливу електроліту.

Останнім часом мідь добувається за допомогою підземного вилугування руди (*гідрометалургійним способом*). При цьому використовуються слабкі розчини кислот (H_2SO_4) та лугів (NH_3 або $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), які під землею вступають у реакцію з рудою і збагачуються міддю. Концентрований розчин підіймається на поверхню. 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. Вільямом Грегором (англійським мінералогом) у чорних магнітних залізистих пісках графства Корнуолл (Англія) і названо спочатку менаканітом. У 1795 р. німецький хімік Мартін Генріх Клапрот досліджуючи мінерал рутил встановив, що він є оксидом нового елементу, який названо титаном. Металічний титан було добуто лише в 1910 р. Хантером. У роки другої світової війни титан застосовували 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. Температура плавлення титану (гексагональна α -форма) 1668°C , кипіння 3287°C , густина $4,51 \text{ г/см}^3$.

Характерною властивістю рідкого титану є його здатність поглинати газу – кисень, азот, водень. Тому повністю видалити газу 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. найбільш важливими є *рутил*, *анатаз* і *брукіт* (94,2-99,5 % TiO_2). На вигляд мають алмазно-металічний блиск, прозорий, червоно-коричневий, іноді жовтуватий, синюватий, фіолетовий або чорний колір. *Ільменіт* – *ферум метатитанат* (FeTiO_3) бурого або буро-чорного кольору, найбільш поширений мінерал титану, містить 43,7-52,8 % TiO_2 . Мінерал вперше було знайдено на Уралі в Ільменських горах. Він часто зустрічається разом з магнетитом в титаномagnetитах і разом з гематитом в гематитоільменітах. *Перовськіт* – *кальцій титанат* (CaTiO_3) часто містить домішки ніобію, ітрію, марганцю, магнію, містить 38,757,8 % TiO_2 . Великі родовища перовськіту відомі на Кольському півострові. *Сфен* або *титаніт* – це кальцій титаносилікат ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) – 33,7-40,8 %. До комплексних мінералів титану належить *ліпарит* (церій ніботитанат з домішками) – 38,3-41,0 % 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 застосовується 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 не менше 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 найпотужніших. 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. *т* ільменіту і рутилу що відповідає близько 30% зафіксованих світових запасів.

Відомо декілька способів отримання титану з руд. Одна з схем яка часто застосовується наведена на рис. 67. Титанові руди піддаються збагаченню, в результаті якого одержуються 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 .

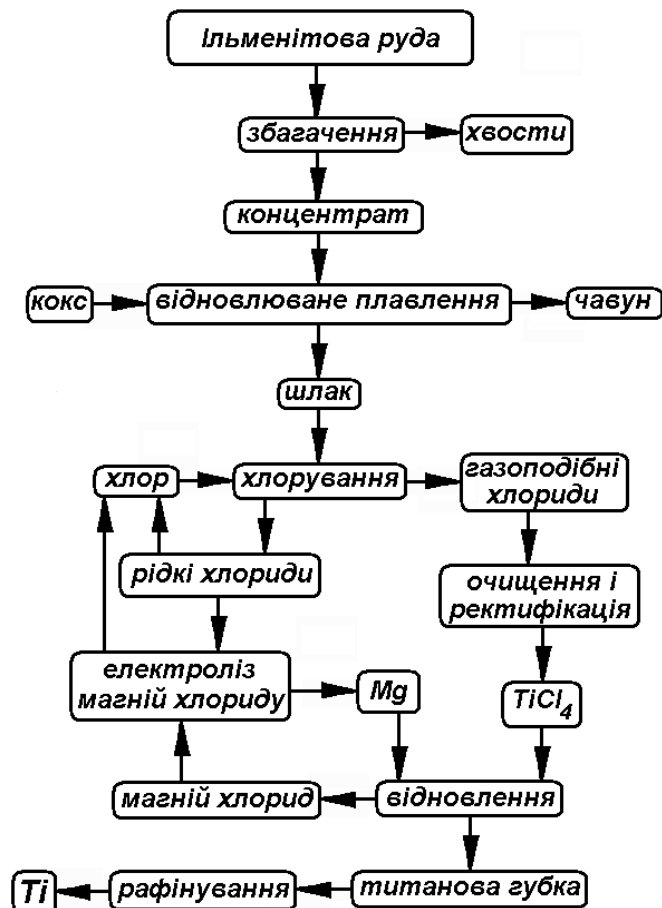
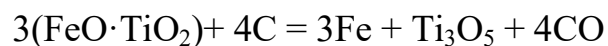


Рис. 67. Схема отримання титану з ільменітової руди

Отриманий після збагачення руди електромагнітним або гравітаційним способом концентрат піддається відновному плавленню в електродуговій печі з метою видалення ферум оксидів. Концентрат у суміші з деревним вугіллям, антрацитом або з коксом плавиться в печі при 1700°C . У результаті контакту з вуглецевими матеріалами ферум і титан оксиди відновлюються за реакцією



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 розливається 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*, використовується у металургійному виробництві.

Отриманий титановий шлак піддається хлоруванню. Використовуються три способи хлорування титанової сировини: *брикетів, в розплаві солей і киплячому шарі*. При хлоруванні брикетів титановий шлак брикетується з коксом і піддається хлоруванню у спеціальних шахтних печах електроопору – *шахтних хлораторах* (рис. 68) діаметром до 2 м і висотою до 10 м. Перед початком хлорування шахта печі розігрівається і в піч завантажуються 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 (TiCl_4) на 10-15%.

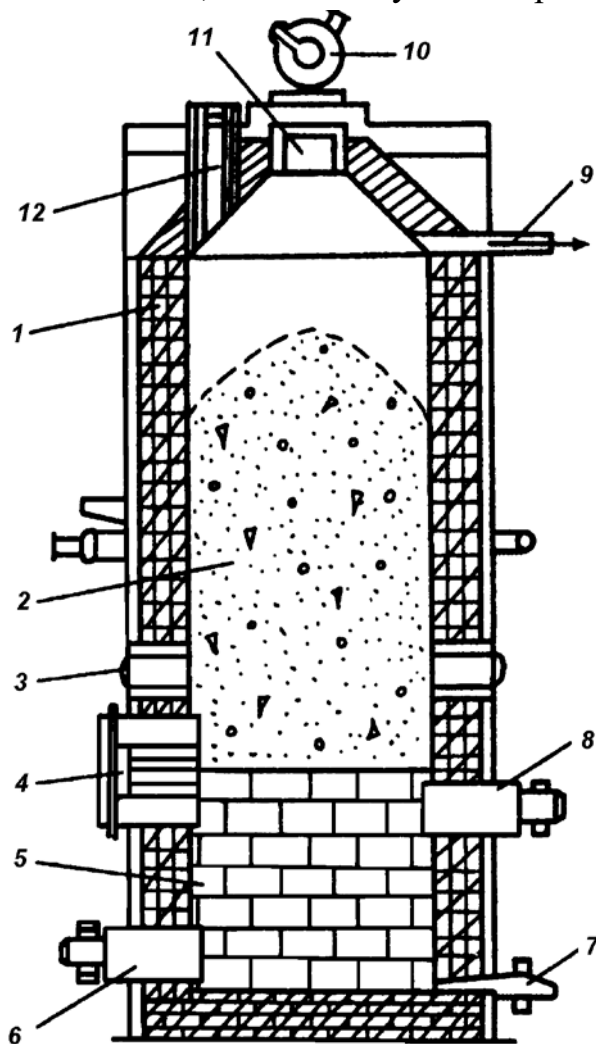


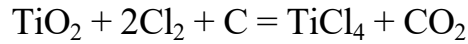
Рис. 68. Схема електропечі для хлорування титану: 1 – корпус з шамотним футеруванням, 2 – брикети шихти, 3 – графітові електроди, 4 – патрубок для подачі хлору, 5 – вугільна насадка електроопору, 6, 8 – графітові електроди, 7 – отвір для зливання хлоридів, 9 – патрубок для відводу газоподібного титан тетрахлориду, 10 – пристрій для завантаження брикетів шихти, 11 – засипний конус, 12 – патрубок для видалення паро-газової суміші.

Для виготовлення брикетів подрібненні компоненти шихти змішуються, брикетуються і прожарюються перед хлоруванням. В якості в'язучого матеріалу для утворення брикетів застосовуються сульфітно-целюлозні луги, кам'яновугільний пек, смола тощо. Для виготовлення брикетів найбільш придатні *вальцьові преси*. Щоб збільшити міцність брикетів з них видаляється

волога, леткі речовини і збільшується пористість. Брикети прожарюються при 800-850°C без доступу повітря.

У нижній частині печі для хлорування розташовується вугільна насадка, 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°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 піддається очищенню методом ректифікації у спеціальних установках. Малолеткі магній, кальцій хлориди та хлориди інших металів утворюють рідину з якої електролізом одержується магній і хлор.

Хлорування в розплаві хлоридів лужних і лужноземельних металів використовується для хлорування титанових шлаків (рис. 69). Шихта подається шнеком на поверхню розплаву, а хлор або хлор-повітряна суміш (анодні гази магнієвих електролізерів) надходить у нижню частину хлоратора через фурми. Недоліком хлорування в розплаві є втрати титану з відходами хлоридів.

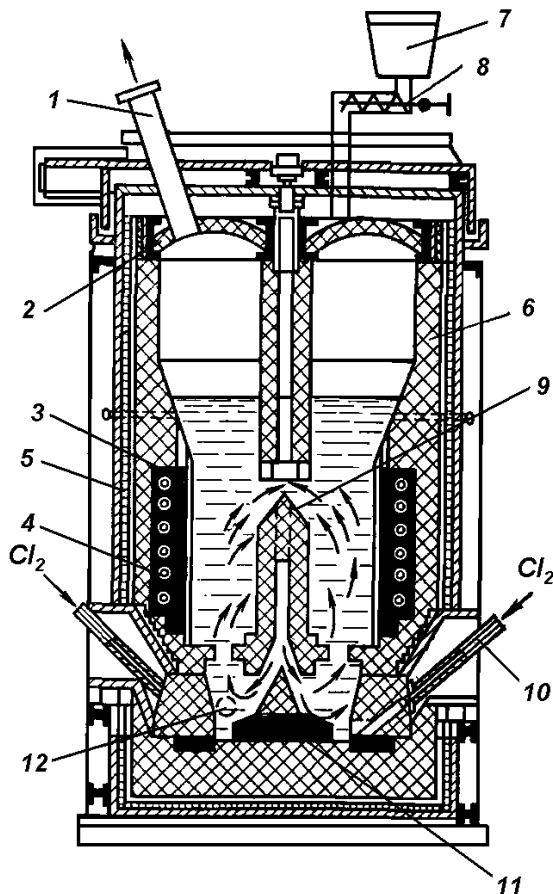
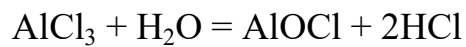


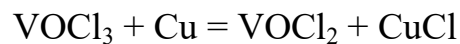
Рис. 69. Хлоратор для хлорування в розплавлених солях: 1 – газопровід, 2 – склепіння, 3 – графітовий електрод, 4 – стальні труби для відведення тепла проточною водою, 5 – кожух хлоратора, 6 – шамотне футерування, 7 – бункер з шихтою, 8 – шнековий живильник, 9 – перетинка для створення циркуляції розчину, 10 – фурма, 11 – донний графітовий електрод, 12 – нижній злив розплаву.

У хлораторах з киплячим шаром (КШ) внаслідок інтенсивної циркуляції часток здійснюється інтенсивний тепло- і масообмін, швидке вирівнювання температури по всьому об'єму шару що забезпечує високу швидкість перебігу реакцій, простоту регулювання, безперервність процесу. Крім того усувається необхідність виготовлення брикетів.

Технічний титан тетрахлорид містить домішки у вигляді тонкої механічної зависі, які перед переробкою видаляються. Від механічних домішок позбавляються фільтруванням TiCl_4 через пористі керамічні фільтри або через шар активованого вугілля. Більшість домішок титан хлориду усуваються при введенні дозованої кількості води, яка потрібна для утворення малорозчинного алюміній оксихлориду:



Ванадій оксихлорид відділити ректифікацією важко, оскільки температури кипіння його і титан тетрахлориду близькі, тому він спочатку відновлюється мідним порошком до малорозчинного ванадил хлориду:

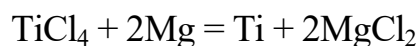


Високий ступінь очищення титан тетрахлориду від ванадію досягається при використанні в якості відновника порошку алюмінію або гідроген сульфід:



Найважливіша технологічна операція – отримання металічного титану, здійснюється: розкладанням титан тетрахлориду натрієм або магнієм; відновленням титан діоксиду і тетрахлориду кальцієм; електролізом хлористих і фтористих сполук титану.

У даний час металічний титан досить часто одержується відновленням титан тетрахлориду магнієм. TiCl_4 відновлюється у сталевих *ретортах* діаметром до 1,5 м і заввишки до 3 м (рис. 70). Реторта встановлюється в *електроніч опору*, з якої відкачується повітря і подається аргон. Піч нагрівають до 750-800°C і в реторту заливається рідкий титан тетрахлорид та магній. Титан відновлюється за реакцією



Після інтенсивного проходження реакції вимикається нагрів і підтримується температуру в межах 750-850°C шляхом регулювання швидкості подачі титан тетрахлориду, 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 випускається 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 направляється в електролізний цех для отримання металічного магнію і хлору.

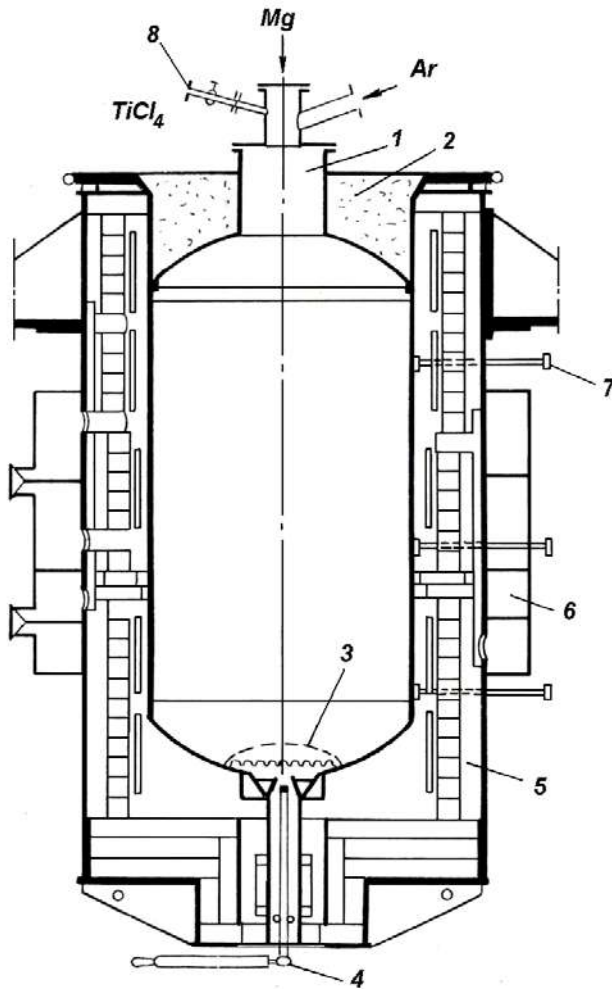


Рис. 70. Електропіч і реторта для відновлення титану з тетрахлориду: 1 – реактор; 2 – склепіння з теплоізоляцією; 3 – перфороване дно; 4 – патрубок для заливки магнію хлориду; 5 – електропіч опору; 6 – колектори для подачі охолодженого повітря; 7 – термощуп; 8 – патрубок для введення титану тетрахлориду.

Після введення розрахункової кількості $TiCl_4$ і загасання реакції включається обігрів і для завершення відновлення реторта витримується при температурі $900^{\circ}C$ ще протягом 1 години. Весь процес відновлення у заводських умовах триває 30-35 годин. Реторта витягується з печі краном і охолоджується до температури $20-40^{\circ}C$ на окремому стенді декілька годин.

Для розділення продуктів реакції, які складаються з титанової губки (50-70%), залишку магнію хлориду (15-20%), що заповнює пори губки, і надлишку магнію (30-35%), користуються різницею тиску їх парів. Тиск пари титану дуже малий, тиск пари магнію хлориду – близько $1 \cdot 10^3 Pa$, а металічного магнію – близько $10 \cdot 10^3 Pa$. Дистиляція магнію і магнію хлориду проводиться при температурі $900^{\circ}C$ і залишковому тиску близько $0,1 Pa$ протягом декількох десятків годин. Відокремлений дистиляцією магнію знову використовується в якості відновника титану. Склепіння реторти знімається і замість нього закріплюється конденсатор, який охолоджується водою. Титанова

губка вибивається з реторти пневматичними зубилами, оскільки вона часто щільно приварюється до стінок реторти.

Титанова губка подрібнюється і ретельно сортується. Найчистіша губка спрямовується на переплавлення, а низькосортна, що містить включення хлоридів, брикетується і використовується в якості розкислювача 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 застосовується натрій-, кальцій- і алюмотермічне відновлення та відновлення кальцій гідридом. Алюмотермічне відновлення з використанням теплоти реакції значно здешевлює процес.

Для отримання компактних зливок титану губка плавиться у *вакуумній дуговій печі*, щоб уникнути забруднення титану газами повітря. Матеріал тигля також може забруднити титан, тому плавлення ведеться у мідному кристалізаторі, стінки якого охолоджуються водою. Твердіючи близько холодних стінок титан не сплавляється з міддю.

Зливоч титану поміщений на піддон кристалізатору, служить одним полюсом дуги постійного струму, а електрод що витрачається виготовлений з пресованої губки титану, служить іншим полюсом, який опускається в кристалізатор зверху. Титановий електрод плавиться і тому називається тим, що витрачається.

Стабілізацію дуги в печі і перемішування рідкого металу здійснюється за допомогою *соленоїду*, що оточує плавильний простір кристалізатору. Схема вакуумної дугової печі (ВДП) для плавлення з електродами що витрачаються, показана на рис. 71. Вона має пристрій для вертикального переміщення електроду, а іноді і опускання дна піддону мідного кристалізатору.

Перед початком плавлення електрод що витрачається ретельно сушиться і з плавильного простору печі відкачується повітря до залишкового тиску що дорівнює приблизно 7 Па. Опускаючи електрод, запалюється і розтягується дуга полем соленоїда. Плавлення проводиться при густині струму 7-10 А/см² (діаметр зливка 300-500 мм). Повільно опускаючи електрод що витрачається, отримується зливоч титану більшого перетину, який приварюється до тримача електроду іншої печі, і повторюється переплавлення.

Як при першому, так і при другому плавленні з електродом що витрачається, довжина дуги витримується 20-35 мм, а напруга 30 В. Для отримання сплавів титану з алюмінієм, марганцем, ванадієм, хромом та іншими металами, легуючі компоненти додаються до губки яка надходить на виготовлення електроду для першої плавки. При другому плавленні вони

остаточно і досить рівномірно розподіляються в об'ємі зливка. Звичайна чистота титану що отримується переплавленням губки становить 99,6-99,7%. Маса отриманого зливка від 500 до 5000 кг. Зливки використовуються для вальцювання, кування або штампування.

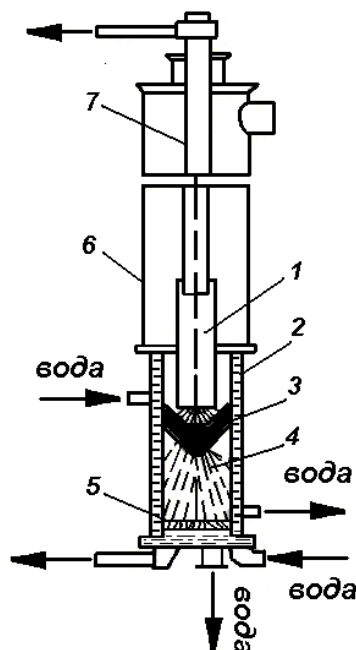
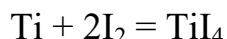


Рис 71. Схема вакуумно-дугової печі з електродом що витрачається: 1 – електрод що витрачається, 2 – кристалізатор, що охолоджується водою, 3 – злилок титану, 4 – розплавлений титан, 5 – мідний піддон, 6 – вакуумна камера, 7 – провідник струму.

Виробництво титану й магнію здійснюється на одному заводі, оскільки магній хлорид що є побічним продуктом при виробництві титану, слугує основною сировиною під час добування магнію. Водночас хлор з виробництва магнію використовується для хлорування титану.

Часто потрібен і чистіший метал ніж отриманий з титанової губки, що містить близько 99,9% титану. Для отримання чистішого металу потрібне додаткове рафінування. Чистий титан отримується у невеликих кількостях переробкою губки йодидним способом, який базується на оборотності реакції:



При температурі 100-200°C рівновага реакції зміщена вправо, а при 1300-1500°C – вліво.

Титанова губка завантажується в кільцевий простір між стінкою *реторти* і молибденовою сіткою (рис. 72). На молибденових тримачах зигзагоподібно закріплюється дріт з чистого титану діаметром 3-4 мм і завдовжки близько 10 м. Після герметизації склепіння і відкачування повітря до залишкового тиску 0,1-0,001 Па реторта поміщається в термостат з температурою 100-200°C і всередині її особливим пристроєм розбивається ампула з йодом. Пари йоду заповнюючи весь простір реторти реагують з титановою губкою, утворюючи пари титан тетрайодиду (TiI₄). Титановий дріт нагрівається до 1300-1500°C під час пропускання через нього струму. На розжареному дроті пари TiI₄ розкладаються, утворюючи кристали чистого титану і вивільняють йод, який

знову реагує з холоднішою титановою губкою. На поверхні дроту поступово нарощується чистий титан.

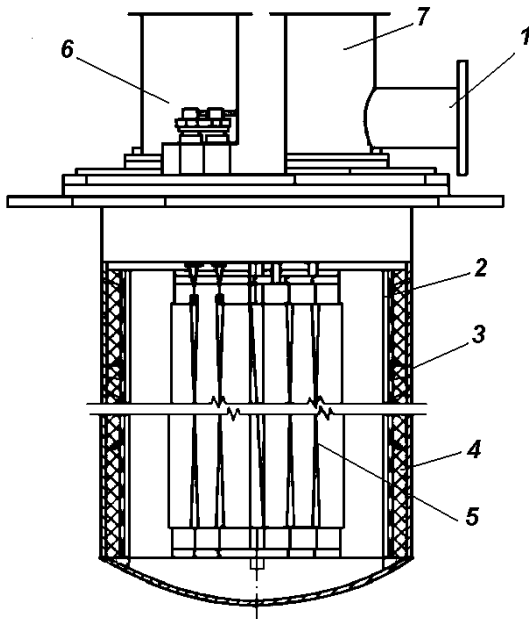


Рис. 72. Схема установки отримання титану високої чистоти: 1 – фланець для приєднання до вакуумної системи, 2 – молибденова сітка, 3 – стінка реактора, 4 – титанова губка, 5 – багатопетльовий нагрівач з чистого титану, 6 – випарник для йоду, 7 – вентиль вакуумного насоса.

Такий метод очищення металів називається *методом транспортних реакцій*. Компактний пластичний титан добувається з титанової губки або порошку вакуумною дуговою плавкою та способами порошкової металургії.

§ 10.4. Отримання титан діоксиду

Термін «титанова руда» охоплює широкий спектр природних або промислових ресурсів титану, які можна використовувати як сировину для отримання пігменту TiO_2 і виробництва металевого титану. Важливі промислові титанові руди в основному зустрічаються в природі у вигляді ільменіту ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ або TiFeO_3), що містить 40-65% TiO_2 . Решта переважно ферум (II) та ферум (III) оксиди з деякою кількістю інших оксидів, домішок хрому, мангану, ванадію, магнію, алюмінію, кальцію, силіцію тощо.

Ільменіт може значно відрізнятися за складом, оскільки він може бути присутнім у своїй первинній стехіометричній формі (FeTiO_3) або у вигляді вивітреного ільменіту і суміші обох типів. Вивітрений ільменіт є результатом окиснення та часткового розчинення ґрунтовими водами феруму, що поступово перетворює первинні ільменіти на інші фази, такі як псевдурит ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$). Магматичні родовища ільменіту містять 35-40 TiO_2 , тоді як розсипні родовища мають ільменіт з більш високим вмістом TiO_2 . До таких руд відноситься змінений ільменіт (60-75% TiO_2), лейкоксен ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$, з вмістом 76-90% TiO_2) і рутит (93-96% TiO_2). Ільменітовий пісок з 50-60% TiO_2 , 15-25% FeO і 15-25% Fe_2O_3 є типовою сировиною для виробництва TiO_2 .

Найбільші родовища ільменіту знаходяться на південному Уралі, в Норвегії, Швеції, Фінляндії, ПАР, Канаді. Сировинний потенціал України оцінюється в 900 млн. т. ільменіту та рутилу, що відповідає 42% зафіксованих світових запасів. У Житомирській області це родовища Іршанськ, Лемнен, Злобиц, Межирічне, Валки-Гацьків. Апатит-ільменітові родовища розташовані на території Іршанського титанорудного району. Поблизу міста Вільногірськ (Дніпровська область) розробляються розсипні родовища ільменіт-рутил-цирконової руди (Малишев, Самоткан).

Пігментний титан діоксид існує у двох формах – анатазна і рутильна. Рутильний пігмент може виготовлятися будь-яким способом, в той час як анатазний пігмент виготовляється тільки сульфатним способом.

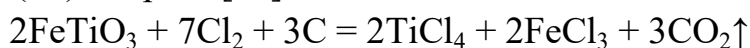
Порівняно з сульфатним хлорний спосіб є більш екологічно чистим і досконалим завдяки можливості здійснювати процес в безперервному режимі, що передбачає повну автоматизацію виробництва. Однак хлорний спосіб в зв'язку з використанням хлору і високих температур вимагає застосування корозійностійкого устаткування. Найчастіше вихідним матеріалом для одержання титан діоксиду сульфатним методом служить ільменіт.

Титан діоксид має $T_{пл} = 1855^{\circ} \text{C}$, $T_{кип} = 2500-3000^{\circ} \text{C}$, густину $3,9-4,25 \text{ г/см}^3$ в залежності від модифікації, практично нерозчинний в лугах і кислотах, за винятком HF. В концентрованій сульфатній кислоті розчиняється лише при тривалому нагріванні.

Способи переробки ільменітової руди

Хлоридний спосіб переробки ільменітової руди є одним із найдавніших промислових способів, який було розроблено ще в 1950 році компанією Дюпон (США). Суть методу полягає в тому, що сировина піддається хлоруванню або взаємодії з розчином HCl за умов зниженого тиску.

З метою одержання TiO_2 хлоридним способом підготовлена руда обробляється газоподібним хлором за низького тиску. В процесі одержується титан (IV) хлорид: [13].



Наступний етап добування TiO_2 з титан (IV) хлориду проводяться одним із запропонованих способів:

- спалювання TiCl_4 в кисні (термообробка) – проходить за температур $1300-1800^{\circ}\text{C}$ відповідно до рівняння: $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2\uparrow$
- гідроліз водних розчинів TiCl_4 за кімнатної температури або незначного нагріву суміші з подальшою обробкою осаду до TiO_2 ;
- високотемпературний ($900-1000^{\circ}\text{C}$) профазний гідроліз TiCl_4 .

Оскільки одержаний хлор за першим способом можна використовувати у виробництві TiCl_4 повторно, метод спалювання в кисні є найбільш економічно

вигідним. Проте через використання хлору та високих температур постає необхідність застосовувати дороге корозостійке обладнання. Найбільшого поширення даний метод набув в країнах Азії та Африки.

Під час спалювання необхідно підтримувати температуру на постійному рівні, щоб отримувати частинки однакового розміру, а також регулювати проміжок часу, протягом якого утворені частинки піддаються термічному нагріванню. Саме умови горіння визначають структурну модифікацію одержуваного діоксиду титану. Часто цей спосіб використовується для отримання продукту, в якому міститься 0,5-0,6% адсорбованого хлору, тому непридатного для виробництва лакофарбових матеріалів. Через що процес відбувається на пальниках особливої конструкції, які забезпечують підтримання температури реакції в заданих межах і утримання продуктів згоряння протягом певного часу. Десорбція хлору з пігменту здійснюється шляхом його прожарювання при температурі 300-900°C, при цьому вміст домішок хлору знижується до 0,1% (рис. 73). Такий продукт придатний для виготовлення фарб і емалей, але потребує додаткової обробки поверхні силіцієвими і алюмінієвими сполуками. Для отримання монодисперсного продукту наявність TiO_2 в зоні високих температур не повинно перевищувати 0,01-5 с. Змішування вихідних реагентів при 400°C призводить до утворення анатазу з розміром частинок 0,5-1 мкм. Попереднє нагрівання їх до 1000°C при згорянні дає продукт, що містить до 60% рутилу.

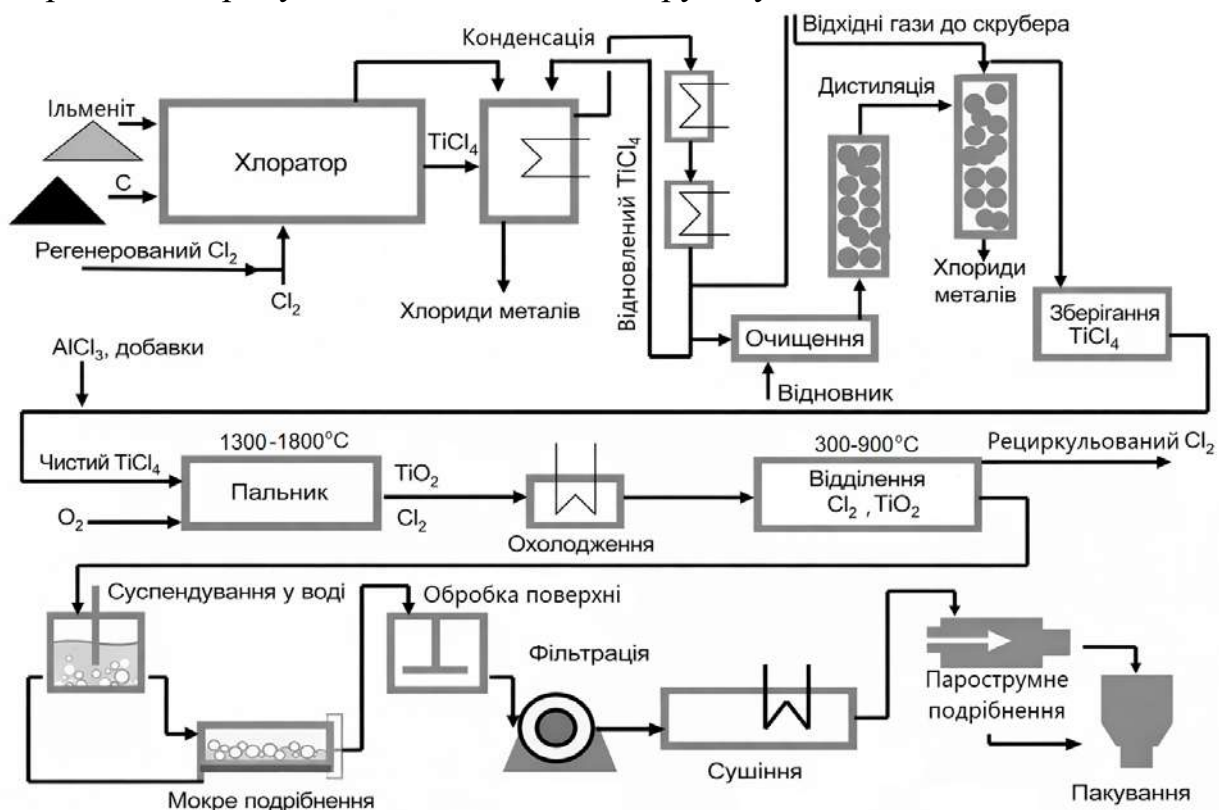


Рис. 73. Технологічна схема синтезу TiO_2 з ільменіту дією хлором.

Згоряння титан тетрахлориду з домішкою чотири силіцій хлориду (0,5-4%) призводить до зменшення розміру частинок TiO_2 . Додавання AlCl_3 (1-5%) під час згорання TiCl_4 прискорює перехід анатазу в рутил.

Процес прямого вилуговування концентрованою HCl розроблений для розчинення 80% титану та феруму в ільменітовій руді. Процес включає вилуговування руди або концентрату у вигляді порошку розчином 25% розчином хлоридної кислоти при температурі $70-90^\circ\text{C}$ та швидкості перемішування $100-500 \text{ хв}^{-1}$. Розмір частинок ільменіту повинен становити 20-74 мкм:



Механічна активація дозволяє збільшити ступінь кислотного вилуговування при взаємодії з 20% розчином HCl за температури 105°C .

Переробка низькоякісного ільменіту методом кислотного вилуговування може відбуватись через стадію одержання розчину титан оксохлориду TiOCl_2 . З даного розчину шляхом гідролізу можна одержати рутил, анатаз або їх суміш. При гідролізі розчину титан оксохлориду протягом 6 годин за температури 100°C та атмосферного тиску отримується досить стійка суспензія нанорозмірного анатазу. Також за умов гідротермального гідролізу за температур 100°C і 120°C одержано титан діоксид у формі рутилу.

Катіони феруму (III) відновлюються до катіонів феруму (II) за допомогою SO_2 або залізної стружки, а утворений FeCl_2 кристалізується та відокремлюється.

Титан оксохлориду в розчині гідролізується, осаджується, додатково очищується і прожарюється до отримання пігменту TiO_2 (щонайменше 99,5%):

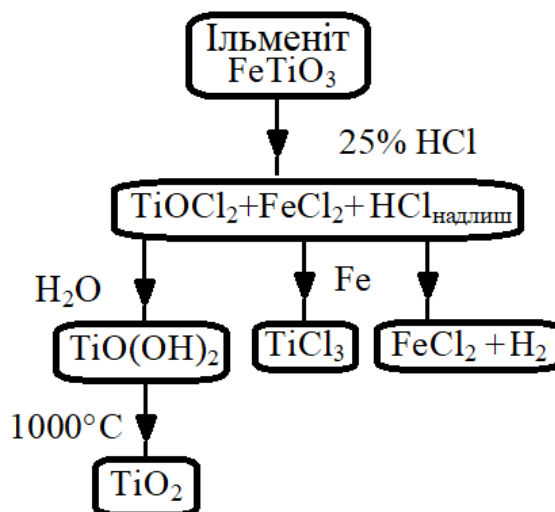
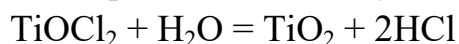


Рис. 74. Технологічна схема синтезу TiO_2 з ільменіту вилуговуванням концентрованою хлоридною кислотою.

Сульфатнокислотний спосіб обробки ільменіту

Метод сульфатнокислого вилуговування як спосіб переробки титанових руд був впроваджений в хімічну промисловість в 1931 році. В країнах пострадянського простору даний метод залишається основним при добуванні пігментного титан діоксиду. Титанвмісні руди, переважно ільменіт, за різних термодинамічних умов (температури, тиску) обробляється розчином сульфатної кислоти різної концентрації. Основним продуктом реакції є плав, який складається в основному з TiO_2 , але містить домішки оксидних форм феруму, який видаляється шляхом подальшого кислотного вилуговування слабким розчином сульфатної кислоти. Основними перевагами даного методу є:

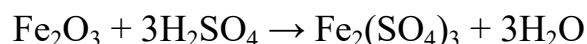
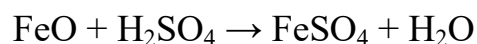
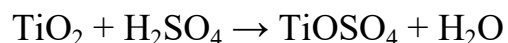
- низька собі вартість одержаного TiO_2 ;
- дозволяє обробляти різноманітну титановмісну сировину;
- незначна кількість стадій обробки сировини.

Основними недоліками є:

- невисока чистота одержаного пігменту внаслідок неможливості повного видалення забарвлюючих (хромофорних) домішок;
- велика кількість шкідливих для навколишнього середовища рідких домішок.

Попередня механічна активація руди значно прискорює швидкість розчинення титанвмісних мінералів. Перед початком проводиться «мокрый» (гідрометалургійний) спосіб механічної активації, при якому руда подрібнюється в розчині сульфатної кислоти. Ільменітовий концентрат разом зі сталевими кулями (1:10) засипається у млин куди додається розчин кислоти та вода. Порошок ільменіту обробляється 8 годин сульфатною кислотою за температури 120°C . Розмелений шлам відфільтровується та сушиться. Механохімічна активація майже у два рази покращила ефективність сульфатнокислого вилуговування.

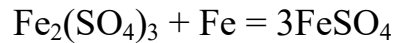
Важливим фактором впливу при сульфатнокислотному вилуговуванні є концентрація самої кислоти. Під час вилуговування титанвмісна сировина взаємодіє із 98% сульфатною кислотою при 250°C . Результатом взаємодії є утворення розчинних сполук:



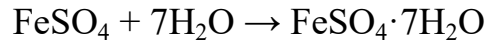
При цьому ступінь розкладання концентрату становить 96-97%.

Суміш титан, ферум (II) і (III) сульфатів охолоджується і розбавляється водою.

Катіони Fe^{3+} відновлюються до Fe^{2+} в розчині титаніл сульфату під час додавання залізного брухту:



Отриманий розчин відстоюється і подається на фільтрацію. У відфільтрованому розчині залізний купорос ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) при охолодженні кристалізується і відділяється від маточного розчину на центрифугах:



Залізний купорос прожарюється до одноводного кристалогідрату:



Узагальнена схема сульфатнокислого вилугування ільменіту представлена на рисунку 75.

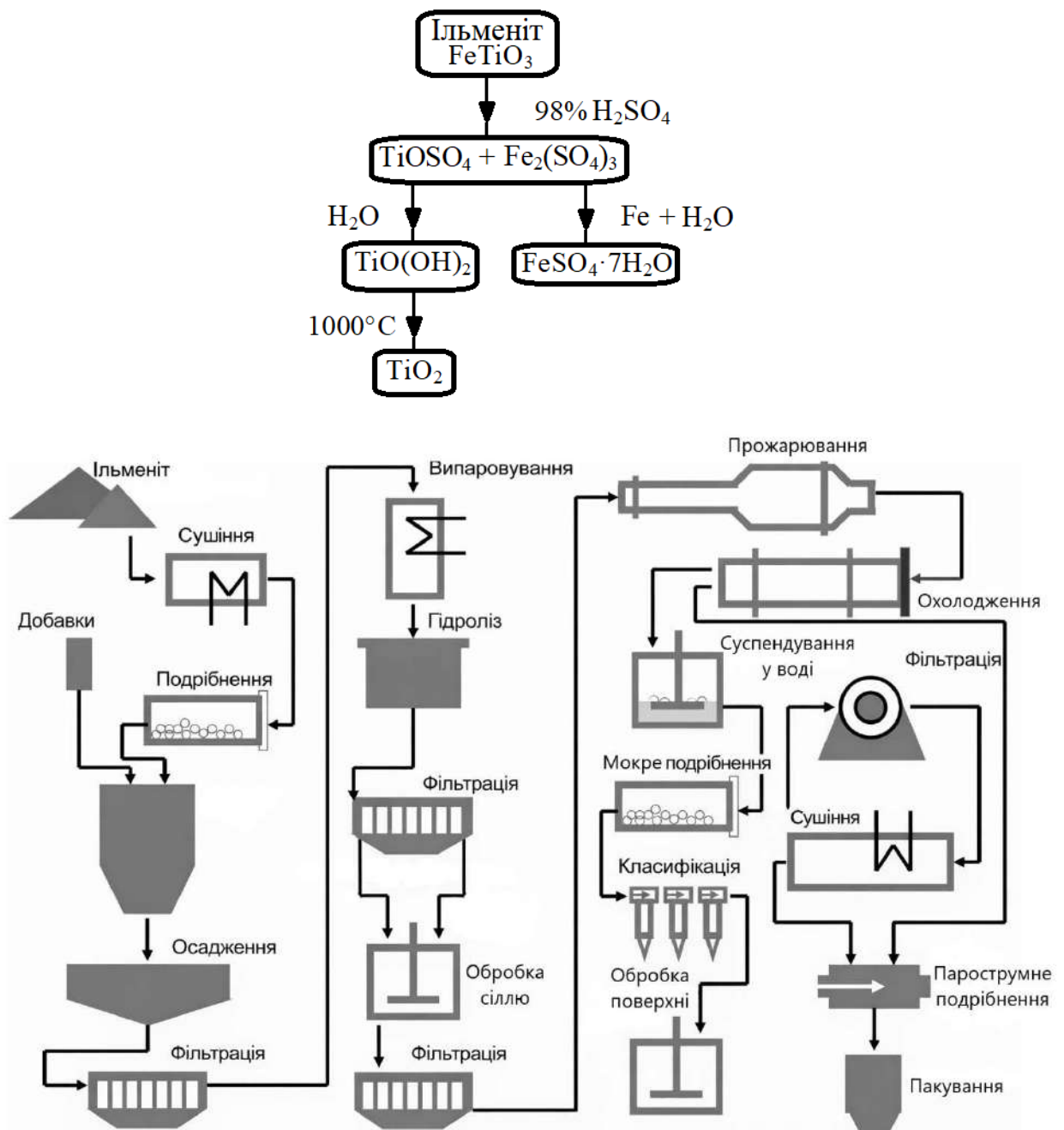


Рис. 75. Схема синтезу TiO_2 з ільменіту сульфатнокислотним методом.

Виділення титану з розчинів сульфатної кислоти включає додавання NaCl або інших хлоридів до розчину та екстрагування феруму у вигляді хлоридного комплексу одним або кількома органічними екстрагентами з групою оксигеновмісних органічних розчинників і алкіл амінів.

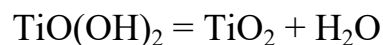
Розчин титанілсульфату випарюється до відповідної концентрації і відправляється на гідроліз.

Гідроліз розчину титаніл сульфату проводиться методом ін'єкції зародка, який утворюється осадженням $\text{Ti}(\text{OH})_4$ з розчинів титаніл сульфату натрій гідроксидом. У процесі гідролізу утворюються аморфні пластівці титанатної кислоти (H_2TiO_3 або $\text{TiO}(\text{OH})_2$), які мають високу адсорбційну здатність, особливо по відношенню до катіонів Fe^{3+} , саме тому попередньо відбувається їх відновлення до Fe^{2+} :



При цьому утворюється велика кількість розбавленої 20-22% сульфатної кислоти, забрудненої залізним купоросом, 1-2% титаніл сульфатом та іншими сульфатами. Ця кислота також є відходом. Змінюючи умови гідролізу (концентрацію, тривалість стадій, число ядер, кислотність і т. д.) можна добитися виходу частинок гідролізату з потрібними властивостями, в залежності від наступного застосування. Під час гідролізу в осад випадає до 95-96% титану.

Вихід кінцевого рутилового продукту становить $98,5 \pm 0,5\%$ TiO_2 . Отриманий осад кислоти фільтрується та відбілюється від хромофорних домішок шляхом відновлення хромофорів до їх розчинних форм. Після додавання необхідних компонентів (таких як TiCl_4 , суміші K_2SO_4 , ZnO та H_3PO_4 для контролю росту кристалів рутилу фракцією $0,27 \pm 0,03$ мкм) отримана паста кальцинується в барабанній обертій печі довжиною 40-60 м при 800-1000°C. Під час прожарювання при 200-300°C видаляється вода, при 500-800°C – SO_3 і при 850-1000°C утворюється нейтральний (pH = 7) TiO_2 .



Прожарений продукт подрібнюється, висушується і передається на мікроподрібнення, після чого упаковується і відправляється на склад.

Орієнтовна витрата основних матеріалів на виробництво 1 т титан діоксиду з ільменітових концентратів таким способом становить: ільменітовий концентрат, що містить 42% TiO_2 – 3,1 т, 98% сульфатна кислота – 4-4,5 т, залізна стружка – 0,24 т.

Фторидний спосіб переробки титанових руд

Ще одним важливим способом переробки титанових руд є фторидний метод, який в залежності від середовища обробки та температурного режиму

поділяється на термічний та гідрометалургійний. Термічний метод обробки фторуючими агентами полягає в тому, що вихідна титанвмісна сировина змішується, наприклад з амоній фторидом, та піддається довготривалій температурній обробці. В основі гідрометалургійного методу лежить обробка фторуючим агентом, наприклад HF, NH_4F тощо у водному середовищі сировини за відносно низьких температур. Даний метод є більш перспективним завдяки малій кількості відходів переробки та можливості відновлення та повторного використання фторуючих агентів.

Фторидний метод переробки набув широкого розповсюдження при переробці ільменітової руди, оскільки дозволяє проводити розділення суміші титан, ферум та амоній фторидів безпосередньо в процесі фторидного вилуговування за низьких температур.

Близько 81% ільменіту протягом 5 годин розчиняється у 6,4 моль/л водного розчину HF при кип'ятінні, але при цьому вдається відділити лише 26% Fe. Процес переведення Феруму руди в розчинний стан лінійно залежить від концентрації. На вилуговування титану концентрація фторидної кислоти вище 6 моль/л не впливає зовсім. Максимальний ступінь вилучення титану досягає 82% при масовому співвідношенні $\text{FeTiO}_3 : \text{HF}$ 1:20.

На відміну від сульфатнокислого вилуговування, фторидний метод переробки титанової руди менш поширений оскільки має ряд недоліків:

- багатостадійність процесу переробки руди;
- високі витрати реагента-вилуговувача;
- висока токсичність фторидних сполук.

Лужний спосіб переробки титанвмісних мінералів

Конкурентоспроможною альтернативою використання кислотних методів переробки руди є процес лужного вилучення титану із природніх сполук. Суть методу полягає в одностадійному сплавленні порошку титанової руди з натрій чи калій гідроксидом або взаємодію руди з насиченими розчинами лугів за певних температурних умов. Хоча лужне вилуговування титану ще не набуло широкого розповсюдження, проте він має ряд переваг в порівнянні з іншими методами, таких як:

- висока швидкість процесу переведення титану в розчинну форму;
- володіє меншою токсичністю;
- не потребує дорогого корозіостійкого обладнання;
- високий ступінь переробки сировини.

Для процесу лужного вилуговування титану використано ільменітовий концентрат, що містить близько 42-44% TiO_2 . Вилучення титану з руди

проводиться у 85% розчині калій гідроксиду протягом 3 годин за температури 220°C та атмосферного тиску в присутності кисню повітря.

Процес лужного вилуговування ільменіту в концентрованому розчині КОН збільшується зі збільшенням швидкості перемішування до 100 хв⁻¹. Хімізм процесу вилуговування представлено схемою:

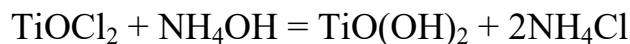


Максимальне вилучення титану спостерігається за масового співвідношення лугу до ільменіту 7 : 1 при температурі 260°C.

Гідроліз калій титанату відбувається в 30% розчині хлоридної кислоти (до рН = 2,0) при 25°C протягом 60 хвилин:



До одержаного фільтрату додається 25% розчин амоніаку:



Отриманий осад $\text{TiO}(\text{OH})_2$ прожарюється при 400-500°C для утворення кристалізованого анатазу TiO_2 . Приблизно 95-98% Ti у титановому шлаку можна вилучити створивши оптимальні умови. Вміст TiO_2 у продукті досягає 99,3%.

Основні етапи синтезу TiO_2 з ільменіту шляхом обробки в лужних розчинах наведено на рис. 76.

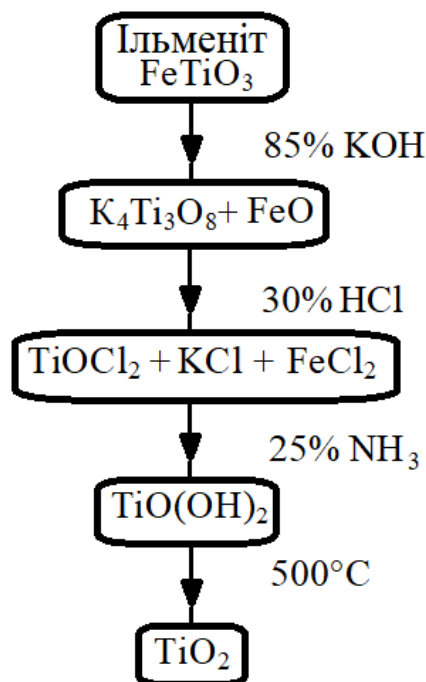


Рис. 76. Технологічна схема синтезу TiO_2 з ільменіту, обробленого КОН.

Застосування титану і його сполук. Сьогодні титанові сплави широко застосовуються 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 систем 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 тощо. На титан і його сплави не налипають черепашки, що зменшує опір судна при його русі.

Титан і його сплави застосовуються 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 найбільш широко застосовується титан діоксид. У 1908 р. у США і Норвегії почалося виготовлення титанового білила з TiO_2 . Такими білилами можна пофарбувати в кілька разів більшу поверхню ніж тою же кількістю свинцевого чи цинкового білила. Крім того у титанового білила більша відбивна здатність, воно не отрутне і не темніє під дією гідроген сульфіді. 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 вводиться у гумові суміші.

Серед нових матеріалів, яким наука приписує велике майбутнє розглядаються сполуки титану з алюмінієм, нікелем і карбоном. Інтерметаліди Ti_3Al , TiAl , TiAl_3 пропонується використовувати при робочих температурах до 700°C . Титан карбіди мають дуже високу твердість і зносостійкість, що дозволяє використовувати їх замість алмазних насадок ріжучого інструменту.

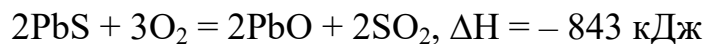
§ 10.5. Виробництво свинцю

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°C , густину $11,3 \text{ г/см}^3$, помітно випаровується при $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$, 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. 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, в яких міститься від 40 до 75% свинцю, і цинкові концентрати.

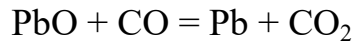
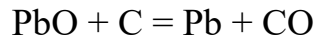
В металургії свинець добувається пірометалургійним способом. Типовим пірометалургійним способом добування свинцю є *відновлювальна плавка у шахтних печах*. Сировиною для відновлення є окиснені природні або випалені сульфідні концентрати, які попередньо піддаються агломерації. Процес складається з двох стадій: випалювання PbS до PbO і відновлення PbO до металічного свинцю. Випалювання здійснюється у механічних печах або агломераційних машинах, застосовуючи повітряне дуття:



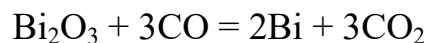
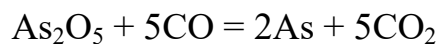
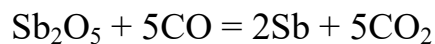
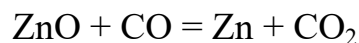
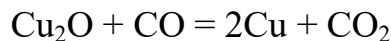
Реакція може відбуватись при температурі близько 380°C , але здійснюється при 700°C , щоб запобігти утворенню плюмбум сульфату і прискорити процес випалювання. Для того щоб утворилась пориста маса пеку, яка буде придатна для подальшої переробки у шахтних печах, у шихту вводиться вапняк, вапно або кварц, залежно від складу пустої породи руди. Якщо руда містить мідь, то випалювання ведеться таким чином, щоб сірки було досить для утворення штейну при плавлі 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 . SO_2 що утворюється при випалюванні, після очистки від пилу використовується для виробництва сульфатної кислоти.

Друга стадія процесу добування свинцю – відновлення, проводиться 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 (*шпейза* – суміш арсенідів і стибідів 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 здійснюється 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 чорновий 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 стибію – 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 містять 50-80% CO використовуються як паливо.

Для добування свинцю з багатих сульфідних концентратів плюмбуму застосовується *метод горнової плавки*, яка ґрунтується на реакціях між плюмбум 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 добуваються 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 промислового 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 застосовується два способи: пірометалургійний і електролітичний. Більш поширений є пірометалургійний спосіб. Видалення міді із свинцю здійснюється 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 знімаються сітчастими ложками (*шумівками*). Разом з міддю збирається частина свинцю і благородних металів. Вміст міді знижується до 0,1%. Для більш повного видалення міді (до тисячних часток відсотку) у розплав додається сірка. 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 нагрівається до температури плавлення свинцю, внаслідок чого рідкий свинець відділяється від сполук міді, які при цій температурі залишаються твердими. Сполуки міді з домішками свинцю знову повертаються у вихідну сировину для виплавляння штейну, веркблею і шлаку.

Після видалення міді із свинцевого сплаву видаляється олово, миш'як і сурма (стибій) окисненням або обробкою розплавленого свинцю NaNO_3 , NaOH і NaCl . Окислювальний процес здійснюється при 800-900°C у відбивних печах використовуючи кисень повітря, що міститься у пічних газах, а також кисень плумбум (II) оксиду, який утворюється у розплаві. Оксиди частково випаровуються, а частково утворюють різні сполуки з глетом і свинцем, які спливають на поверхню розплавленого металу. Ці сполуки збираються, і з них потім вилучається олово, миш'як і сурма. 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 застосовується натрієва селітра. Процес відбувається при 400-420°C. Щоб знизити температуру плавлення лужного

плаву і полегшити наступне вилучення металів, до сплаву вводиться NaCl. Плав переробляється 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 видаляються 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 застосовується.

Нині у металургії загальноприйнятим способом вилучення срібла є *спосіб Паркеса*. В розплавлений свинець добавляється 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 розплавляється і при температурі близько 500°C додається у розплав цинк у вигляді ошурок, а також оборотна цинкова піну і перемішується протягом 20-30 хв. Ванна охолоджується до 350°C і знімається застигла піну шумівкою вручну або за допомогою пресу. З отриманої піни відганяється цинк, а залишок піддається купелюванню, щоб відділити благородні метали від свинцю і цинку. Обробка свинцю цинком залежно від умов ведеться у три стадії: спочатку знімається піна золота, потім піна срібла і піна з цинком, в якій міститься невелика кількість срібла. Піна з цинком використовується для обробки наступної порції свинцю. Весь процес триває 30-60 хв. Частина цинку що залишився в розплавленому свинці видаляється окисненням киснем повітря або водяною парою, а також хлоруванням.

Щоб очистити свинець від вісмуту розплавлений свинець обробляється 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 обробляється лугами.

Електролітичне рафінування свинцю (Спосіб Гаріса) аналогічне електролітичному рафінуванню міді. Анодом є неочищений свинець, а катодом – чистий свинець. В якості електроліту використовується розчин сульфатної кислоти та плюмбум сульфату. 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, оболонок 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 плюмбуму карбонат (PbCO_3) і сульфат (PbSO_4). Плюмбум погано видаляється з організму і з часом накопичується у кістках, печінці і нирках. Тому робота з отримання 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 від того, яким способом цей концентрат одержували. Вміст олова в ньому коливається від 40 до 70%. Концентрат подається у печі для випалу (при 600-700°C) де з нього віддаляються відносно леткі домішки арсену та сульфуру.

А велику частину заліза, стибію, вісмуту і деяких інших металів, уже після випалу виділяються 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%) використовується полуменеве або електролітичне рафінування. А потрібне напівпровідниковій промисловості олово, чистотою 99,99985% одержується переважно методом зонної плавки.

Частіше олово отримується регенерацією відходів білої жерсті. Для того щоб отримати кілограм олова потрібно 2000 старих консервних банок. Всього лише 0,5 г олова приходить на кожен банку. Проте помножені на масштаби виробництва ці 0,5 г перетворюються в десятки тонн. Частка «вторинного» олова становить приблизно третину загального виробництва. Найчастіше залізо банок обробляється 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 застосовується у хімічній і текстильній промисловості або відправляється в 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 кисню, силіцію, алюмінію, феруму і кальцію. У літосфері (за А.П. Виноградовим) вміст магнію становить 2,1 мас. %. Магній – легкий сріблясто-білий метал з густиною $1,74 \text{ г/см}^3$, температурою плавлення 650°C та температурою кипіння 1095°C . У природі магній зустрічається тільки у вигляді сполук. До найважливіших із таких мінералів відносять *магнезит* (MgCO_3) і *доломіт* ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), *карналіт* ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *кізерит* (MgSO_4), *енсоміт* ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), *каїніт* ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

У компактній формі і у значних кількостях магній був уперше отриманий у 1829 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 Антуаном Бюссі, у Франції, Англії і Сполучених Штатах працювали невеликі заводи що виробляли металевий магній. Таке виробництво існувало до кінця XIX 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 Бузеном, який також здійснив перше масове виробництво магнію. Для електролізу використовувались два вугільних електроди пилкоподібної форми що занурювались зверху в розплав зневодненого магній хлориду. Пилкоподібна 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 апаратурне оформлення електролітичного виробництва магнію принципово мало чим відрізняється від першого магнієвого електролізера промислового типу на 300 А.

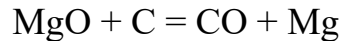
Найпоширеніший спосіб отримання магнію – *електролітичний* – складається з двох процесів: отримання магній хлориду і його електролізу. Основна сировина для отримання магнію – *карналіт* $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. З метою збагачення подрібнений карналіт обробляється гарячою водою. Хлориди MgCl_2 і KCl переходять в розчин, охолоджуючи який отримуються кристали штучного карналіту. Для видалення вологи він спочатку відпалюється у печах з киплячим шаром, а потім плавиться в електропечах. У випадку використання як сировини магнезиту і доломіту, вони спочатку відпалюються, а потім піддаються хлоруванню в присутності карбону з утворенням MgCl_2 .

Електроліз магній хлориду здійснюється 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 проводиться 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 розплавлення розряджаються на катодних пластинах, збираються у краплі і спливають на поверхню електроліту. Рідкий магній періодично, 2-3 рази на добу, видаляється вакуум-ковшом. Іони хлору розряджаються на аноді і виходять на поверхню під перегородку, звідки відкачуються насосом. На дні ванни утворюється шлак.

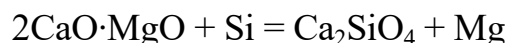
Карбтермічний спосіб базується на оборотності реакції



Спосіб запропонований у 1917 р. американським інженером хіміком Гровенором. Рівновага при температурах вище 2000°C зміщено вправо. Пароподібний магній і СО розводиться 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 *путьєра*. Отриманий таким чином метал характеризується високою чистотою (99,97%). Електролітичний процес безперервний на всіх стадіях, тоді як карбтермічний періодичний.

У 1925 р. П.Ф. Антипін і А.А. Моїсєєв запропонував відновити MgO елементарним кремнієм при високих температурах у вакуумі.

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 випалений доломіт, а відновником – феросиліцій із вмістом не менше 75% Si. Суміш цих речовин розжарюються під вакуумом за температури вище 200°C:



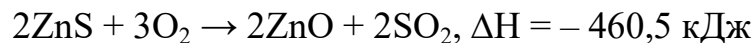
Єдиним летким продуктом є пари магнію. Отриманий чорновий магній містить до 2-5% різних домішок. Тому він піддається рафінуванню – переплавленню з флюсами що містять магній, барій, калій, натрій хлориди. Переплавлення здійснюється в електропечах при температурі 720°C протягом 0,5-1 год. Перемішування розплаву сприяє розчиненню домішок у флюсі в результаті чого домішки спливають і переходять в шлак. Піч охолоджується до 670°C і отриманий магній розливається у виливниці та формуються магнієві чушки. Чистота рафінованого магнію досягає 99,9 %. Глибше очищення магнію можна здійснити сублімацією у вакуумі.

§ 10.8. Отримання цинку

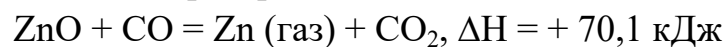
Початок виробництва цинку відноситься до XV ст. в Європі в м. Гарц. Близько половини цинку витрачається на покриття виробів із заліза від корозії. Інша частина використовується на виготовлення сплавів з алюмінієм і міддю. Температура плавлення цинку $419,9^{\circ}\text{C}$, кипіння 907°C , а густина $7,1\text{ г/см}^3$. Цинкові мінерали, з яких добувають цинк, численні: *сфалерит* або цинкова обманка (ZnS), *смітсоніт* (ZnCO_3) і *каламін* ($\text{Zn}(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). 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 застосовується два способи: пірометалургійний (*дистиляційний*) і гідрометалургійний. Перший з них був освоєний значно раніше другого. Близько половини усього цинку одержується саме дистиляційним способом.

Дистиляція виконується у горизонтальних і вертикальних *ретортах*. У горизонтальних ретортах цинковий концентрат відпалюється при $650\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ для перетворення сульфідів в оксиди:



Щоб отримати повністю випалений цинк оксид, використовується двоступеневе випалювання при температурах вище 750°C . Суміш відпаленого цинкового концентрату з дрібним антрацитом або дрібним коксом завантажується у *реторти* з шамоту (рис. 77) горизонтально встановлені у печі та нагріті до $1200\text{-}1400^{\circ}\text{C}$. У реторті цинк відновлюється:



До основи реторти приєднується *конденсатор* з вогнетривкої глини. В ньому утворюється рідкий цинк, який по мірі накопичення відбирається. Однак у конденсаторі не всі пари цинку встигають сконденсуватися і частина їх надходить в залізний *алонж*, надітий на основу конденсатора. В 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 прибирається, а з реторти вивантажується

залишок від дистиляції що спікся (*раймування*). У раймуванні міститься 6-12% Zn для добування якого потрібна переробка іншим способом.

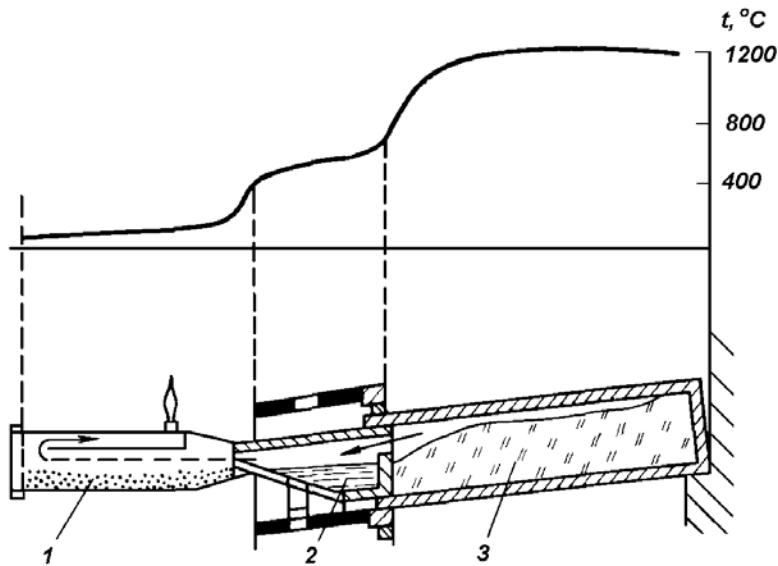


Рис. 77. Установка для дистиляції цинку в горизонтальній реторті:

- 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 заводі необхідно мати декілька тисяч реторт. Обслуговуються реторти вручну, а спроби механізувати цю роботу не вдалися.

Електротермічним способом цинк одержується безперервним способом у високих шахтних печах (12-14 м) виготовлених з високосортної вогнетривкої цегли. Шихта складається із пеку, відпаленого 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 вивантажується 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 дистиляція в електропечах проводиться при повному розплавленні шихти. Відпалений концентрат плавиться 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 відновлюється 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 $3300 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ на 1 т цинку замість $2550\text{-}2900 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ за першим способом. Переваги дистиляції з розплавленням шихти полягають у менших вимогах до якості сировини і більший комплексності її використання. Для отримання цинку без домішок кадмію використовується повторна дистиляція в ректифікаційній колоні при температурі 800°C , при чому утворюється майже чистий цинк 99,96%.

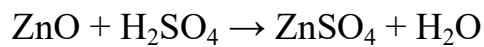
У Англії на заводі в Ейвонмуті були знайдені умови плавлення що дозволяють отримати цинк у вигляді металу. Шихта і кокс перед завантаженням у піч підігріваються до 800°C , а повітря – до 600°C . Плавлення проводиться з підвищеною витратою коксу. В результаті цього в газу переходить до 90% цинку який не окиснюється. Температура колошникових газів підтримується на рівні 1000°C за рахунок спалювання частини оборотного конденсаторного газу. Гарячі газу що містять 8-10% CO_2 і 5-6% парів цинку надходять у великі конденсатори, де різко охолоджуються. Щоб попередити конденсацію цинку у вигляді пилу, в конденсаторах інтенсивно розбризкується рідкий свинець встановленими мішалками які обертаються. Конденсуючись на дрібних краплях свинцю цинк утворює з ним сплав (2,26% Zn), який безперервно перекачується 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 повертається у конденсатори, а верхній відправляється на рафінування.

Для отримання 1 т цинку потрібно розбризкувати близько 400 т свинцю. При нормальному режимі роботи до 90% цинку отримується з газів у вигляді рідкого металу, а інші 10% у вигляді порошку і оксидів, які повертаються в шихту. У шлаках шахтної плавки міститься 0,5% Pb і до 5% Zn.

Рафінування чорного цинку. У цинку який отримано дистиляцією зазвичай 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 $430\text{-}450^\circ\text{C}$. Після відстоювання протягом 24-36 годин рідкий чорновий цинк ділиться на три шари: нижній містить до 96% Pb, середній складається з твердих кристалів FeZn_7 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.

Ліквация проводиться у відбивних печах вмістом до 150 т. На поверхні ванни від окиснення цинку пічними газами утворюються порошкоподібні оксиди що повертаються на дистиляцію. Чорновий цинк періодично завантажується у ванну і зливається з неї верхній відстій. Відходи ванни що накопичуються в нижніх шарах періодично видаляються. Свинцевий сплав придатний для рафінування свинцю від благородних металів, а продукт що містить залізо повертається на дистиляцію. Кадмій цим способом не відділяється, а залишається у цинку і втрачається.

Для *гідрометалургійної переробки* цинкові концентрати теж відпалюються, а потім вилуговуються розбавленою сульфатною кислотою, при чому цинк переходить у розчин:



Вилуговування здійснюється 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 очищається від домішок і піддається електролізу. При цьому на катодах осідає чистий цинк, а на анодах виділяється кисень. В розчині накопичується сульфатна кислота яка знову придатна для вилуговування відпаленого концентрату. Кількість H_2SO_4 що виділяється при електролізі повинна відповідати витраті її на вилуговування недопалку. Цей баланс регулюється умовами відпалу, залишаючи частину сульфату у вигляді ZnSO_4 у недопалку, що не вимагає витрат кислоти при вилуговуванні і під час електролізу. Електроліз проводиться при густині струму 350-450 А/м², напрузі 3,5 В і температурі 30-50°C, а кислотність відпрацьованого електроліту відповідає 10-12% сульфатній кислоті. 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 вихід за струмом становить 91-94%. Електроліт містить 120-150 г/л цинку та 50-100 г/л сульфатної кислоти. Для утворення компактного металу в розчин добавляється столярний клей або желатин (100-1000 г на 1 т цинку). Знімається цинк кожні 24 години вручну не припиняючи електролізу.

Гідрометалургійним способом отримується 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 використовується розплав глинозему в кріоліті, а не чистий глинозем?
2. Чому під час випалювання штейну отримується мідь, а не купрум оксид? Які реакції це підтверджують?
3. Більшість процесів при виробництві титану ведуть в атмосфері аргону. В чому причини такої технології?
4. На яких фізичних властивостях базується очистка свинцю від домішок?
5. Яка особлива будова електродів при отриманні магнію? З чим пов'язана така конструкція?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Під час виробництва міді білий штейн з руди виплавляється:
 - а) у тунельних печах;
 - б) у ватержакетних печах;
 - в) у поличних печах;
 - г) у горизонтальних конверторах;
 - д) у грушевих конверторах.
2. З поліметалічних руд добуваються:
 - а) цинк та свинець;
 - б) цинк та магній;
 - в) мідь та алюміній;
 - г) марганець та свинець;
 - д) калій та натрій.
3. Під час виробництва міді чорний штейн з руди виплавляється:
 - а) у тунельних печах;
 - б) у горизонтальних печах;
 - в) у поличних печах;
 - г) у грушевих конверторах;
 - д) у ватержакетних печах.
4. Електроліз під час отримання алюмінію проводиться при:
 - а) 1000 °C;
 - б) 800 °C;
 - в) 950 °C;
 - г) 900 °C;
 - д) 1100 °C.
5. Яким способом добувається магній?
 - а) витіснення натрієм з магній хлориду;
 - б) електроліз розплаву магній хлориду;
 - в) електроліз водного розчину магній нітрату;
 - г) відновлення магній оксиду воднем;
 - д) термічний розклад магній оксиду.

6. Ільменіт має основний компонент:
- Fe_2O_3 ;
 - FeTiO_3 ;
 - FeCO_3 ;
 - Fe_3O_4 ;
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
7. Для отримання алюмінію в обертових печах в якості вихідної сировини для електролізу отримується
- сода;
 - поташ;
 - кремнезем;
 - глинозем;
 - гіпс.
8. Титан добувається з TiCl_4 відновленням:
- магнієм;
 - силіцієм;
 - оловом;
 - алюмінієм;
 - карбоном.
9. Який спосіб добування алюмінію є найбільш сучасним?
- електролітичний;
 - відновлення алюміній оксиду воднем;
 - гідролітичний;
 - металотермічний;
 - пірометалургійний.
10. При виробництві алюмінію використовується кріоліт-глиноземна суміш. Яка масова частка глинозему в цій суміші?
- 8-10%;
 - 18-22%;
 - 10-15%;
 - до 8%;
 - 15-18%.

Розв'яжіть задачі:

- 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 міді за струмом 90%?
- При добуванні алюмінію електролізом глинозему при силі струму 150000 А за добу утворюється 1050 кг Al. Розрахуйте вихід за струмом.
- Над 50 г плюмбум (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. Сучасні матеріали

11.1. Магнітні матеріали та їх класифікація

Магнітні властивості речовини зумовлені наявністю елементарних магнітних моментів атомів і іонів, які пов'язані з орбітальним та спіновим рухом електронів. Характер взаємодії цих моментів між собою та із зовнішнім магнітним полем визначає тип магнітного стану речовини.

Залежно від реакції на зовнішнє магнітне поле та характеру внутрішнього магнітного впорядкування всі речовини поділяються на п'ять основних магнітних класів:

- діамагнетики;
- парамагнетики;
- феромагнетики;
- антиферомагнетики;
- феримагнетики.

Кожному класу відповідає певний вид магнітного стану, який проявляється у значеннях магнітної сприйнятливості (табл. 10), магнітної проникності, а також у наявності або відсутності гістерезисних явищ.

Діамагнетики. Діамагнетиками називаються речовини, у яких магнітна сприйнятливість є від'ємною і не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля. У таких матеріалах під дією поля виникають індуковані магнітні моменти, напрямлені протилежно до прикладеного поля, що зумовлює слабке відштовхування.

До діамагнетиків належать інертні гази, водень, азот, більшість органічних речовин, неорганічне скло, значна частина рідин (вода, нафта), а також деякі метали – мідь, срібло, золото, цинк, ртуть, галій. Діамагнітні властивості притаманні більшості напівпровідників, зокрема кремнію та германію, сполуки A_3B_5 , A_2B_6 . Особливий випадок діамагнетизму спостерігається в надпровідниках, де магнітне поле повністю витісняється з об'єму матеріалу (ефект Мейснера).

Парамагнетики – це речовини з додатною магнітною сприйнятливістю, яка зазвичай є малою і слабо залежить від напруженості зовнішнього поля. Магнітні моменти атомів або іонів у парамагнетиках за відсутності поля орієнтовані хаотично, а при прикладанні поля частково впорядковуються вздовж його напрямку.

До парамагнітних матеріалів належать кисень, нітроген (II) оксид NO, лужні та лужноземельні метали, деякі перехідні метали, а також солі феруму, кобальту, нікелю та рідкісноземельних елементів. Магнітні властивості

парамагнетиків суттєво залежать від температури і описуються законом Кюрі або законом Кюрі-Вейса.

Феромагнетики характеризуються великою додатною магнітною сприйнятливістю та здатністю зберігати намагніченість після зняття зовнішнього магнітного поля. Це зумовлено існуванням обмінної взаємодії між магнітними моментами, яка призводить до їх паралельного впорядкування в межах доменів.

Феромагнітні матеріали мають нелінійну криву намагнічування, гістерезис і явище магнітного насичення. При нагріванні до температури Кюрі феромагнетики переходять у парамагнітний стан. Типовими феромагнетиками є залізо, нікель, кобальт та деякі їх сплави.

Антиферомагнетиками називаються матеріали, у яких магнітні моменти атомів або іонів при температурах нижче критичної температури (температури Нееля) впорядковуються антипаралельно та повністю або майже повністю компенсують один одного. Унаслідок цього результуюча намагніченість дорівнює нулю або є дуже малою.

При підвищенні температури антиферомагнетики зазнають фазового переходу в парамагнітний стан. Антиферомагнетизм виявлено у хромі, мангані, а також у багатьох сполуках перехідних і рідкісноземельних металів, зокрема в оксидах, галогенідах і сульфідах.

Феримагнетики займають проміжне положення між феромагнетиками та антиферомагнетиками. У таких матеріалах магнітні моменти різних підгруп орієнтовані антипаралельно, але їхні величини не рівні, що призводить до виникнення ненульової результуючої намагніченості.

Феримагнітні матеріали характеризуються високою магнітною сприйнятливістю та наявністю гістерезису. Найбільш важливими представниками цього класу є ферити, які широко застосовуються в електроніці та радіотехніці.

Таблиця 10

Магнітна сприйнятливість різних класів речовин

Тип матеріалу	Магнітна сприйнятливість χ
Діамагнетики	$\chi < 0$ ($\approx -10^{-6} \dots -10^{-5}$)
Парамагнетики	$\chi > 0$ ($\approx 10^{-6} \dots 10^{-3}$)
Феромагнетики	$\chi \gg 1$ (нелінійна)
Антиферомагнетики	χ мала, максимум при $T = T_n$
Феримагнетики	χ велика, залежить від T

Класифікація магнітних матеріалів за технічним призначенням

У техніці магнітні матеріали поділяються на *магнітотверді, магнітом'які та матеріали спеціального призначення*.

Магнітотверді матеріали мають велику коерцитивну силу та значну залишкову індукцію і енергію магнітного поля. Вони стійкі до розмагнічування і використовуються для виготовлення постійних магнітів у електромеханічних пристроях, вимірювальній техніці та електроніці.

Магнітом'які матеріали характеризуються малою коерцитивною силою та високою магнітною проникністю. Вони легко перемагнічуються, мають вузьку петлю гістерезису і малі втрати на вихрові струми та гістерезис. Такі матеріали застосовуються в трансформаторах, дроселях, електромагнітах, магнітних підсилювачах і вимірювальних приладах.

Умовно магнітом'якими вважаються матеріали з коерцитивною силою менше 800 А/м, а магнітотвердими – з H_c понад 4 кА/м.

Матеріали спеціального призначення. Серед матеріалів спеціального призначення, з огляду на масштаби використання в електронній техніці, виділяються матеріали з прямокутною петлею гістерезису (ППГ), зокрема ферити, що застосовуються в надвисокочастотному діапазоні.

Магнітні властивості матеріалів визначаються формою кривої намагнічування та петлі гістерезису. Магнітом'які матеріали використовуються для створення великих значень магнітного потоку, який обмежується явищем магнітного насичення. Тому ключовою вимогою до магнітних матеріалів у точній електротехніці та електроніці є висока індукція насичення. Магнітні характеристики матеріалів залежать від їх хімічного складу, чистоти вихідної сировини та особливостей технології виготовлення.

Залежно від типу сировини й технологічного процесу магнітом'які матеріали поділяються на три групи: монолітні металеві, порошкові металеві (магнітодіелектрики) та оксидні магнітні матеріали, насамперед ферити.

Основу монолітних металевих магнітом'яких матеріалів становить залізо з низьким вмістом карбону, а також сплави з нікелем або кобальтом. Для апаратури зв'язку найбільше значення мають:

- сплави й сталі з малою коерцитивною силою;
- листові електротехнічна сталь з малими втратами за високих значень індукції;
- сплави з високою індукцією насичення;
- матеріали з підвищеною магнітною проникністю;
- матеріали спеціального призначення.

Матеріали першої підгрупи застосовуються для виготовлення реле. До них належать сталі з мінімальним вмістом карбону, низьколеговані

кремнійвмісні сталі та залізонікелеві сплави. Другу підгрупу формує кремнійвмісна сталь, що використовується в сердечниках мережевих трансформаторів. Третя підгрупа включає сплави заліза з кобальтом. Високу магнітну проникність мають низьковуглецеві сталі з домішкою 3–4,5% кремнію та нікелеві сплави. До спеціальних матеріалів належать матеріали з прямокутною петлею гістерезису, магнітострикційні матеріали тощо.

Основні групи магнітом'яких матеріалів

Монолітні металеві магнітом'які матеріали. Ця група включає залізо з низьким вмістом карбону та сплави заліза з кремнієм, нікелем або кобальтом. Властивості таких матеріалів визначаються їхнім хімічним складом і технологією обробки. Вони застосовуються у вигляді електротехнічних сталей, сплавів з високою магнітною проникністю та матеріалів зі спеціальними магнітними характеристиками.

Порошкові металеві матеріали. Використання порошкових магнітних матеріалів або магнітодіелектриків обумовлене як технічними, так і економічними факторами. Такі матеріали мають низку властивостей, недосяжних для монолітних металів, і придатні для роботи у високочастотних колах. Виробництво листових матеріалів товщиною менше 0,05 мм є надзвичайно дорогим, а при товщині 0,03 мм їх вартість перевищує вартість золота.

Для зменшення втрат на вихрові струми та підвищення стабільності магнітних характеристик застосовуються порошкові матеріали, у яких збільшення питомого електричного опору досягається шляхом електричної ізоляції окремих магнітних зерен. Остаточна форма виробам надається методом пресування. До цієї групи належать:

- магнітодіелектричні сердечники;
- порошкові матеріали зі спеціальними властивостями.

За складом вихідної сировини магнітодіелектричні сердечники поділяються на вироби із залізних порошків та з легованого заліза. Залізні порошкові матеріали виготовляються переважно карбонільним методом. Леговані матеріали – це сплави заліза з алюмінієм (альсифер), а також сплави заліза з нікелем або з нікелем і молібденом (пермалой і молібденовий пермалой). До спеціальних порошкових матеріалів належать магнітні порошки для магнітних стрічок та інших носіїв інформації.

Порошкові магнітні матеріали, або магнітодіелектрики, виготовляються шляхом пресування ізольованих магнітних зерен. Високий питомий електричний опір таких матеріалів забезпечує зменшення втрат на вихрові струми, що особливо важливо для високочастотних застосувань. До цієї групи

належать сердечники з карбонільного заліза, леговані залізні порошки та матеріали зі спеціальними властивостями.

Оксидні магнітні матеріали (ферити). Ферити – це оксидні феримагнітні матеріали загальної формули MFe_2O_4 , де M – катіон двовалентного металу, наприклад Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} або Mn^{2+} . Вони мають структуру шпінелі, високий питомий електричний опір і низькі втрати на вихрові струми. На відміну від порошкових сердечників, ферити є монолітними матеріалами. Магнітом'які ферити кристалізуються в кубічній сингонії та мають структуру шпінелі, аналогічну мінералу $MgAl_2O_4$.

Найпоширенішими є такі типи феритів:

- $MnO \cdot ZnO \cdot 2Fe_2O_3$ – мангано-цинкові;
- $NiO \cdot ZnO \cdot 2Fe_2O_3$ – нікель-цинкові;
- $MgO \cdot MnO \cdot 2Fe_2O_3$ – магній-манганові.

Ферити відзначаються високим питомим електричним опором (порядку 10^8 – 10^9 Ом·см), що забезпечує малі втрати на вихрові струми. Індукція насичення феритів становить приблизно 20–25% від відповідного значення для заліза.

За призначенням ферити поділяються на три підгрупи:

- ферити з певним поєднанням втрат і магнітної проникності;
- ферити з прямокутною петлею гістерезису;
- ферити зі спеціальними властивостями.

Мангано-цинкові ферити порівняно з нікель-цинковими характеризуються меншими втратами та вищою проникністю. Обидва типи належать до першої підгрупи. Водночас нікель-цинкові ферити мають вищий електричний опір, що робить їх доцільними для використання в діапазоні частот від 500 кГц до 200 МГц і вище, тобто у високочастотній техніці. Магній-цинкові ферити застосовуються у діапазоні від звукових частот до кількох мегагерц.

Ферити з прямокутною петлею гістерезису можуть бути нікель-цинковими або магній-мангановими і разом з магнітострикційними матеріалами належать до групи спеціальних матеріалів.

Завдяки сукупності своїх властивостей ферити мають надзвичайно широкий спектр застосувань. На сьогодні вони використовуються у виробництві реле, мережевих трансформаторів, апаратури зв'язку, дроселів, електромеханічних перетворювачів, резонаторів та інших електротехнічних і електронних пристроїв.

Основні фізичні величини та співвідношення магнетизму

Основними величинами, що описують магнітний стан матеріалу, є:

✓ **Магнітна індукція (В)** – силова характеристика магнітного поля в речовині. Вимірюється в Теслах (Тл).

✓ **Напруженість магнітного поля (Н)** – зовнішнє поле, що діє на речовину. Вимірюється в Амперах на метр (А/м).

✓ **Магнітна проникність (μ)** – безрозмірна величина, що показує, у скільки разів магнітна індукція поля в речовині більша за індукцію поля у вакуумі.

✓ **Магнітна сприйнятливість (χ)** – характеризує здатність речовини намагнічуватися під впливом зовнішнього поля. Вона пов'язана з проникністю формулою:

$$\mu = 1 + \chi$$

✓ **Гістерезис** – явище залежності намагніченості феромагнетика не тільки від сили поточного поля, а й від його залишкового намагнічування. Це дозволяє створювати постійні магніти.

✓ **Точка Кюрі** – температура, вище якої феромагнетик втрачає свої особливі властивості та перетворюється на звичайний парамагнетик.

✓ **Точка Нееля** – температура, вище якої антиферомагнетик втрачає свої особливі властивості та перетворюється на звичайний парамагнетик; є аналогом точки Кюрі.

Температурні залежності магнітних властивостей

Закон Кюрі (1895): магнітна сприйнятливість парамагнетика обернено пропорційна його абсолютній температурі:

$$\chi = \frac{C}{T},$$

Де С – стала Кюрі, Т – абсолютна температура в Кельвінах, T_c – температура Кюрі в Кельвінах (стала, що характеризує взаємодію матеріалу з магнітним полем за критичної температури).

Закон Кюрі – Вайсса (1907): магнітна сприйнятливість феромагнетика або феримагнетика обернено пропорційна температурі:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c},$$

де С – стала Кюрі, Т – абсолютна температура в Кельвінах, T_c – температура Кюрі в Кельвінах (стала, що характеризує взаємодію матеріалу з магнітним полем за критичної температури).

11.2. Основні технологічні схеми виготовлення феритів

Феритові матеріали що застосовуються в електроніці та електротехніці, повинні відповідати суворо регламентованим вимогам щодо магнітних, електричних і фізико-механічних характеристик, а також геометричної форми та розмірів. Технологія їх виготовлення має забезпечувати:

- відтворюваність заданих властивостей;

- мінімальні витрати сировини, енергії та обладнання;
- максимальний вихід придатної продукції;
- стабільність якості при серійному виробництві.

За своєю суттю технологія виготовлення феритів поєднує елементи керамічного виробництва та порошкової металургії, що зумовлює подібність багатьох технологічних операцій до відповідних процесів у цих галузях.

Класифікація основних технологічних схем

У промисловості та лабораторній практиці застосовуються кілька базових технологічних підходів до синтезу феритів, які відрізняються способом підготовки вихідної шихти:

1. механічне змішування оксидів і солей металів;
2. термічний розклад солей металів;
3. спільне осадження солей або гідроксидів;
4. золь-гель методи.

Кожна з цих схем має специфічні технологічні особливості, переваги та обмеження.

Технологічна схема на основі механічного змішування оксидів і солей (керамічний метод)

Підготовка вихідної шихти

Вихідними компонентами є оксиди металів, взяті у стехіометричних співвідношеннях відповідно до хімічної формули заданого фериту. У деяких випадках частина оксидів замінюється карбонатами відповідних металів, що не змінює загальної структури технологічного процесу.

Масові частки компонентів визначаються з розрахунком, наприклад для фериту типу шпінелі:



де Me^{2+} – двовалентний метал (Ni, Zn, Mn тощо).

Після розрахунку здійснюється точне зважування кожного компонента.

Помел і перемішування

Для отримання хімічно однорідної суміші з контрольованим гранулометричним складом застосовується механічне перемішування та помел:

- сухий помел – у вигляді порошкової суміші;
- мокрий помел – у водному або органічному середовищі.

У разі мокрого помелу суміш після завершення операції піддається сушінню до повного видалення вологи.

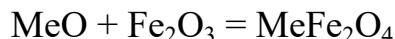
Брикетування та попереднє випалення

Підготовлена шихта піддається брикетуванню або гранулюванню з метою:

- ущільнення матеріалу;

- покращення контакту між частинками;
- інтенсифікації твердотільних реакцій.

Попереднє випалення забезпечує перебіг реакцій синтезу феритової фази:



Вторинний помел і формування

Після випалення матеріал характеризується підвищеною щільністю, тому вторинний помел спрямований переважно на подрібнення, а не лише на перемішування.

Для формування виробів готується прес-порошок, додаючи пластифікатори та зв'язуючі речовини, що забезпечують механічну міцність заготовок.

Спінання та контроль якості

Заключною стадією є високотемпературне спінання, у процесі якого формується остаточна мікроструктура та магнітні властивості фериту.

Контроль включає:

- візуальну оцінку поверхні;
- перевірку геометричних розмірів;
- вимірювання магнітних та електричних параметрів (наприклад, магнітної проникності (μ), питомого опору (ρ)).

Перевагами керамічного методу є :

- точне дотримання стехіометрії;
- відсутність значних відходів;
- екологічна безпека;
- технологічна простота.

До недоліків відноситься потреба в інтенсивному помелі та тривалому змішуванні.

Технологічна схема на основі термічного розкладання солей

У цій схемі як вихідні речовини використовуються розчинні солі металів (нітрати, сульфати, хлориди), які відповідають складу фериту. Солі подрібнюються до розміру частинок 1-2 мм, розчиняються у воді, після чого здійснюється випарювання та зневоднення з метою видалення кристалізаційної води шляхом подальшого нагріву суміші солей до 300°C.

Термічний розклад відбувається за реакцією типу:



Прожарювання проводиться протягом 3-5 годин при температурах 900-1000°C до повного видалення газоподібних продуктів. У деяких випадках стадії розкладання та попереднього випалення поєднуються, що дозволяє виключити операції брикетування.

Технологічна схема спільного осадження

Метод ґрунтується на одночасному осадженні солей або гідроксидів металів з водних розчинів. Розчини солей і осаджувача зливаються при інтенсивному перемішуванні, що забезпечує високу хімічну однорідність осаду.

Після осадження проводиться багаторазове промивання для видалення домішок, контроль якого здійснюється за концентрацією іонів (наприклад, SO_4^{2-} у промивних водах).

Перевагами методів розкладання та осадження є висока хімічна однорідність шихти та підвищена реакційна здатність матеріалу.

До недоліків відноситься:

- складність контролю хімічного складу;
- значні обсяги перероблюваних речовин;
- утворення рідких і газоподібних відходів.

11.3. Синтез матеріалів зі структурою шпінелі золь-гель методами

Під терміном «**золь-гель процес**» мається на увазі сукупність методів синтезу неорганічних і гібридних матеріалів з розчинів, ключовою особливістю яких є формування гелеподібної фази на одній зі стадій технологічного циклу. Ці методи широко застосовуються для одержання оксидних матеріалів, у тому числі феритів зі шпінельною кристалічною структурою.

Основою класичного золь-гель підходу є процеси контрольованого гідролізу та поліконденсації металорганічних сполук, найчастіше алкоксидів загального вигляду: M(OR)_x , де М – елемент (Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W тощо), а OR – алкоксигрупа.

Як альтернатива можуть використовуватися відповідні хлориди металів. Реакції здійснюються у водному або органічному середовищі, переважно в спиртах, що дозволяє регулювати швидкість гідролізу та ступінь конденсації.

Формування золю та гелю

На початковій стадії золь-гель процесу реакції гідролізу та поліконденсації призводять до утворення золю – колоїдного розчину нанорозмірних частинок гідроксидів або оксигідроксидів металів. Типові розміри таких частинок не перевищують кількох десятків нанометрів.

Подальше підвищення об'ємної концентрації дисперсної фази або зміна зовнішніх параметрів системи (рН середовища, температура, заміна розчинника) сприяють зростанню кількості міжчастинкових контактів і переходу системи у гель-стан. Утворений гель являє собою просторову тривимірну сітку з гідроксидних кластерів, у порах якої утримуються молекули розчинника.

Концентрування золів і гелеутворення може здійснюватися такими методами:

- діаліз;
- ультрафільтрація;
- електродіаліз;
- екстракція;
- упарювання за відносно низьких температур.

Сушіння гелів і типи золь-гель продуктів

Стадія видалення розчинника з гелю (сушіння) має вирішальний вплив на структуру та властивості кінцевого продукту. Залежно від умов сушіння отримуються різні типи матеріалів:

- ксерогелі – після звичайного випаровування розчинника;
- амбігелі – за часткового збереження порової структури;
- кріогелі – після заморожування та сублімації;
- аерогелі – при надкритичному сушінні.

Спільною рисою всіх зазначених матеріалів є збереження нанорозмірної будови та висока питома поверхня (до сотень м²/г). При цьому їх об'ємна густина може відрізнятись в сотні разів.

Більшість золь-гель продуктів використовуються як прекурсори для одержання оксидних нанопорошків, тонких плівок і керамічних матеріалів, зокрема феритів.

Різновиди золь-гель методів

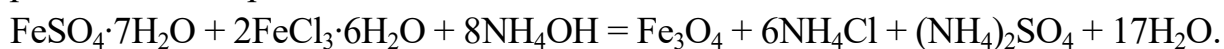
До основних модифікацій золь-гель технології належать:

- полімер-гель процес, у якому гелеутворення забезпечується введенням водорозчинного полімеру з подальшим упарюванням;
- цитрат-гель метод (метод Печіні), що ґрунтується на комплексоутворенні металів з органічними кислотами;
- золь-гель метод з автогорінням (ЗГА).

Особливий інтерес становить ЗГА-метод, який поєднує хімічну однорідність золь-гель підходу з використанням теплоти екзотермічних реакцій.

Синтез магнетиту золь-гель методом

Золь-гель підхід дозволяє здійснювати синтез магнетиту (Fe₃O₄) за реакцією Елмора:

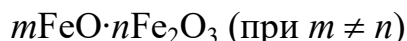


Застосування амоній гідроксиду в якості осаджувача забезпечує м'які умови співосадження, що сприяє формуванню стехіометричного магнетиту складу:



з рівним вмістом іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} .

За використання гідроксидів лужних металів реакція може відбуватися в жорстких умовах, що призводить до утворення магнетиту змінного складу:



і, як наслідок, до погіршення магнітних характеристик матеріалу.

Золь-гель метод з участю автогоріння (ЗГА)

Більшість феритів традиційно отримуються методом високотемпературного спікання сумішей оксидів металів. Однак складні оксидні системи ефективно синтезуються методом золь-гель автогоріння.

ЗГА-метод ґрунтується на використанні теплоти екзотермічної реакції, яка забезпечує перебіг процесу без зовнішнього підведення значної кількості енергії. У ряді випадків реакція розвивається стаціонарно, формуючи вузьку зону високотемпературного горіння, що поширюється по об'єму зразка.

Перевагами ЗГА-методу є:

- можливість отримання нанодисперсних феритових порошків;
- керування структурою і властивостями матеріалу на атомно-молекулярному рівні;
- відсутність складного та дорогого обладнання;
- знижені енергетичні витрати порівняно з керамічним методом.

Завдяки цим особливостям метод широко застосовується для синтезу феритів різного складу, призначених для використання в магнітних елементах і вузлах електронної техніки.

Кінетичні схеми гідролізу та поліконденсації у золь-гель процесі

Кінетика золь-гель процесу визначається послідовністю та швидкістю реакцій гідролізу і поліконденсації, які контролюють формування нанорозмірних частинок, їх агрегацію та перехід системи від золю до гелю. Саме керування кінетикою цих реакцій дозволяє цілеспрямовано регулювати мікроструктуру, пористість і фазовий склад матеріалів зі структурою шпінелі.

Основними кінетичними параметрами є:

- концентрація вихідних речовин;
- співвідношення вода : алкоксид;
- рН середовища;
- температура;
- природа розчинника та каталізатора.

Вплив рН середовища на кінетику процесів

Реакції гідролізу та поліконденсації мають різну чутливість до кислотності середовища:

- у кислому середовищі ($\text{pH} < 4$) гідроліз відбувається повільно, а поліконденсація – контрольовано, що сприяє утворенню більш однорідних і щільних гелів;

- у лужному середовищі ($\text{pH} > 8$) гідроліз протікає швидко, поліконденсація інтенсифікується, що призводить до формування агрегованих частинок і більш пористих структур.

Значення кінетичного контролю для синтезу феритів зі структурою шпінелі

Контроль кінетики гідролізу та поліконденсації дозволяє:

- забезпечити атомно-молекулярну однорідність розподілу катіонів;
- знизити температуру подальшого формування шпінельної фази;
- отримати нанодисперсні феритові порошки з покращеними магнітними характеристиками;
- запобігти утворенню побічних фаз.

11.4. Загальна характеристика неорганічних складнооксидних сполук зі структурою шпінелі

Неорганічні складнооксидні матеріали, що належать до родини шпінелей, характеризуються різноманітням кристалічних структур і фізико-хімічних властивостей. Залежно від хімічного складу та типу катіонного впорядкування вони можуть кристалізуватися у трьох основних структурних модифікаціях:

- шпінелі з загальною формулою AB_2O_4 ,
- гранати з формулою $\text{A}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,
- магнетоплюмбіти типу $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$,

де (A) і (B) – катіони металів з різною валентністю та іонними радіусами.

Серед зазначених структур магніточутливі шпінелі (ферити) є структурно найпростішими, що зумовлює їх широке застосування в магнітних матеріалах та електронних пристроях.

Кристалічна структура феритів зі шпінельною ґраткою

Ферити зі шпінельною структурою кристалізуються за типом MgAl_2O_4 , у якому основну роль відіграє підґратка аніонів оксигену. Аніони O^{2-} формують гранецентровану кубічну ґратку, в якій наявні два типи міжвузлових порожнин:

- тетраедричні (А-позиції) – координовані чотирма аніонами оксигену;
- октаедричні (В-позиції) – координовані шістьма аніонами оксигену.

У межах елементарної комірки міститься вісім формульних одиниць фериту складу MFe_2O_4 , що відповідає:

- 32 аніонам O^{2-} ,
- 64 тетраедричним вузлам (з яких зайнято лише 8),
- 32 октаедричним вузлам (зайнято 16).

Таким чином, лише частина доступних міжвузлових позицій фактично заповнена катіонами, що є характерною особливістю шпінельної структури. На рис. 78 показано просторове розташування тетраедричних вузлів, зайнятих катіонами Me^{2+} , та октаедричних вузлів, зайнятих катіонами Me^{3+} , у межах елементарної комірки шпінелі.

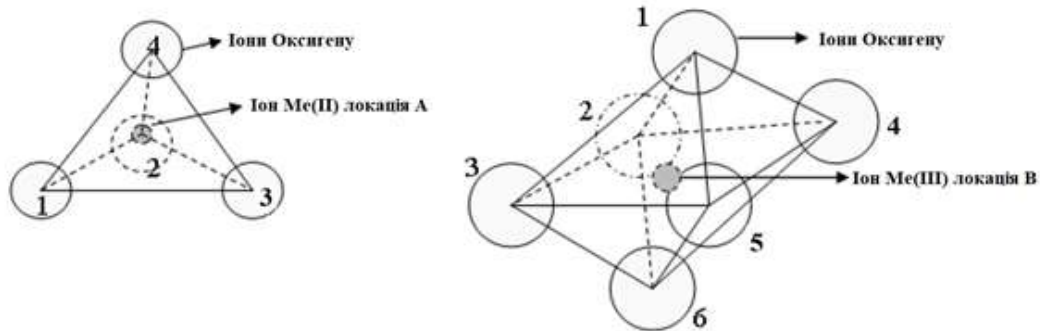


Рис. 78. Просторове розташування іонів металів у кристалічній ґратці шпінелі (тетраедричне іонів Me^{2+} та октаедричне іонів Me^{3+}).

Катіонний розподіл та фактори його формування

Розподіл катіонів між тетраедричними (А) та октаедричними (В) позиціями визначається їх спорідненістю до відповідних вузлів, яка залежить від:

- енергії кристалічної стабілізації;
- іонного радіусу;
- електронної конфігурації;
- умов синтезу (температура, атмосфера, метод одержання).

Тип і ступінь катіонного впорядкування мають визначальний вплив на магнітні, електричні та хімічні властивості феритових наночастинок.

На рис. 79 показано елементарну комірку фериту зі структурою шпінелі з чітким розмежуванням А- і В-вузлів.

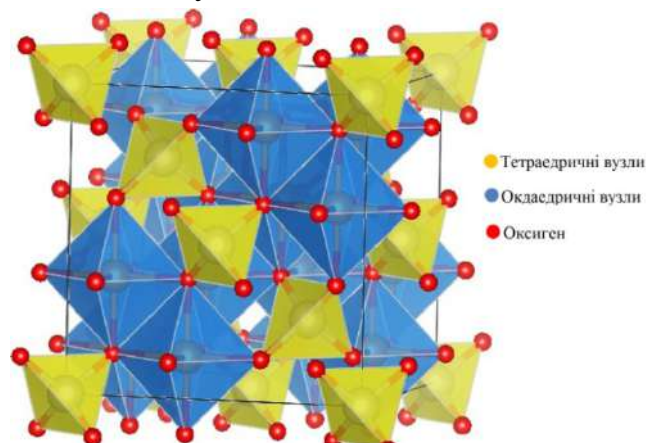


Рис. 79. Структура елементарної комірки фериту з тетраедричними та октаедричними вузлами.

Класифікація шпінелей за ступенем інверсії

Для опису катіонного розподілу у шпінелях використовується параметр ступеня інверсії x , який визначається як частка двовалентних катіонів, що займають октаедричні позиції. Узагальнена формула шпінелі має вигляд:



Залежно від значення x розрізняється:

- нормальна шпінель, де $x = 0$ з структурою $[M^{2+}]_{(A)}[Fe_2^{3+}]_{(B)}O_4^{2-}$, наприклад $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$
- інверсна шпінель, де $x = 1$ зі структурою $[Fe_2^{3+}]_{(A)}[M^{2+}Fe_2^{3+}]_{(B)}O_4^{2-}$;
- змішана шпінель, де $0 < x < 1$, характерна для $MnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ тощо.

Значення x суттєво залежить від методу синтезу та термічної обробки. Наприклад, $CuFe_2O_4$ може формувати як інверсну, так і змішану шпінельну структуру.

На рис. 80 подано альтернативне зображення елементарної комірки шпінелі з акцентом на катіонне впорядкування.

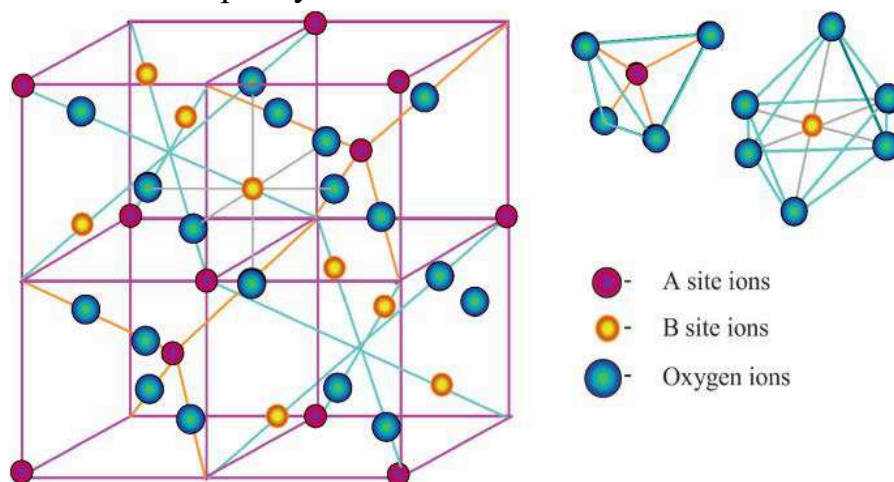


Рис. 80. Елементарна комірка шпінелі.

Гранати як різновид складнооксидних сполук

Окрему групу складнооксидних матеріалів становлять **гранати**, структура яких істотно відрізняється від шпінелей. Прикладом є ітрій-алюмінієвий гранат: $Y_3Al_5O_{12}$.

Кристалічна структура гранату включає:

- додекаедричні вузли (координаційне число 8);
- октаедричні вузли (6);
- тетраедричні вузли (4).

Елементарна комірка містить:

- 24 додекаедричні позиції Y;
- 16 октаедричних позицій Al(1);
- 24 тетраедричні позиції Al(2);

- 96 аніонів оксигену.

На рис. 81 показано Порівняння кристалічних ґраток чистого алюміній-ітрієвого гранату ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) та гранатів, легованих іонами La^{3+} .

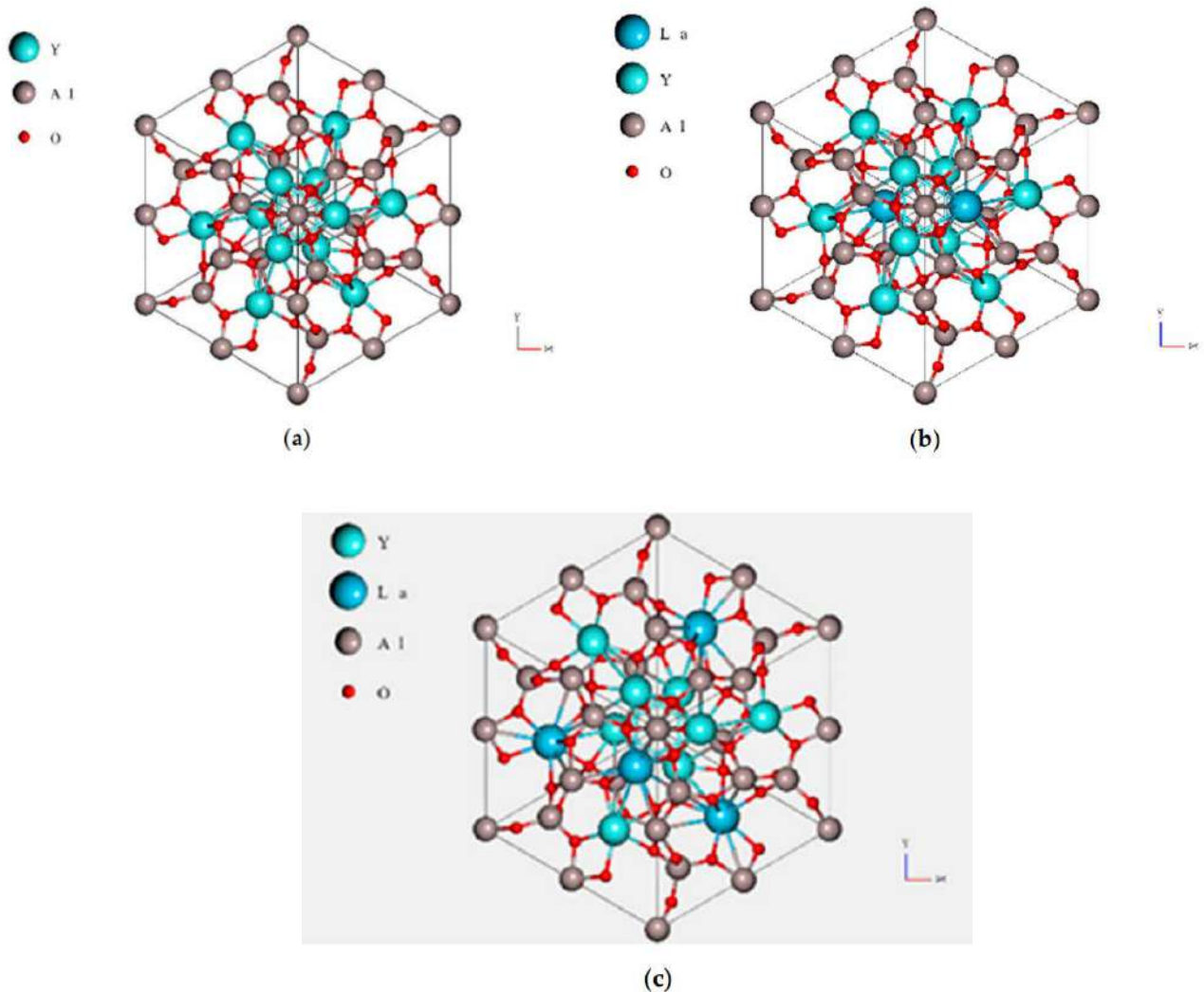


Рис. 81. Елементарні ґратки ітрієвих гранатів: а – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; б – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{La}$ (2 іони); с – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{La}$ (4 іони).

Легування гранатів рідкоземельними іонами

При легуванні гранатів іонами рідкоземельних елементів (Er^{3+} , La^{3+} тощо) відбувається заміщення іонів Y^{3+} у додекаедричних позиціях. Наприклад, у гранаті YAG Er^{3+} катіон Er^{3+} оточений вісьмома аніонами оксигену.

Параметри елементарної комірки такого матеріалу становлять: $a = 12,112 \text{ \AA}$, $b = 12,112 \text{ \AA}$, $c = 12,110 \text{ \AA}$ та об'єм комірки ($1776,749 \text{ \AA}^3$)

На рис. 82 показано структуру ітрію-алюмінієвого гранату, легованого іонами Er^{3+} , з виділеними координаційними поліедами.

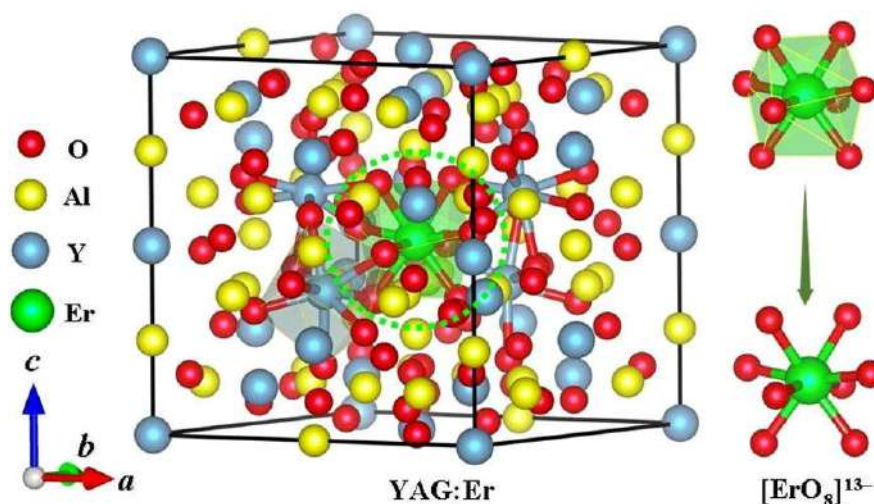


Рис. 82. Кристалічна структура ітрій-алюмінієвого гранату, легованого Er^{3+} іонами.

Хроміти як представники шпінельних структур

До родини шпінелей також належать **хроміти**, які зберігають характерну шпінельну кристалічну ґратку. Їх структура аналогічна феритам і характеризується поділом катіонів між А- та В-позиціями.

На рис. 83 показано структуру синтезованих хромітів що підтверджує належність цих сполук до шпінельного структурного типу.

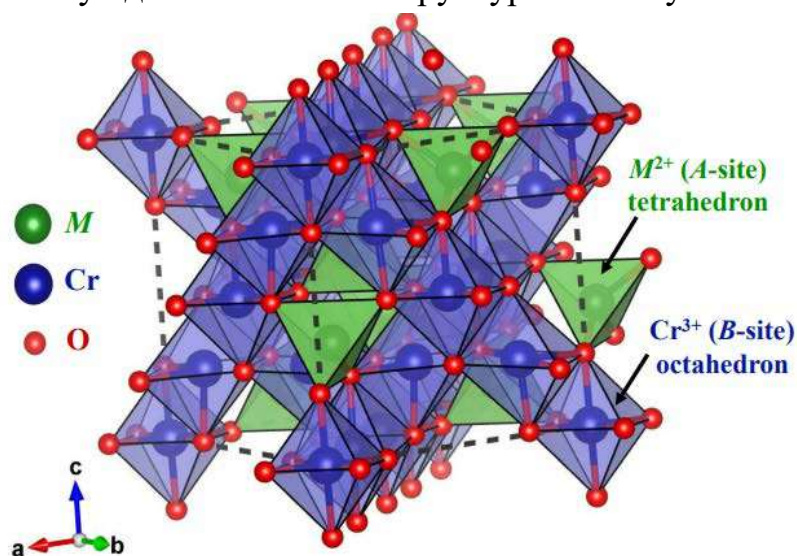


Рис. 83. Структура елементарної комірки хромітів.

У таблиці 11 наведено узагальнена порівняльна характеристика складно оксидних сполук зі структурою шпінелі.

Таблиця 11

**Порівняльна характеристика складнооксидних сполук зі
структурами шпінелі, гранату та магнетоплюмбіту**

Характеристика	Шпінелі	Гранати	Магнетоплюмбіти
Загальна хімічна формула	AB_2O_4	$A_3B_5O_{12}$	$AFe_{12}O_{19}$
Тип кристалічної ґратки	Кубічна, гранецентрована (FCC)	Кубічна	Гексагональна
Просторова група	$Fd\bar{3}m$	$Ia\bar{3}d$	$P6_3/mmc$
Кількість формульних одиниць в елементарній комірці	8	8	2
Основна аніонна підґратка	Щільноупакована FCC з іонів O^{2-}	Складна оксидна сітка	Гексагонально упакована
Типи катіонних позицій	Тетраедричні (А) і октаедричні (В)	Додекаедричні (8), октаедричні (6), тетраедричні (4)	Октаедричні, тетраедричні, біпірамідальні
Координаційні числа катіонів	А: 4; В: 6	А: 8; В: 6 і 4	Fe^{3+} : 4, 5 і 6
Заповнення міжвузлових позицій	Часткове (зайнято лише частину вузлів)	Повніше, складне впорядкування	Висока щільність катіонів
Катіонний розподіл	Нормальна, інверсна або змішана шпінель	Фіксований за типом вузлів	Жорстко закріплений
Характерний параметр	Ступінь інверсії x	Тип заміщення A^{3+}	Магнітна анізотропія
Типові представники	$ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$	$Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$	$BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$
Магнітні властивості	Феримагнітні або парамагнітні	Феримагнітні (Fe-гранати)	Сильні феримагнетики
Магнітна анізотропія	Низька–середня	Низька	Дуже висока
Температура Кюрі	Середня 300–600К	Висока до ~560 К	Дуже висока ~720 К
Основні методи синтезу	Керамічний, золь–гель, ЗГА	Кристалізація, золь–гель	Керамічний, сол–гел
Типові застосування	Магнітні сердечники, сенсори, НВЧ	Лазерні середовища, оптоелектроніка	Постійні магніти, СВЧ-пристрої

11.5. Отримання твердо фазних матеріалів

Отримання матеріалів у вигляді тонких шарів і плівок

У сучасній технології величезну роль відіграють матеріали у вигляді тонких шарів і плівок, як кристалічних, так і аморфних. Зокрема, без плівок немислима мініатюризація електронних пристроїв. Тонкошарові покриття відносяться до одних з найбільш прогресивних способів захисту інших матеріалів від різноманітних впливів.

В деяких випадках перехід до тонкоплівкового стану призводить до появи унікальних властивостей, обумовлених незначною товщиною і великим відношенням поверхні до об'єму.

Для отримання тонких плівок розроблено безліч різних методів, які можна розділити на дві великі групи: хімічні і фізичні методи.

Хімічні та електрохімічні методи

Нанесення катодних покриттів. Різниця потенціалів, прикладена до двох електродів, що занурені в розчин електроліту, викликає осадження катіонів металу на катоді у вигляді тонкого шару. Анодний процес зводиться до поступового окислення і переходу металу в розчин у вигляді аніонів.

Безелектродні нанесення покриттів. Цей процес відрізняється тим, що він здійснюється без накладення зовнішнього електричного поля. Таким способом зазвичай отримуються нікелеві покриття.

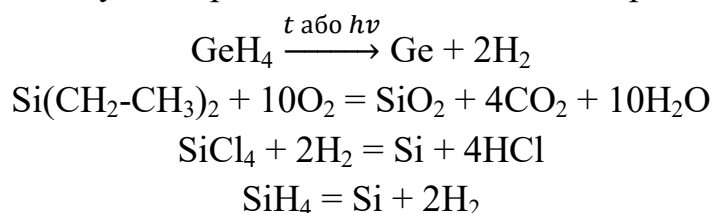
Застосування обох методів обмежено нанесенням металевих шарів на підкладки, що володіють електронною провідністю, тобто на метали.

Анодне окисдування. Метод призначений для нанесення тонких оксидних шарів на поверхню таких металів, як Al, Ta, Nb, Ti і Zr. Анод з одного з перерахованих металів занурюється у розчин солі або кислоти (електроліту). Аніони кисню рухаються до аноду, разряджаючись на ньому утворюють тонкий шар оксиду. При збільшенні напруги на електродах зростання оксидного шару прискорюється, завдяки більш інтенсивному виділенню кисню і прискореного дифузійному проникненню через окиснений шар. Зазвичай досягається рівноважне значення товщини шару залежить від величини прикладеної напруги. Анодні оксидні шари на поверхні металу утворюються також на електродах газорозрядних трубок в умовах тліючого розряду.

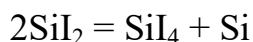
Термічне окисдування. Деякі речовини окислюючись на повітрі покриваються інертною оксидною плівкою, що перешкоджає подальшому окисненню. На поверхні алюмінію в присутності кисню (у тому числі в умовах звичайної атмосфери) утворюється оксидна плівка, товщина якої змінюється відповідно до температури окислення і для кімнатної температури складає 30-

40 А. В результаті таких гетерогенних реакцій на поверхні твердих тіл можна отримувати не тільки оксидні, а й інші покриття. Зокрема, обробка деяких металів в атмосфері амоніаку при підвищеній температурі призводить до утворення на поверхні плівок нітридів.

Покриття, які отримуються при хімічному розкладанні парів. Цей метод має багато спільного з транспортними реакціями у газовій фазі. Він використовується для отримання тонких кристалічних плівок високочистих напівпровідникових матеріалів, в тому числі на основі сполук типу A^3B^5 . Утворення плівок відбувається в момент розкладання газів або парів в ході піролізу, ІЧ- і УФ-фотолізу або при хімічній взаємодії. Наприклад:



Можуть бути використані деякі оборотні реакції, рівновага яких значно зміщується при зміні температури. Наприклад, рівновага диспропорціонування:



зміщується вправо при зниженні температури, що можна використовувати при нанесенні покриттів на поверхню з температурою більш низькою, ніж температура газової фази.

Плівки, що утворюються з парової фази, часто «успадковують» структуру підкладки завдяки епітаксialьному механізму росту. Епітаксialьні плівки можуть також кристалізуватися на поверхні підкладки з рідкої фази. Для цього використовується охолодження розчинів сполук, що осаджуються в розплавах легкоплавких металів, таких, як індій або свинець.

Фізичні методи

Метод катодного розпилення. Схема установки зображена на рис. 84. Анод і катод розташовані в камері заповненій інертним газом (Ar або Xe) під тиском 10-100 Па. Напруга в кілька кіловольт, прикладена до електродів, викликає в газі тліючий розряд. Позитивні іони газу рухаючись до катоду (мішень), розганяються і бомбардують мішень вибиваючи при цьому частки матеріалу мішені, які далі осідають на навколишні поверхні, включаючи підкладку. Підкладка попередньо розташовується на певній відстані і під певним кутом відносно мішені для більшої ефективності напилення. В сучасному обладнанні для катодного розпилення застосовуються різні удосконалення, в тому числі запобігання забрудненню плівки атомами або іонами інертного газу.

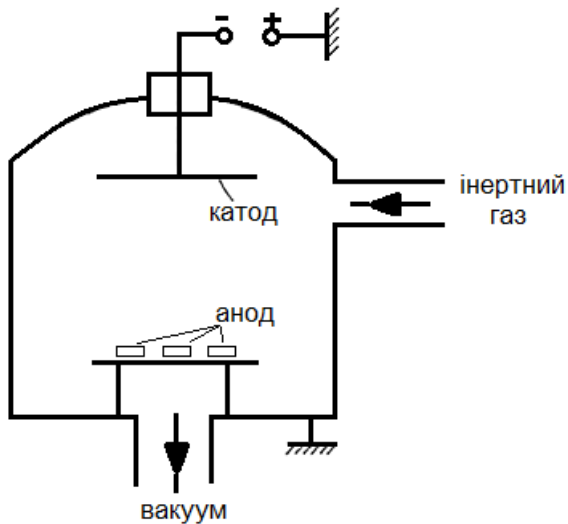


Рис. 84. Установка для отримання тонких плівок методом катодного розпилення

Випаровування в вакуумі як найбільш простий метод виготовлення тонких плівок має найбільше розповсюдження. Таким чином отримуються плівки чистих металів, сплавів, напівпровідникових та ізоляційних матеріалів, неорганічних солей і тощо. Схема відповідної вакуумної установки зображена на рис. 85. Робочий тиск в такій установці повинен бути менше 10^{-1} Па. Під дією електричного нагрівання або електронного бомбардування речовина з джерела що випаровується, переходить в газову фазу і конденсується на підкладці та навколишніх поверхнях. Вибір матеріалу підкладки диктується призначенням та вимогами до якості плівки що напильється.

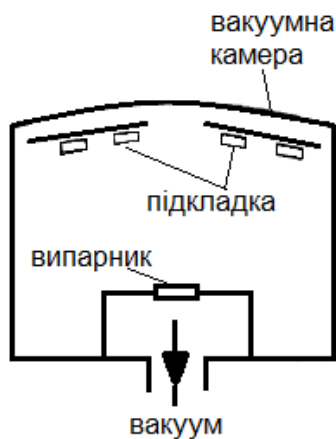


Рис. 85. Камера для отримання тонких плівок методом випаровування у вакуумі

Для плівок які застосовуються в електроніці, підкладка яка виконує роль механічної основи повинна бути ізолятором. Типові матеріали таких підкладок – кераміка з Al_2O_3 , скло, галогеніди лужних металів, кремній, германій і т. д.

Матеріал контейнера-випарника, що витримує дуже високі температури, повинен бути інертний по відношенню до речовин що в ньому випаровуються. Для цієї мети використовується тантал, вольфрам або молібден. Часто дуже важлива чистота поверхні підкладки що піддається напильованню. Глибока очистка підкладки необхідна для отримання доброї адгезії плівки і при отриманні плівок високочистих речовин. Необхідна ступінь чистоти

досягається шляхом таких послідовних операцій, як ультразвукова очистка в розчині миючих речовин, промивання розчинником (наприклад, спиртом), дегазація у вакуумі і на завершення іонне травлення.

11.6. Вирощування монокристалів

Монокристали можуть бути отримані при кристалізації з газової, рідкої і твердої фаз. Однак монокристали з розмірами придатними для практичного використання або вимірювання властивостей, зазвичай отримуються тільки з газового або рідкого середовища.

Метод Чохральського

Цей метод в основному застосовується для отримання монокристалів, склад яких тотожний вихідному розплаву. Затравочний кристал призводять до зіткнення з поверхнею розплаву, температура якого трохи перевищує температуру плавлення. При поступовому русі затравки вгору на її поверхні, зверненої до розплаву, відбувається кристалізація, в результаті чого виходять подовжені кристали з тією ж кристалографічною орієнтацією, що і затравка. При «витягуванні» кристала (рис. 86) розплав і кристал обертаються в протилежних напрямках, що дозволяє зменшити температурні і концентраційні неоднорідності при кристалізації і таким чином поліпшити якість отриманого монокристалу. Метод Чохральського широко використовується для отримання монокристалів напівпровідникових матеріалів Si, Ge, GaAs тощо. Для запобігання втрат за рахунок випаровування при роботі з As, P та іншими леткими речовинами процес проводиться при високому тиску інертного газу. Таким способом можна вирощувати більш складні за складом матеріали, наприклад, легований неодимом $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$, який використовується в якості робочої елементу в лазерах.

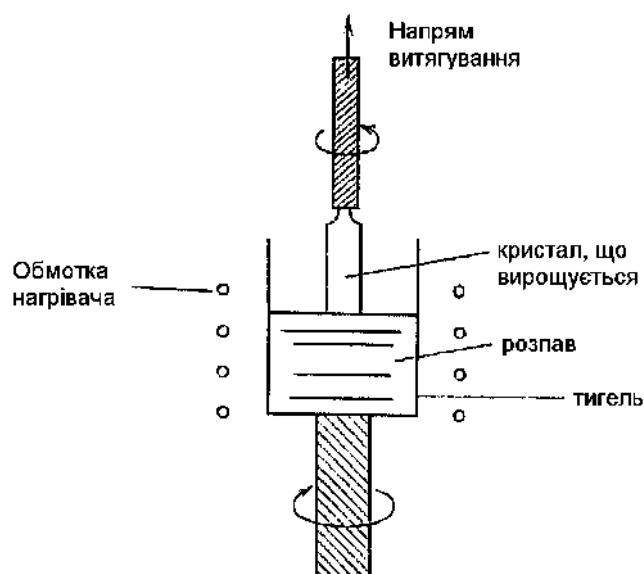


Рис. 86. Ріст кристалів за Чохральським.

Методи Бріджмена і Стокбаргера

Методи засновані на кристалізації з розплаву, стехіометрія якого відповідає стехіометрії майбутнього кристалу. В методах Бріджмена і Стокбаргера кристалізація здійснюється в найбільш холодній частині розплаву, що знаходиться в зоні з температурним градієнтом. У методі Стокбаргера це досягається шляхом відносного переміщення розплаву і градієнтної зони, а в методі Бріджмена – шляхом поступового охолодження печі з температурним градієнтом, в якій нерухомо розташований розплав. При реалізації цих методів також рекомендується використовувати затравочні кристали і контролювати склад газової атмосфери (рис. 87).

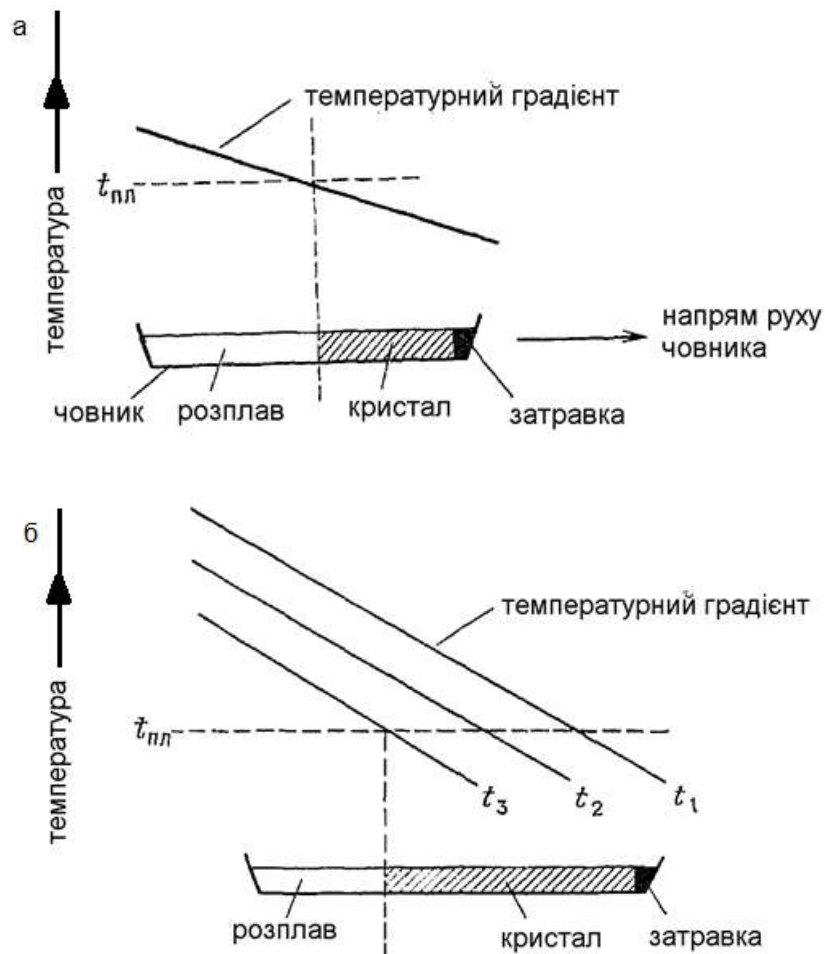


Рис. 87. Схеми, що пояснюють принципи методу Стокбаргера (а), методу Бріджмена (б).

Зонна плавка

Температурний профіль печі такий, що тільки невелика частина речовини з якої повинен рости монокристал, в кожен момент часу знаходиться в розплавленому стані (рис. 88).

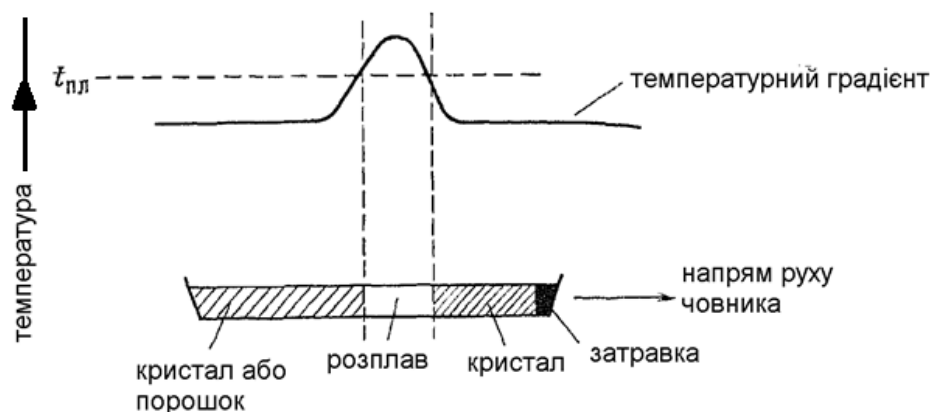


Рис. 88. Схема, що пояснює принцип методу зонної плавки.

Спочатку плавиться та частину речовини, яка знаходиться біля затравочного кристалу, а при подальшому протягуванні човника через піч і послідовному плавленні решти речовини відбувається спрямована кристалізація. На цьому принципі заснована також зонна очистка, яка використовується для очищення твердих тіл від домішок. Домішки концентруються переважно в розплаві, а не в твердому тілі, тому вони видаляються з кристалу під час поступового переміщення зони розплаву по всій шихті. Метод зонної плавки використовується для очищення та вирощування монокристалів навіть таких тугоплавких металів, як вольфрам.

Кристалізація з розчинів або розплавів

На відміну від попередніх методів, в яких розплав твердіє у вигляді кристалів тотожного складу, в методах кристалізації з розчинів склад кристалів що одержуються відрізняється від складу розчину. Розчинник може бути одним з компонентів майбутнього кристалу (наприклад, вода при отриманні кристалогідратів солей) або зовсім іншою речовиною в якому речовина частково розчинна. Наприклад, кристали SiO_2 і різних силікатів з високими температурами плавлення отримуються з розплавів легкоплавких боратів або галогенідів.

Розплав-розчинник виконує роль своєрідного флюсу, який дуже сильно знижує температуру плавлення цільового кристалічного продукту. Зокрема, розроблена методика отримання монокристалів твердих електролітів Al_2O_3 з розплавів боратів.

Епітаксціальний ріст тонких шарів

Для отримання монокристалічних тонких шарів, які використовуються в багатьох електронних пристроях, розроблені спеціальні методи. Вони засновані на використанні принципу відповідності орієнтації між кристалом-затравкою та кристалом що росте. Ріст кристалу при збереженні двовимірної відповідності називається епітаксціальним, а при збереженні тривимірної відповідності –

топотаксичним. При епітаксимальному рості тонких шарів орієнтація відбувається відповідно до поверхні підкладки. В якості підкладки можуть бути використані кристали того ж або подібного складу, а також кристали з іншою природою, але з параметрами ґратки, що відрізняються на поверхні від параметрів одержуваного шару не більше ніж на кілька відсотків. Так, тонкі шари GaAs вирощуються, з парової фази на підкладки з Al_2O_3 , шпінелі MgAl_2O_4 , Ge і ThO_2 . Тонкі монокристалічні шари можуть бути отримані шляхом епітаксійного росту з рідин, що вимагає знання фазових діаграм відповідних систем. При використанні епітаксійних методів необхідно звертати особливу увагу на стан поверхні підкладки, зокрема слід використовувати всі можливості для зменшення концентрації поверхневих дефектів і домішок.

Газополум'яний метод Вернейля

Вперше цей метод був використаний в 1904 р. для вирощування кристалів тугоплавких оксидів, у тому числі штучних дорогоцінних каменів – рубінів і сапфірів. Тонкоподрібнений порошок шихти подається в смолоскип киснево-водневого або іншого високотемпературного полум'я (використовуються також високотемпературні печі) і після плавлення шихта у вигляді дрібних крапель потрапляє на затравочний кристал або поверхню кристалу що росте (рис. 89). Затвердіння цих крапель призводить до збільшення розмірів кристалу.

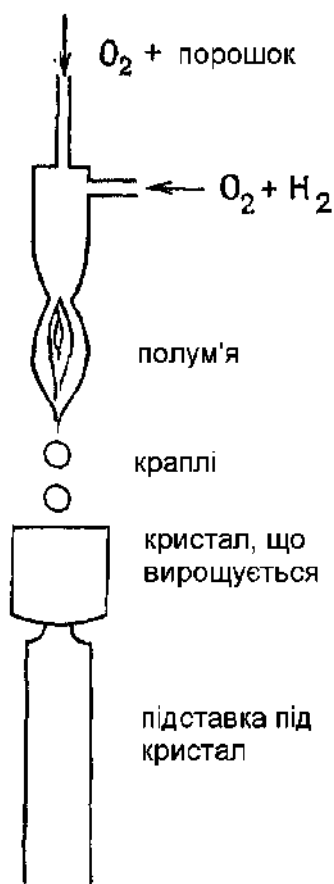


Рис. 89. Схема, що пояснює принцип методу Вернейля.

Цікавою ілюстрацією сучасних можливостей цього методу є отримання монокристалів CaO ($t_{\text{пл.}} \sim 2600^\circ\text{C}$). Для плавлення порошку оксиду при цьому використовується плазмовий факел.

Контрольні питання та завдання

1. На які п'ять основних класів поділяються речовини залежно від їхньої реакції на зовнішнє магнітне поле та характеру внутрішнього магнітного впорядкування?
2. Які особливості кристалічної структури шпінелей зумовлюють наявність тетраедричних (А) та октаедричних (В) позицій, і як «ступінь інверсії» визначає розподіл катіонів у них?
3. Опишіть суть золь-гель процесу та поясніть, які типи продуктів (ксерогелі, аерогелі тощо) можна отримати залежно від умов сушіння гелю.
4. У чому полягає фізична суть методів отримання тонких плівок шляхом катодного розпилення та випаровування у вакуумі?
5. Порівняйте характеристики складнооксидних сполук зі структурами шпінелі, гранату та магнетоплюмбіту за їхньою загальною формулою, типом ґратки та типовим застосуванням.

Розв'яжіть тестові завдання:

1. До якого класу магнітних речовин належать вода, нафта, золото та більшість напівпровідників (кремній, германій)?
 - а) парамагнетики;
 - б) феромагнетики;
 - в) діамагнетики;
 - г) антиферомагнетики;
 - д) феримагнетики.
2. Яку загальну хімічну формулу мають оксидні феримагнітні матеріали – ферити?
 - а) AB_2O_4 ;
 - б) $\text{A}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$;
 - в) MFe_2O_4 ;
 - г) $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$;
 - д) $\text{MeO}\cdot\text{Fe}$.
3. Яка температура є критичною для феромагнетиків, вище якої вони переходять у парамагнітний стан?
 - а) точка Нееля;
 - б) температура кипіння;
 - в) точка Кюрі;
 - г) температура плавлення;
 - д) криогенна точка.
4. Що таке «золь» у контексті золь-гель процесу?
 - а) тверда тривимірна сітка кластерів;
 - б) колоїдний розчин нанорозмірних частинок гідроксидів або оксигідроксидів;
 - в) газоподібна суміш продуктів горіння;

- г) розплав металу під високим тиском;
 - д) осад великих кристалів солей.
5. Яка кристалічна структура характерна для магніточутливих шпінелей (феритів)?
- а) гексагональна;
 - б) кубічна, гранецентрована (FCC);
 - в) ромбічна;
 - г) додекаедрична;
 - д) тетрагональна.
6. Прикладом якої структури складнооксидних сполук є ітрій-алюмінієвий гранат ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)?
- а) шпінель;
 - б) гранат;
 - в) магнетоплюмбіт;
 - г) хроміт;
 - д) перовськіт.
7. У чому полягає суть методу катодного розпилення для отримання плівок?
- а) нагрівання речовини до кипіння у вакуумі;
 - б) бомбардування мішені позитивними іонами інертного газу в тліючому розряді;
 - в) хімічна взаємодія парів хлоридів;
 - г) охолодження розчинів у розплавах свинцю;
 - д) механічне втирання порошку в підкладку.
8. Який метод вирощування монокристалів передбачає «витягування» кристала з розплаву за допомогою затравочного кристала?
- а) метод Бріджмена;
 - б) метод Стокбаргера;
 - в) метод Чохральського;
 - г) зонна плавка;
 - д) метод Вернейля.
9. Як називається ріст кристалу при збереженні двовимірної відповідності орієнтації між підкладкою та шаром, що росте?
- а) топотаксичний ріст;
 - б) епітаксціальний ріст;
 - в) хаотична кристалізація;
 - г) аморфне осадження;
 - д) об'ємний ріст.
10. Який метод вирощування кристалів тугоплавких оксидів (наприклад, штучних рубінів) використовує високотемпературне полум'я, куди подається порошок шихти?
- а) метод Чохральського;
 - б) газополум'яний метод Вернейля;
 - в) метод спільного осадження;
 - г) анодне оксидування;
 - д) гідротермальний синтез.

Розв'яжіть задачі:

1. Магнітна сприйнятливість парамагнетика при температурі 293 К дорівнює $1,2 \cdot 10^{-5}$. Визначте магнітну сприйнятливість цього ж матеріалу при його охолодженні рідким азотом до температури 77 К, вважаючи, що він підпорядковується закону Кюрі.
2. Феромагнетик має температуру Кюрі (T_c) 1043 К (для заліза). Обчисліть його магнітну сприйнятливість (χ) при температурі 1100 К (у парамагнітному стані), якщо стала Кюрі (C) для цього матеріалу становить 0,5 К.
3. Для отримання кобальтового фериту за керамічною технологією використовується реакція: $\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{NiFe}_2\text{O}_4$. Розрахуйте маси вихідних нітратів ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у грамах), які необхідні для синтезу 200 г готового фериту.
4. Синтез магнетиту (Fe_3O_4) відбувається за реакцією Елмора. Розрахуйте маси вихідних солей феруму ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у грамах), які необхідні для синтезу 100 г магнетиту.
5. Синтез ітрій-алюмінієвого гранату ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) відбувається з нітратів. Розрахуйте маси вихідних нітратів ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у грамах), які необхідні для синтезу 150 г гранату.

Розділ 12. Хімічна переробка палива

Потреби людства у використанні різних видів енергії завжди стояли 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 домішки – *баласт*. До них відноситься вода та мінеральні речовини (глина, вапняк тощо), 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, буре та кам'яне вугілля),
- рідке (нафта),
- газоподібне (природні та попутний газу).

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. Він добувається 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 знижується кількість кисню та водню у зв'язку з відщепленням вуглекислого газу та води.

Мінеральна або неорганічна частина містить вологу, переважно ферум, кальцій, магній, алюміній, калій та натрій силікати, сульфіді, фосфати. 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. Вони отримуються при нагріванні палива без доступу повітря. Вміст летких речовин визначається при 850°C проводячи нагрівання протягом 7 хв за різницею маси палива з відніманням вологості палива.

§ 12.1. Виробництво водню

Гідрожен 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% гідрогену. Він є головним компонентом поверхневих речовин великих планет Сонячної системи – Юпітеру, Сатурну, Урану, а також білих і блакитних зірок. Гідрожен – це «космічне атомне паливо», джерело енергії Сонця і зірок. За приблизними оцінками поширеності елементів у Всесвіті його вміст перевищує 70 мас.%.

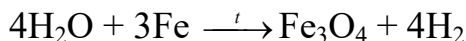
Водень – це проста речовина, яку утворює гідрожен. Він володіє надзвичайно низькою температурою кипіння $-252,8^{\circ}\text{C}$. У значних кількостях сконденсований водень вдалося одержати лише у 1898 р. (через 130 р. після його відкриття) англійському фізику Дж. Дьюару, чийм ім'ям було названо посудину 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. При використанні водню не утворюються парникові гази і не порушується колообіг води в природі.

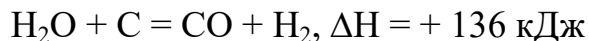
Запаси водню зв'язаного в органічних речовинах і у воді практично невичерпні. Розроблено численні процеси з розкладання води на складові. При нагріванні понад 2500°C вода розкладається на водень і кисень (*прямий термоліз*). Переважна більшість способів добування водню ґрунтується на його відновленні з хімічних сполук.

Водень можна отримати конверсією метану і його гомологів з подальшою конверсією чадного газу, конверсією чадного газу водяною парою і напівводяного газу, розділенням коксового газу шляхом зрідження всіх компонентів крім водню, електролізом води.

Залізопаровий 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:

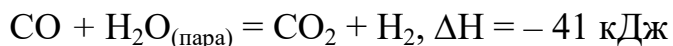


Відновлення води вугіллям. За температури понад 1000°C водяна пара взаємодіє з розжареним коксом з утворенням *водяного газу*, який є сумішшю водню з карбон (II) оксидом:



Водень відокремлюється від домішок (CO_2 , N_2 , 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 або твердий стан. За цим способом добувається дуже чистий водень, який використовується у харчовій промисловості для гідрогенізації жирів.

Найчастіше водяний газ разом з водяною парою за температури 400-500°C пропускається 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*):



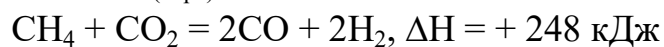
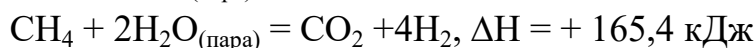
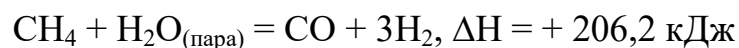
При *конверсії чадного газу* використовується конвертований газ що містить 20-40% CO . В якості каталізатору використовується ферум оксиди з додаванням хром, алюміній, калій і кальцій оксидів. Температура при цьому становить 450-500°C, що забезпечує отримання газової суміші на виході з вмістом 2-4% CO . 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 них.

В промисловості конверсія CO проводиться при атмосферному або підвищеному тиску. Конверсія здійснюється в *конверторах поличного типу* з радіальним рухом газу. Реакція здійснюється автотермічно. Газ що містить CO подається в *сатураційну башту*, яка 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. Отримана суміш надходить в конвертор, проходить через шар каталізатору та підігрівається до 480-520°C. *Конвертор* містить дві сходинок каталізатору на кожній з яких міститься по три шари каталізатору товщиною відповідно 300, 700 та 300 мм. Конвертор має діаметр 3,2 м, висоту 7 м з пропускною здатністю біля 6000 м³/год та об'ємною

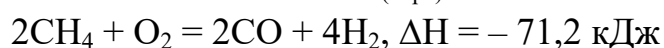
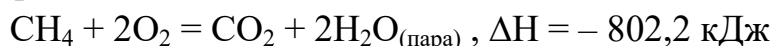
швидкістю 300 год^{-1} . Охолоджена в теплообміннику до $160-180^\circ\text{C}$ суміш газів надходить до водонагрівальної башти та нагріває воду з сатураційної башти від $55-65^\circ\text{C}$ до 90°C , а сама охолоджується до $85-90^\circ\text{C}$. Вуглекислий газ легко відокремлюється від водню пропусканням газової суміші під тиском крізь воду, а залишки CO поглинаються амоніачним розчином купрум (I) хлориду. Останнім часом конверсія проводиться під тиском $10-30 \cdot 10^5 \text{ Па}$, оскільки тиск 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 (об. %): 55% водню, 25% метану, 2% етану, 4-6% карбон (II) оксиду, 2% вуглекислого газу і 10-12% азоту. Чим вища температура прожарювання вугілля, тим більше утворюється водню і менше залишається вуглеводнів. За цим способом отримується водень що йде на синтезу амоніаку.

Взаємодія метану з водяною парою. Для синтезу амоніаку і гідрування вугілля водень добувається за реакцією взаємодії метану з водяною парою при високій температурі (*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:

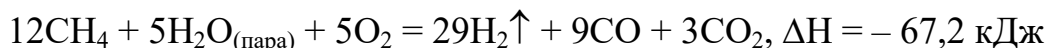


Ці реакції ендотермічні та потребують затрат теплоти. Водень отримується застосовуючи *внутрішнє згоряння*. До суміші газів додається кисень щоб частина метану згоріла до CO_2 та CO:



Конверсія метану проводиться при атмосферному тиску ($1,7-1,9 \cdot 10^5 \text{ Па}$) або при підвищеному тиску ($17-30 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Температура проведення реакцій $800-1100^\circ\text{C}$ за наявності каталізатору і $1350-1400^\circ\text{C}$ без каталізатору. В якості каталізатору використовується нікель нанесений на алюміній оксид або магній оксид. При конверсії метану використовується суміш природного газу, водяної пари і збагачене киснем повітря (40-50 об.% O_2).

Співвідношення між компонентами реакційної суміші добирається таким чином, щоб процес був слабо екзотермічним:



Процес конверсії метану ведеться у дві стадії: спочатку при високій температурі, а потім збільшується концентрація водяного пару та дещо знижується температура. Для прискорення реакції при нижчих температурах використовуються нікелеві каталізатори з активаторами алюмінію, хрому, мангану, що нанесені на глинозем. Конверсія проводиться 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 $85-90^\circ\text{C}$ та насичується водяним паром до співвідношення *пар : газ* = $0,7 : 1$. Вміст водяного пару в суміші доводиться до співвідношення $1,1 : 1$ та нагрівається в теплообміннику до $500-600^\circ\text{C}$. Суміш надходить в *змішувач* куди подається 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 $1050-1100^\circ\text{C}$, а на виході з реактора $800-900^\circ\text{C}$. Суміш газів що має залишок метану $0,5-2,0\%$ надходить в *зволжувач* та *теплообмінник*, де охолоджується до 400°C . Отриманий газ направляєється 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 $25-35^\circ\text{C}$ в конденсаційній башті, після чого очищається від домішок CO та CO₂. Ступінь конверсії метану при цьому становить приблизно 70%.

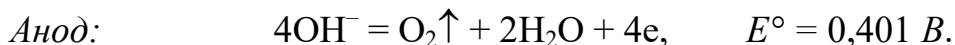
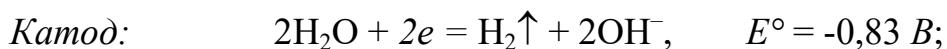
Низькотемпературна конденсація. Зазвичай процес здійснюється при тиску газу $40 \cdot 10^5 \text{ Па}$ за температури -158°C , при чому отримується 93-94%-вий водень. При концентрації водню у вихідному газі більше 40% ступінь його вилучення може досягати 95%. Витрата енергії на концентрування водню від 70% до 90% становить приблизно $22 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ на 1000 м^3 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 $68 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ на 1000 м^3 водню.

Отримання водню електролізом води. Електроліз води один з найбільш відомих і добре досліджених методів отримання водню. Він забезпечує одержання чистого продукту (99,6-99,9% H_2) 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 використовуються лужні розчини (30%-вий натрій гідроксид або 40%-вий калій гідроксид). При цьому на електродах які виготовлені із заліза або нікелю відбуваються наступні процеси:



Процес електрохімічного розкладу води дуже енергоємкий. Теоретично для добування 1 м^3 водню за нормальних умов потрібно затратити близько $2,8 \text{ кВт} \cdot \text{год}$ електроенергії. Насправді ж її затрати майже вдвічі більші внаслідок перенапруги на електродах та омичного опору електроліту й діафрагми. За цим способом у промисловості добувається близько 20% усієї кількості водню.

§ 12.2. Технології хімічної переробки твердого палива

До твердого палива відноситься деревина, торф, горючі сланці, буре та кам'яне 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 може перевозитися на великі відстані. При використанні дрібнозернистого палива воно брикетується. Кам'яне вугілля подрібнюється, змішується з пеком і нагріта суміш пресується.

наприкінці XVIII – початку XIX ст. (виробництво кам'яновугільного коксу, одержання вугілля для бездимного спалювання, виробництво світильного газу тощо). Значна частина процесів термічної переробки палива що використовуються у наші дні, особливо коксохімічне виробництво, сформувалася в результаті тривалої еволюції технічних і апаратурних рішень та відрізняється відносно сприятливими витратами, енергетичними й екологічними показниками. У будь-яких варіантах процесу отримуються 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. Він здійснюється 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 застосовується як відновник різних металів, каталізатор та для виготовлення активованого вугілля. Сировиною для переробки деревини слугують стовбури дерев. Поряд з вуглевипалюванням здійснюється суха перегонка 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 розклад 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 неконденсованих газів і зменшується вихід смоли за рахунок її піролізу.

Піроліз проводиться в *тунельних печах* (рис. 91). 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 неконденсовані гази, які виносять леткі продукти піролізу деревини. Через кожні 2 години відбувається переміщення на одну вагонетку. Весь процес триває близько трьох діб.

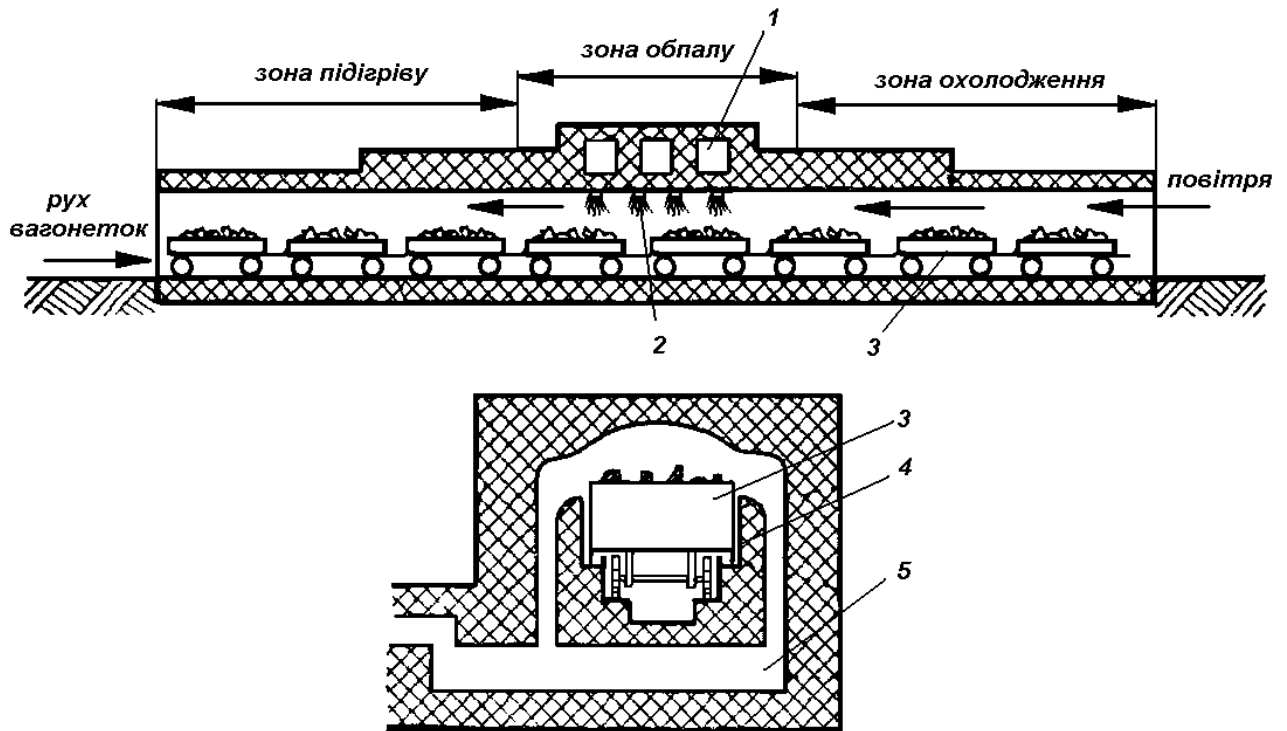


Рис. 91. Тунельна піч для піролізу деревини: 1 – канали для подачі повітря, 2 – пальники, 3 – вагонетки з деревиною, 4 – піщаний заслін, 5 – димохід.

Також процес піролізу деревини здійснюється у *шахтних печах* (рис. 92), 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.

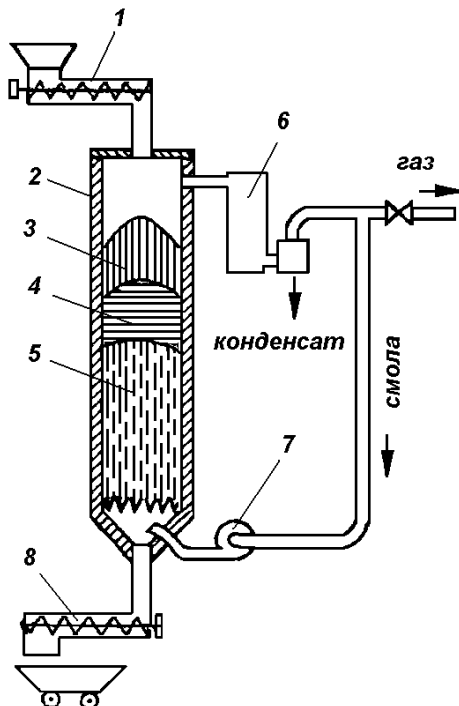


Рис. 92. Реторта безперервної дії для піролізу деревини: 1 – шнек для завантаження деревини, 2 – реторта, 3 – зона підігріву, 4 – зона відпалу, 5 – зона охолодження, 6 – холодильник, 7 – вентилятор, 8 – шнек для вивантаження деревного вугілля.

Після охолодження летких продуктів отримується смола, надсмольна та підсмольна вода і неконденсовані гази. До складу смоли входять феноли, спирти, карбонові кислоти, вуглеводні, гетероциклічні сполуки (фурани і силван – метилфуран). У водному конденсаті присутні спирти, кетони і кислоти з 1-4 атомами карбону. Неконденсовані гази містять 50% CO_2 , 34% CO , 14% CH_4 та 1-2% H_2 .

§ 12.3. Коксування кам'яного вугілля

Для отримання коксу використовується коксове кам'яне вугілля, яке приблизно при 350°C спікається та перетворюється в пластичну масу. При вищих температурах густішає і склеює дрібні частки вугілля. Запаси такого вугілля є обмежені, тому для коксування воно змішується додатково з газовими, жирними, пісними видами вугілля що спікаються.

Процес коксування починається при температурі вище 100°C. До 200°C виділяється волога і поглинуті вугіллям гази (CO_2 , CH_4), а до 350°C починають розкладатись органічні речовини з виділенням CO , H_2O та інших сполук. Під час подальшого нагрівання настає пластичний стан, інтенсивно розкладається вугільна маса та виділяються первинні продукти у вигляді газів та смоли. Смола 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*).

Процес коксування в сучасних печах футерованих динасовою (вогнетривкою) цеглою триває 12-14 години при 1000-1100°C. Коксування відбувається за періодичною схемою. Печі для коксування об'єднані в батареї (рис. 93) по 60-80 печей потужністю 20 т/добу кожна. Процес коксування в батареях фактично здійснюється безперервно. Завантаження шихти і вивантаження коксу проводиться 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 (в об.%) 54-59% водню, 23-28% метану, 5-7% CO , 3-5% азоту, 2-3% важких вуглеводнів, 1-2% CO_2 . Для рівномірного розподілу тепла та газів простінки розділені вертикальними перетинками на канали – *вертикали*, яких міститься по 25-30 в кожному простінку (рис. 94). Гази видаляються з печі через регенератори які працюють попарно за принципом протитоку, нагріваючи їх. 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 .

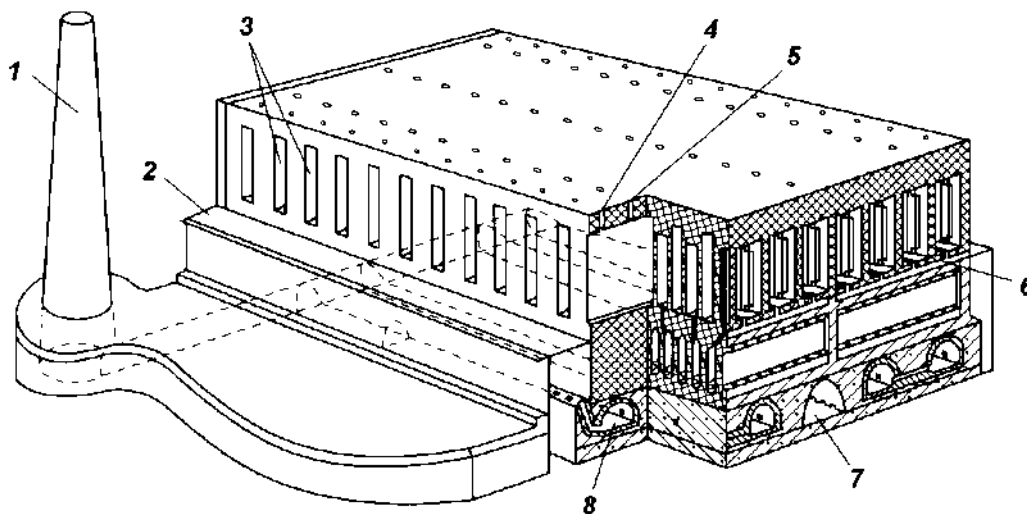


Рис. 93. Зовнішній вигляд коксової батареї: 1 – димова труба, 2 – робочий майданчик, 3 – камери коксування, 4 – газовивідні люки, 5 – завантажувальні люки, 6 – газопідвідний канал, 7 – вентиляційний канал, 8 – паливний простінок.

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 всього 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*.

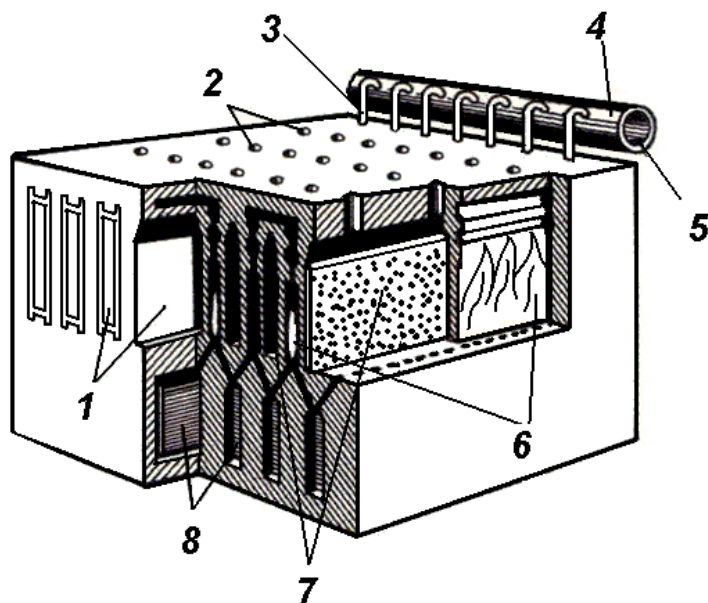


Рис. 94. Схема коксової печі: 1 – камери коксування, 2 – завантажувальні люки, 3 – газопроводи летких продуктів, 4 – газозбірник, 5 – конденсована смола, 6 – простінки для нагрівання печі, 7 – кам'яне вугілля, 8 – регенератори повітря.

Сировина піддається грохоченню, подрібненню на *валкових дробарках*, збагачується гравітаційним методом або флотацією та зневоднюється в грохотах або центрифугах. 85-90% шихти 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 масою близько 16 т завантажується в піч через завантажувальні люки (3-4 шт), при цьому 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. Отриманий кокс передає тепло внутрішнім шарам шихти і т.д., поки весь шар шихти з обох боків камери печі не прококсується до середніх шарів шихти.

Після закінчення процесу газозбірники відключаються. За допомогою машин відкриваються двері печі і коксовиштовхувальною машиною виштовхується коксовий пиріг у спеціальний вагон, який подає кокс на гасіння. Після вивантаження коксу піч закривається і знову завантажується шихтою.

Гаситься кокс водою або інертним газом (аргоном або азотом) у спеціальному приміщенні. Під час гасіння кокс розтріскується внаслідок різкого перепаду температури. Погашений кокс транспортом подається на сортування. Кокс являє собою тверду матово-чорну речовину пористої будови, який піддається грохоченню на три фракції: *металургійний кокс* з розміром шматків більше 25 мм, *коксовий горішок* – 25-10 мм і *коксовий дріб'язок* – менше 10 мм. Металургійного коксу утворюється 94%, коксового горішку – 2,5% і коксового 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 називається *прямим коксовим газом*. Вона безперервно виділяється через *газозбірник*. Продукти коксового газу поділяються 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 не змішуються з водою. 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;

6) 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 з температури близько 700°C складає 340-350 м³ на 1 т сухої шихти.

Спочатку коксовий газ охолоджується до 70-80°C в *газозбірнику* холодною надсмольною водою що циркулює в системі. Відбувається конденсація парів смоли (80-130 г з 1 м³ газу), води та відділення твердих частин – *фусів*. Парогазова суміш охолоджується водою до 20-30°C в *трубчастих холодильниках*. Конденсат відділяється в *сепараторах* від газу, у *збірниках-освітлювачах* розділяється на надсмольну воду і твердий залишок. Газ містить тонкодисперсні частини смоли, яка видаляється в *електрофільтрах* при напрузі 60-70 кВ. Амоніак (8-13 г з 1 м³ газу) уловлюється 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 абсорбцію маслами бензенових вуглеводнів при 20-25°C в *скруберах*. В якості поглиначів використовується кам'яновугільне або солярове масло. Установка для отримання ароматичних вуглеводнів складається з трьох скрубєрів діаметром 5,5 м та висотою 40 м з металевою спіральною насадкою. Газ надходить знизу до першого скрубєру, 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. Вона 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 висококиплячі 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 *некову 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. Фенольна фракція використовується для отримання фенолів, які добуваються обробкою 15-20%-вим розчином натрій гідроксиду, при чому феноляти розчиняються у водному шарі та відділяються від масла. Феноляти обробляються вуглекислим газом, в результаті чого утворюється фенол, крезол, ксилени. Промиваючи фракцію 30%-вою сульфатною кислотою отримуються основи, а при кристалізації – нафталін, антрацен, карбазол, фенантрен. Кристалізація проводиться в механічних *кристалізаторах* що охолоджуються водою, після чого нафталін або антрацен центрифугується та пресується під тиском $30-60 \cdot 10^5 \text{ Па}$, промивається концентрованою сульфатною кислотою та переганяється або сублімується. 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 отримується напівкокс, напівкоксовий газ, напівкоксова смола.

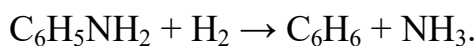
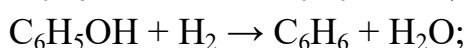
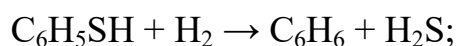
§ 12.4. Гідрогенізація вугілля

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 тощо. 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 тощо. В 1940-х роках 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 гідрогену переважна більшість карбону перебуває в графітізованому вигляді, наприклад в антрациті, і тому карбон мало утворює високомолекулярних сполук. При певних умовах ці сполуки

приєднують гідроген і деструкцією або гідруванням утворюють менш складні і більш леткі сполуки.

Гідрогенізація – 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, оксигеновмісні і нітрогеновмісні сполуки, які в першій стадії гідрування перетворюються у гідроген сульфід, воду та амоніак, а також відповідні вуглеводні:



Для гідрогенізації вугілля застосовується 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. У результаті такої механо-хімічної активації поверхні підвищується реакційна здатність вугілля. Важливе місце займає висушування. Волога що заповнює пори перешкоджає проникненню у вугілля реагентів. Вугілля висушується до залишкового вмісту вологи 1,5% з використанням трубчатих парових сушарок, вихрових камер, труб-сушарок у яких теплоносієм слугують гарячі пічні гази з мінімальним вмістом кисню (0,1-0,2). Щоб уникнути зниження реакційної здатності вугілля нагрівається до 150-200°C.

Для збільшення ступеня перетворення *ОМВ* в рідкі продукти на поверхню вугілля наноситься 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 $100-140 \cdot 10^5 \text{Па}$. Однак застосування каталізаторів обмежене через труднощі регенерації з суміші із залишком непереробленого вугілля. Тому в багатьох процесах застосовуються дешеві, хоча й малоактивні, каталізатори (наприклад *червоний шлам* – відходи виробництва алюмінію з бокситів), компенсуючи недостатню активність підвищенням тиску водню до $300-700 \cdot 10^5 \text{Па}$. 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 $> 325^{\circ}\text{C}$) 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 тощо).

Регенерація каталізатору в першій стадії супроводжується частковими його втратами, тому використовується 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 надходять 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. 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 гази, 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 ректифікуються з утворенням «*широкої фракції*» з температурою кипіння $300-320^{\circ}\text{C}$.

Отримана вуглемасляна паста, в суміші із циркулюючим воденьвмісним газом (80-85% H_2 на вході і 75-80% – на виході) нагрівається у системі теплообміну *трубчатой печі* і направляється на гідрогенізацію в реактор. На 1 *т* пасти вводиться 1,5-5,5 тис. м^3 газу. При зростанні температури збільшується швидкість деструкції *ОМВ*, однак зменшується швидкість гідрогенізації. Гідрогенізація здійснюється у трьох або чотирьох послідовно розташованих циліндричних пустотілих реакторах. Тривалість гідрогенізації вугілля визначається об'ємною швидкістю подачі вуглемасляної пасти в реакційну систему. Оптимальна об'ємна швидкість підбирається емпірично й становить 0,8-1,4 *т* на 1 м^3 реакційного об'єму за годину.

Продукти реакції розділяються у сепараторі на парогазову суміш і важкий залишок – шлам. З першого потоку виділяються рідкі продукти (масло, воду) і газ. Газ після відділення насичених вуглеводнів ($\text{C}_1 - \text{C}_4$), NH_3 , H_2S , CO_2 і CO , H_2O , збагачується 95-97%-вим воднем і повертається у процес. Шлам

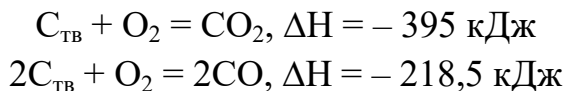
розділяється на рідкі продукти й твердий залишок. Рідкі продукти після видалення води піддаються дистиляції на фракцію з температурою кипіння до 325-400°C і залишок, який повертається у процес для приготування пасти. У зв'язку зі складною будовою *ОМВ* та різною реакційною здатністю її фрагментів кінцеві 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 каталізатору, що майже не отруюється та може працювати без регенерації 5 років, тому це більш дорогі молібден та вольфрам сульфід. Продуктами є речовини що використовуються в якості сировини для виробництва бензину (бензин та середнє масло, яке знову повертається на гідрування). Гідрування здійснюється в контактних колонах з 6-7 полицями каталізатору, які виготовлені зі сталі, при температурі 360-460°C та тиску 200-700·10⁵Па. Для підтримання температури на полиці вводиться 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 каталізаторів зумовлює повне насичення зв'язків вуглеводнів які утворюються. Крім газів ароматизації ці газові суміші містять зовсім незначну кількість ненасичених вуглеводнів.

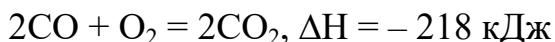
§ 12.5. Газифікація твердого палива

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 добувається повітряний, водяний, паро-повітряний, паро-кисневий *генераторні гази*, які відрізняються за складом та властивостями. Використовуються різні модифікації промислових процесів газифікації вугілля, найпоширенішими з яких є технології Лургі (стаціонарний шар грудкового вугілля), Вінклера (киплячий шар вугільних частинок), Копперс-Тотцека (пило-вугільний потік), Тексако (водно-вугільна суспензія). Ефективність процесів газифікації може істотно підвищуватися при використанні відповідних каталізаторів, що дозволяють знижувати температуру при збереженні високої швидкості процесу й регулювати склад продуктів.

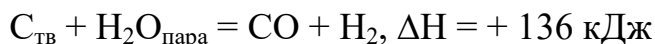
Методом неповного згоряння можна тверде і рідке паливо перетворити у високоякісне газоподібне, використовуючи дуже низькі сорти твердого чи рідкого палива. Процес перетворення твердого палива у газоподібне називається *газифікацією*. Вона здійснюється в апаратах які називаються *газогенераторами*. В основі газифікації лежать реакції карбону з киснем:



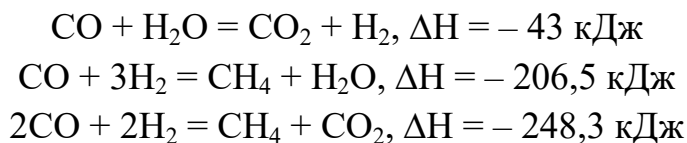
При певних умовах карбон монооксид реагує з киснем, а вуглекислий газ з коксом:



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 оксигеновмісні речовини, наприклад водяну пару:



Ця реакція практично зміщується вправо 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. 95). В нижній частині стінки не футеровані та занурені у чашу яка заповнена водою. Чаша постійно обертається та утворює водяний заслін. Паливо подається згори і за

допомогою розподільного конусу рівномірно заповнює весь об'єм газогенератора. Продування газогенератору здійснюється знизу через центральну трубу. Для дуття застосовується повітря. До повітря додається водяна пара з розрахунком, щоб відбувалось зниження температури нижче 1000°C . В нижній частині генератору температура може підніматись до $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$. Там же вмонтована обертова колосникова решітка за допомогою якої видаляється певна кількість золи.

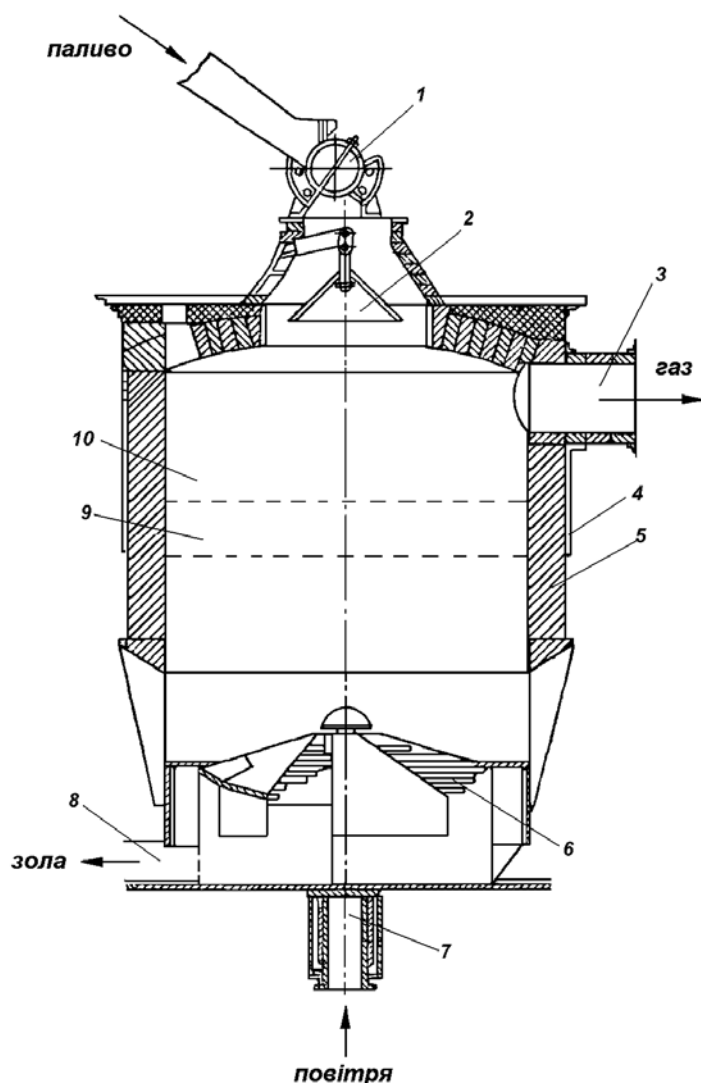


Рис. 95. Схема будови газогенератору:

- 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.

Склад генераторного газу повинен наблизитись (в об.%) до 32-34% CO та 59-65% азоту, інше – домішки CO_2 , метану, водню. Потужність газогенератору $5,4 \text{ м}^3$ на кг палива, теплотворна здатність $4,4\text{--}4,9 \text{ МДж/м}^3$. Таким чином ККД газифікації досягає 72%.

Виробляється водяний газ у газогенераторах, в яких застосовується продування спочатку повітря, а потім водяної пари. Якщо застосовується 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. Гази які утворюються при нагріванні генератору містять багато вуглекислого газу і азоту, тому вони частково викидаються в атмосферу. Весь процес виробництва водяного газу поділяється на шість фаз тривалість яких різна. Повний цикл при автоматичному перемиканні напрямків потоків газів триває 4 хв. Чим коротший цикл, тим стабільніший температурний режим у газогенераторі. Практичний склад водяного газу (в об.%) становить 32-34% CO, 50-52% H₂, 8-9% CO₂ та домішки азоту, з теплотворною здатністю близько 10-11 МДж/м³. Переважно водяний газ використовується для синтезів на основі суміші чадного газу з воднем.

Виробництво побутового газу з вмістом метану 14-18 об.% і високою теплотворною здатністю здійснюється при $20\text{-}30 \cdot 10^5 \text{ Па}$ 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 виносяться 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 при температурі 300°C та містить до 50% золи, яка уловлюється в циклонах. Потужність генератору 20-80 тис. м³/год. Основними компонентами газу (в об.%) 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 розробляються 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 використовуються 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.

В якості каталітично активних матеріалів можна використовувати дешеві й доступні металургійні і котельні шлаки, які містять Fe, Ni, Mn тощо та здатні каталізувати реакції окиснення, конверсії CO і вуглеводнів, метанування. Такі каталітичноактивні матеріали можна використовувати в процесі газифікації до їхнього повного зношення. У режимі циркуляції часток 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 у 1888 р. В земній корі буриться свердловини на відстані 15-20 м одна від одної та з'єднуються каналом що проходить через пласт вугілля. Через одні свердловини вдувається повітря та водяна пара, а через інші – відводиться генераторний газ. Нажаль вміст цінних компонентів в газі є незначний. Він містить (в об.%) водню – 12-16%, а CO – 6-10%, внаслідок чого газ має низьку теплотворну здатність – 3-4 МДж/м³.

§ 12.6. Нафта та продукти її переробки

Нафта – це суміш вуглеводнів різних класів: ароматичних, нафтиєвих 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 нафта поділяється на шість груп: метанова, метано-нафтиєва, нафтиєва, метано-нафтиєво-ароматична, нафтиєво-ароматична і ароматична. Найстаріші нафти метанові, а наймолодші ароматичні. При утворенні нафти перетворення відбувалися від ароматичних, через нафтиєві (гідрування), до парафінових (дециклізація і гідрування). Нафта складається в основному з карбону (83-87%) та гідрогену (12-14%), а також неуглеводневої частини. Неуглеводнева частина містить сульфур (0,5-2,5%) у вигляді меркаптанів, сульфідів, дисульфідів жирного ряду, кисень у вигляді нафтиєвих 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. Розрізняється три періоди використання нафти в залежності від продуктів які використовувались:

- ✓ *гасовий*, коли з нафти виділявся гас (керосин), а інші продукти викидались,
- ✓ *гасово-масляний*, коли з мазуту додатково відділялись масла,
- ✓ *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 тощо.

Для добування нафти в земній корі буряться буровими вишками висотою до 54 м свердловини діаметром 150-220 мм. Буріння здійснюється 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 вставляється колона обсадних труб і заповнюється затрубний простір цементом, після чого продовжується буріння свердловини меншого діаметру. Продуктивний пласт під яким міститься нафта відкривається 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 летких вуглеводнів – метану, етану, пропану та бутану. Гази з високим вмістом метану називаються сухими, а з високим вмістом пропану – жирними. Нафта добувається 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 вдувається нафтовий газ або повітря, які захоплюють частинки нафти і виносять через внутрішню колону труб). Для підвищення нафтовіддачі збіднених родовищ використовуються різні методи: гідравлічний розрив пласту, кислотна обробка, подача 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* поділяються на карбюраторне, дизельне та реактивне. Карбюраторне паливо поділяється на легке і важке, яке займається в двигуні внутрішнього згорання 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 ізookтану (2,2,4-триметипентану) з *n*-гептаном (в об.%). Детонаційна стійкість ізookтану береться 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 ізookтану 90% та 10% *n*-гептану. Бензини що мають стійкість більшу за стійкість ізookтану 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 має 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 додаються антидетонатори. Найпоширенішим антидетонатором був плюмбум тетраетил $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, що входив 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 додаватись менш шкідливі речовини, що є високооктановими компонентами, серед яких ізookтан, триптан, кумол, ефіри, спирти та інші високооктанові органічні речовини, наприклад метилциклопентадієніл (манган карбоніл $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$)

Дизельне паливо використовується для двигунів внутрішнього згорання в яких воно займається від стиснення. До дизельного палива відноситься керосин, газойль, соляровий дистилят – це фракції що киплять в досить вузькому інтервалі температур 200-350°C. Еталоном дизельного палива прийнято суміш цетану (гексадекану – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) з α -метилнафталіном ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$), 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 підвищується пероксидними сполуками.

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 згоряння (авіаційне, автомобільне, тракторне, дизельне);
- 3) циліндрове – для парових машин що працюють з насиченою чи перегрітою парою;
- 4) спеціальні (турбінне, компресорне, трансформаторне, перфюмерне, медичне тощо).

Масла характеризуються відповідною в'язкістю, масляністю і стійкістю проти окиснювачів, вмістом води, температурою застигання та займання, густиною, кислотністю, зольністю та стабільністю. Щоб підвищити стійкість проти окиснення до масел додаються антиокиснювачі – різноманітні амінофеноли.

Переробка нафти та нафтопродуктів. Природна нафта завжди містить розчинені попутні гази, воду та тверді частки 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 нафта зневоднюється, тому що наявність води разом з розчиненими в ній солями призводить до зайвих витрат тепла і корозії апаратури. Руйнування емульсії здійснюється такими способами: нагрівання нафти до 140°C, центрифугуванням, за допомогою деемульгаторів і електродегідраторів. В якості деемульгаторів використовується фенол, нафтові кислоти, сульфатові масла та нейтралізований чорний контакт (продукт нейтралізації відходів сульфатнокислотної очистки нафтопродуктів), якого додається 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 вміст води в нафті знижується до 0,1%, а солей до 70-100 мг/л.

Зневоднена нафта піддається *атмосферно-вакуумній перегонці* (рис. 96): відгонка легких фракцій здійснюється при атмосферному тиску, а перегонка мазуту з виділенням масел – під вакуумом. В сучасних установках для перегонки нафти застосовується метод одноразового нагрівання продуктів переробки в *трубчастих печах* з наступною подачею нагрітої маси в *ректифікаційну колону*. Колона зрошується найбільш легкою фракцією і з неї відбирається

кілька різних фракцій. Для ефективнішої роботи в колону подається перегріта водяна пара, яка не змішується з нафтопродуктами і легко розділяється.

Нафта насосом подається через систему теплообмінників де підігрівається до $170-175^{\circ}\text{C}$ за рахунок тепла *дистилятів* (фракцій). Нафта в трубках знаходиться під незначним тиском що створюється компресорами і надходить в трубчасту піч. Нагріта до 320°C нафта подається в ректифікаційну колону де тиск знижується до атмосферного і леткі компоненти випаровуються.

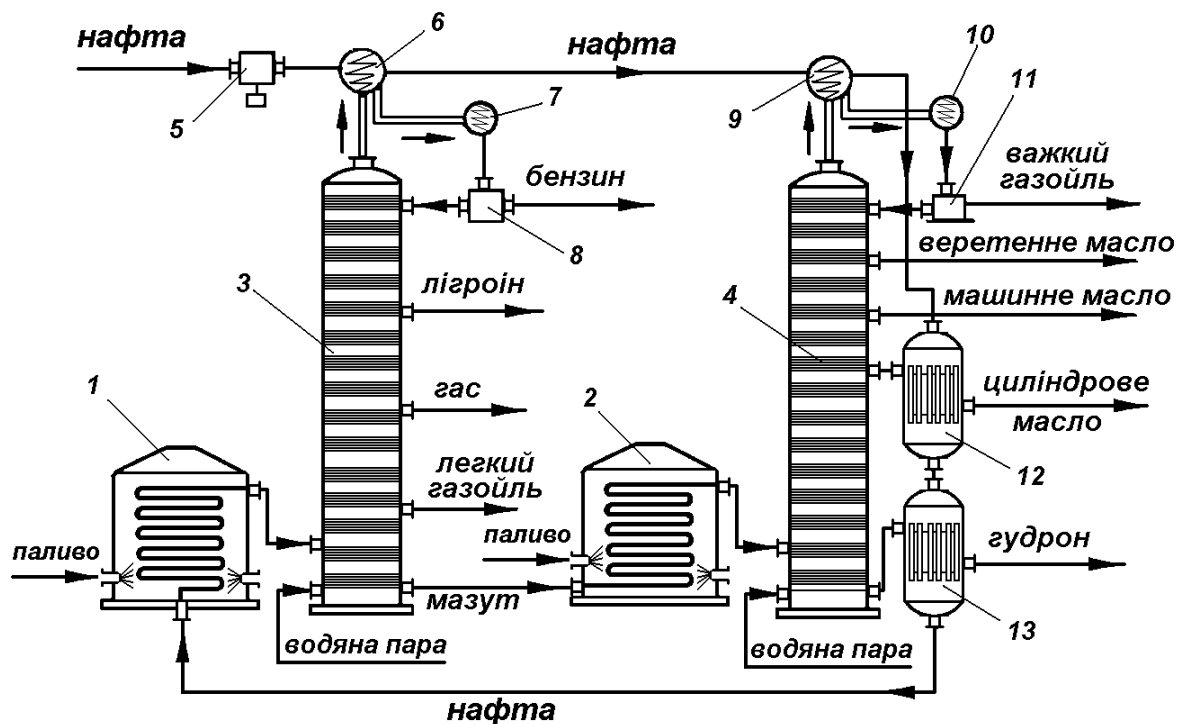


Рис. 96. Схема установки для атмосферно-вакуумної ректифікації нафти: 1, 2 – трубчасті печі, 3 – ректифікаційна колона, що працює під атмосферним тиском, 4 – ректифікаційна колона, що працює під вакуумом, 5 – насос подачі нафти, 6, 9, 12, 13 – теплообмінники, 7, 10 – холодильники-конденсатори, 8, 11 – приймачі легкокиплячих речовин.

Найчастіше використовуються колони з барботажними ковпачками тарілчастого типу (рис. 97). 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 перетинок (тарілок), в 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. Пара у вигляді бульбашок виходячи через зубці ковпачків побулькує через шар флегми на тарілці. Пара нагріває флегму випаровуючи з неї легкокиплячі вуглеводи, а менш леткі що містяться в парах конденсуються і залишаються у флегмі яка

стікає донизу. Зверху колона зрошується найлегшекиплячою фракцією – бензином.

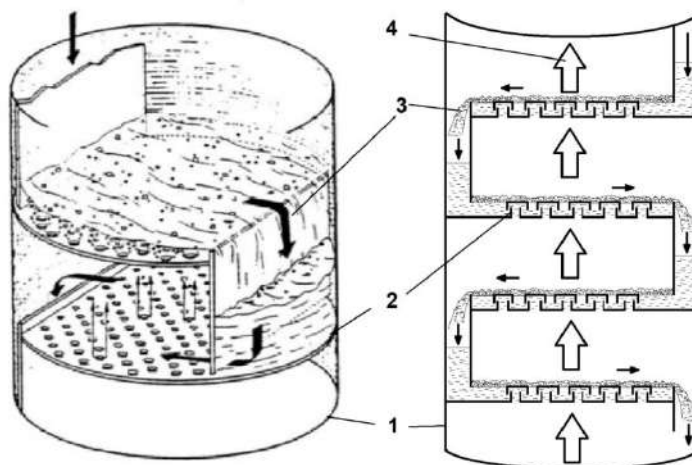


Рис. 97. Схема ректифікаційної колони тарілчастого типу з барботажними ковпачками: 1 – ректифікаційна колона, 2 – тарілки з барботажними ковпачками, 3 – напрям потоку рідини, 4 – напрям потоку газу.

Окремі дистиляти з метою додатково видалення домішок летких компонентів відводяться у *відпарні секції колони* що містять по 6-8 тарілок. Із першої колони відбирається бензин (14-15%), лігроїн (7-9%), гас (17-18%) і легкий 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. Нагрітий мазут подається в ректифікаційну колону що зрошується важким газойлем. З цієї колони відбирається 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 пальниками що вмонтовані в стінки печі.

Попутні газу містять метан, етан, пропан, бутан і невелику кількість пентану і гексану. Зрідженням таких газів добувається рідина що називається *газовим бензином*. Додавання його до авіаційного та автомобільного бензинів значно покращує пускові якості палива.

§ 12.7. Крекінг вуглеводнів

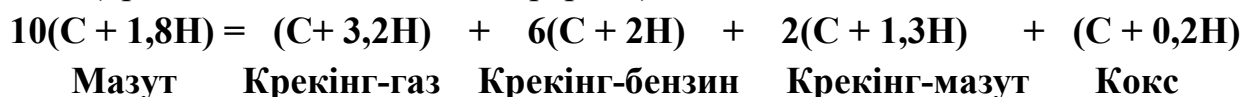
Крекінг вуглеводнів – це розкладання їх при нагріванні. Він може бути термічним (без каталізатору) і каталітичним (в присутності каталізатору). Під час термічного крекінгу відбувається розривання довгих карбонових ланцюгів з

утворенням парафінів (алканів) і олефінів (алкенів) 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 піддаються практично всі вуглеводні. Крекінг нафтопродуктів застосовується 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 піддається мазут, баланс якого зображується 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 здійснюється 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 формуються газові і солярові фракції, з яких в другій стадії утворюються легкі фракції бензинів.

Мазут подається у колону в якій відбувається змішування з продуктами термічного крекінгу та відділяються 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 подається під тиском 50-70·10⁵Па та нагрітий до 500-550°C 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 отримується 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 використовуються в якості сировини для хімічної промисловості, та масла до 45-47% від маси сировини. З масла одержується 20% бензену, 16% толуену і 11% ксилену. Ароматичні вуглеводні додаються до авіаційного бензину.

Каталітичний крекінг здійснюється при наявності безводного алюміній хлориду – найкращого каталізатору реакцій алкілування. Також в якості каталізатору використовуються алюмосилікати, які 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 при додаванні етилової рідини. Пізніше в якості каталізаторів почали застосовувати природні алюмосилікати.

Подрібнений каталізатор до 0,02-0,1 мм вводиться 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 регенерується. Для цього він відправляється на випалювання за температури 500-550°C. Сировина насосом подається в *трубчасту ніч* де підігрівається, змішується з регенованим каталізатором та частиною свіжого каталізатору і направляється в *реактор*. Продукти крекінгу відправляються на ректифікацію, а каталізатор під силою тяжіння падає у *відпарний апарат* де водяною парою очищується від продуктів. Каталізатор повітрям направляється в *регенераційну колону* (рис. 98). В результаті каталітичного крекінгу отримується бензин з виходом до 70% і октановим числом А76-82 та газу (12-15 об.%) що містять вуглеводні з 1-4 атомами карбону.

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 недостатня, тому він виробляється 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).

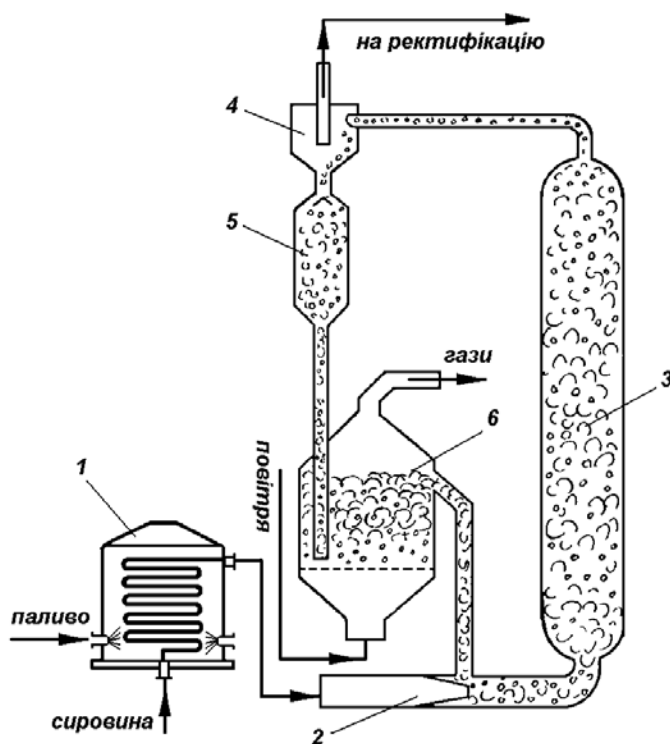
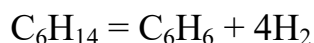


Рис. 98. Схема установки для каталітичного крекінгу з потоком пиловидного каталізатору:

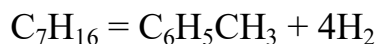
- 1 – трубчаста піч,
- 2 – ежектор,
- 3 – реактор з рухомих каталізатором,
- 4 – сепаратор,
- 5 – відпарна колона,
- 6 – регенераційна колона.

Кращім є платформінг, оскільки платиновий каталізатор працює довше і дає більший вихід ароматичних вуглеводнів. Крім ароматичних вуглеводнів утворюються також ізопарафіни. Якщо платформінг проводити при $480-510^{\circ}\text{C}$ 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 гази, що складають 5-15% від маси сировини.

Процес ароматизації парафінових вуглеводнів здійснюється у дві стадії: *циклізації* і *дегідрування*. Сумарна реакція записується рівнянням:



З гептану відповідно утворюється толуен:



Ароматизація парафінових вуглеводнів здійснюється при 500°C і тиску $15-20 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а нафтових вуглеводнів – при 550°C і тиску $30-60 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

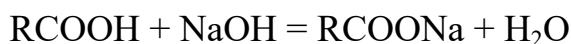
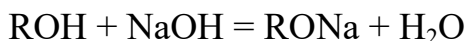
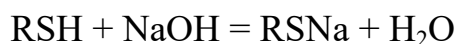
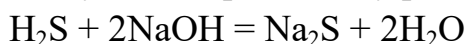
§ 12.8. Очищення нафтопродуктів

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 продуктів переробки нафти, а також парафінів, алкенів та ароматичних вуглеводнів з 90-93%-вою сульфатною кислотою при кімнатній температурі реагують сульфурвмісні сполуки (тіофен), дієнові та алкени. Ароматичні сполуки реагують з сульфатною кислотою тільки при високій температурі, а парафіни зовсім не реагують. Алкени утворюють алкілсульфати які розчинні в сульфатній кислоті. Дієнові і асфальтени під дією сульфатної кислоти полімеризуються і випадають з очищених продуктів у вигляді чорної маси (*чорний контакт* або *кислий гудрон*) яка нейтралізується і використовується для деемульгції сирої нафти.

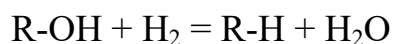
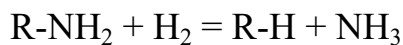
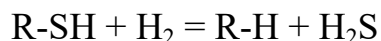
З метою зменшити витрату сульфатної кислоти і запобігти виділенню з нафтопродуктів алкенів, сульфатна кислота добавляється невеликими порціями при ретельному перемішуванні. Щоб очистити нафтопродукти від залишків сульфатної кислоти їх промивають водою, розчином соди або лугу.

Лужний метод. Нафтопродукти з великим вмістом сульфурвмісних сполук (меркаптанів, нафтенових 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 вводиться метанол, який сприяє переходу їх у водно-метанольну фазу.

Метод гідроочищення. Нафтопродукти гідруються при 260-430°C і тиску 10-100·10⁵Па за наявності відповідних каталізаторів, наприклад алюмомолібдату. При цьому гідруються меркаптани, аміни та оксигеновмісні сполуки:



Гідроген сульфід і амоніак уловлюється і переробляється на відповідні продукти. Одночасно гідруються дієнові сполуки і частково алкени. На очищення 1 м³ нафтопродуктів витрачається 9-18 м³ водню. Тому метод гідроочищення комбінується з методом ароматизації вуглеводів, при якому виділяється велика кількість водню. Метод гідроочищення застосовується 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, дієнові і частково алкени, полімеризуються, а смоли адсорбуються. Процес очищення парофазним методом здійснюється при $230-370^{\circ}\text{C}$ і тиску $50-55 \cdot 10^5 \text{Па}$, а рідинно-фазним – при $390-420^{\circ}\text{C}$ і тиску $40-50 \cdot 10^5 \text{Па}$. Якщо масла очищуються методом *вибіркової екстракції*, то для цього застосовуються різні розчинники.

Контрольні питання та завдання

1. З якою метою проводять обробку твердого палива? Чому воно не використовується 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. На якому принципі заснований процес перегонки нафти? Які термічні процес при цьому відбуваються?
5. Більшість продуктів ректифікації нафти піддаються крекінгу. З якою метою?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Що таке коксування для утворення коксу?
 - а) нагрівання твердого палива до 800°C в потоці азоту;
 - б) нагрівання рідкого палива до 800°C без доступу повітря;
 - в) розклад твердого палива в присутності повітря при температурі 1000°C ;
 - г) нагрівання рідкого палива при 1000°C ;
 - д) розклад твердого палива без доступу повітря при температурі 1000°C і вище.
2. Газогенератор використовується для:
 - а) коксування твердого палива;
 - б) очищення твердого палива;
 - в) газифікації твердого палива;
 - г) гідрогенізації твердого палива;
 - д) гідрогенізації рідкого палива.
3. Після виштовхування коксу з печей він відправляється на гасіння:
 - а) киснем;
 - б) повітрям;
 - в) озonom;

- г) водою;
 - д) воднем.
4. Якість бензину визначається за допомогою:
- а) гептанового числа;
 - б) цетанового числа;
 - в) октанового числа;
 - г) пірогалолу;
 - д) деканового числа.
5. На вакуумну ректифікацію відправляється фракція нафти:
- а) гудрон;
 - б) бензин;
 - в) керосин;
 - г) газойль;
 - д) мазут.
6. Після атмосферно-вакуумної перегонки в твердому стані залишається:
- а) керосин;
 - б) гудрон;
 - в) мазут;
 - г) веретенне масло;
 - д) газойль.
7. Який каталізатор використовується для ароматизації нафтопродуктів:
- а) Cr_2O_3 ;
 - б) ZnO ;
 - в) Pt та Al;
 - г) Pt;
 - д) MoO_3 .
8. Якість дизельного палива визначається за допомогою:
- а) карбінолу;
 - б) деканового числа;
 - в) октанового числа;
 - г) гептанового числа;
 - д) цетанового числа.
9. Для обробки твердого палива НЕ здійснюється:
- а) газифікація;
 - б) мінералізація;
 - в) коксування;
 - г) паро-газова конверсія;
 - д) гідрогенізація.
10. Найлегшекипаючою фракцією при ректифікації нафти є:
- а) мазут;
 - б) газойль;
 - в) керосин;
 - г) гудрон;
 - д) бензин.

Розв'яжіть задачі:

1. В тоні вугілля міститься 0,02 масової частки азоту. Скільки амоній сульфату можна добути при хімічній переробці 0,2 т такого вугілля?
2. При транспортуванні 300 т торфу що містить 50 мас.% вологи сталося часткове підсушування до 30 мас.% 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 13. Основний органічний синтез

В якості сировини для основного органічного синтезу використовуються різні гази, серед яких коксовий газ, природний 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 використовується абсорбційно-ректифікаційний спосіб, який застосовується також при розділенні на фракції газів нафтопереробки.

§ 13.1. 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 форміату, гідрування етилформіату, омилення метилхлориду, каталітичне неповне окиснення метану, каталітичне гідрування карбон оксиду і діоксиду.

Метанол є сировиною для отримання таких продуктів як формальдегід (близько 50% від усього метанолу що випускається), синтетичний каучук (11%), метиламін (9%), а також диметилтерефталат, метилметакрилат, пентаеритрит, уротропін. Він використовується у виробництві амінів, полівінілхлоридних, карбамідних та іонообмінних смол, барвників і напівпродуктів, в якості розчинник в лакофарбової промисловості. У великій кількості метанол споживається для отримання різних хімікатів, наприклад хлорофосу, карбофосу, метил хлориду та броміду і різних ацеталей.

До промислового освоєння каталітичного способу метанол отримувався 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 у промисловому

масштабі і надалі інтенсивно розвивався та удосконалювався. Сировиною для виробництва метанолу служив водяний газ отриманий газифікацією коксу.



Газ для синтезу метанолу можна отримати майже з усіх видів сировини які використовуються 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 здійснюються за циркуляційною схемою, тому необхідно мати надлишок водню. У вихідному газі співвідношення H_2 і CO підтримується 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 повинен становити 0,38-2,5 мм. Цинк-хромовий каталізатор отримується 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 температура 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.

Постійно 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 здійснюється при 300°C та тиску $150 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

У промисловості використовується циркуляційний процес, 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 $200-350 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Якщо компресор п'ятиступеневий із ступенем стискання 3 (після кожного ступеня тиск збільшується втричі), то після третього ступеня стиснення газу очищуються 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 (рис. 99). Температура в колоні

підтримується теплом реакції. У разі підвищення температури в колоні вводиться холодна суміш газів. Каталізатор може розташовуватись на полицях або в каталізаторній коробці. В колоні синтезу також міститься електродігрівач 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 $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$. Продукти після охолодження в *сепараторі* розділяються на рідкий метанол та циркуляційні гази що повертаються у виробництво. *Спирт-сирець* з концентрацією 96% надходить у збірник та відправляється на ректифікацію.

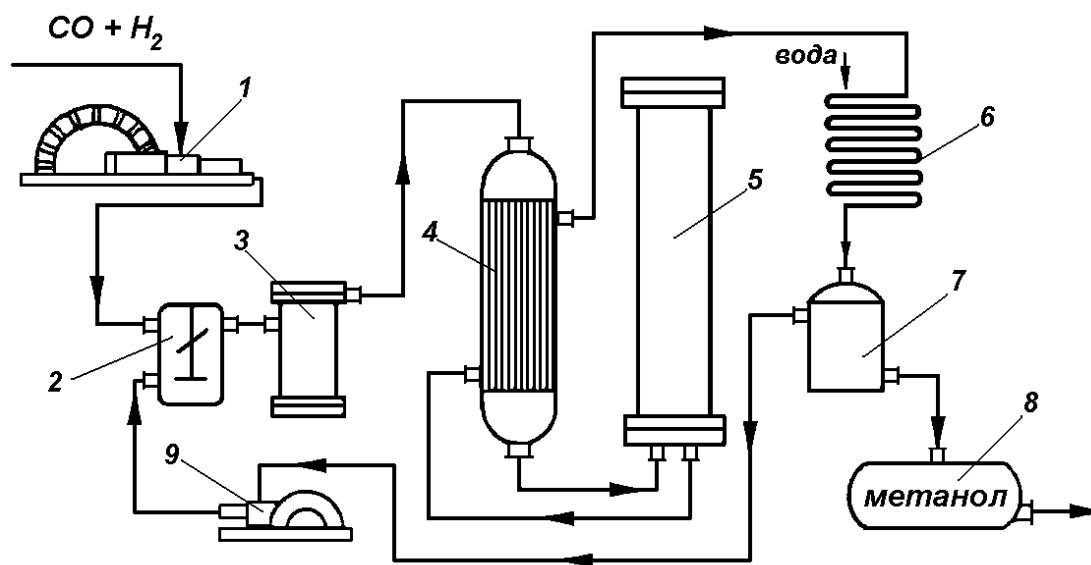


Рис. 99. Схема виробництва метанолу: 1 – компресор, 2 – змішувач, 3 – вугільний фільтр, 4 – теплообмінник, 5 – колона синтезу, 6 – холодильник-конденсатор, 7 – сепаратор, 8 – збірник метанолу-сирцю, 9 – циркуляційний компресор.

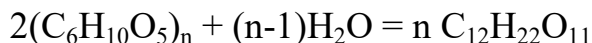
В циркулюючому газі збираються побічні продукти взаємодії, такі як метан, азот, вуглекислий газ та ін., тому відбувається періодичне відновлення газової суміші шляхом спалювання *оборотного газу*. На виробництво 1 т метанолу використовується $700\text{ м}^3\text{ CO}$ та $1400\text{--}2000\text{ м}^3\text{ H}_2$, при чому вихід становить 84-87%.

Чадний газ частково реагує із залізом утворюючи ферум пентакарбоніл ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$), 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.

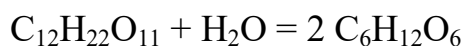
§ 13.2. Способи виробництва етанолу

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. Лише в 50-х рр. його стали виробляти синтетично з етенової фракції газів нафтопереробки чи пролізу. Сьогодні значну частина етанолу отримується синтезом із вуглеводневої сировини. Так одна тонна етену дозволяє отримати стільки ж спирту скільки його можна одержати з 20 *t* картоплі. На 1 *t* спирту витрачалось 3-4 *t* зерна або 9 *t* 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, є розчинником багатьох речовин тощо.

Біохімічний спосіб. Сировиною для отримання етанолу є будь яка рослинність, що містить крохмаль. Подрібнена сировина піддається обробці водяним паром, а до крохмального клейстеру який утворюється після охолодження до 60°C додається *солод* – пророслі зерна ячменю та інших зернових. Солод часто замінюється культурою пліснявого гриба *Aspergillus batatae*. В присутності ферменту амілази, який виробляється організмами, крохмаль в результаті гідролізу перетворюється в мальтозу:



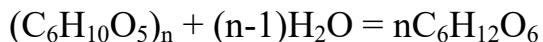
При додаванні дріжджів до охолодженого до 30°C розчину під дією ферментів відбувається гідроліз мальтози з утворенням глюкози, яка піддається спиртовому бродінню, перетворюється в етиловий спирт і карбон (IV) оксид:



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 отримується більш чистий *спирт-ректифікат*, який містить 95-96,5 об.% етилового спирту, невелику кількість домішок і 5-3,5% води. Ректифікат використовується 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 етанолу 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 легкокорозинних моносахаридів, серед яких домінує глюкоза:



Гідроліз проводиться 0,5%-вою сульфатною кислотою при 180-190°C під тиском $10-12 \cdot 10^5 Pa$ в автоклаві – гідроліз-апараті. Це сталевий циліндр футерований кислототривкими плитами. Процес гідролізу напівнеперервний: після завантаження тирси в автоклав протягом декількох годин подається кислота, а з нижньої частини через мідні труби з маленькими отворами неперервно відводиться 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 заслони. Гідролізат нейтралізується від сульфатної кислоти вапняним молоком. Отриманий гіпс відділяється у відстійнику, а охолоджений гідролізат надходить в бродильний чан (рис. 100).

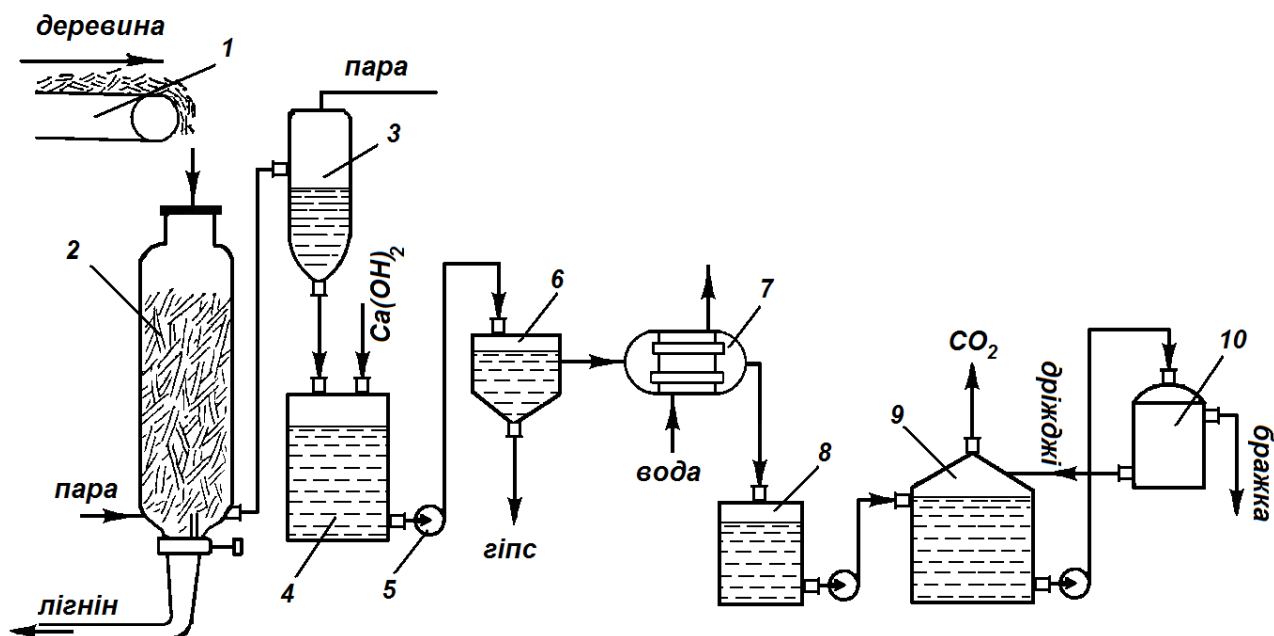


Рис. 100. Схема виробництва етилового спирту з деревини гідролізом сульфатною кислотою: 1 – стрічковий транспортер, 2 – гідроліз-апарат, 3 – випарник, 4 – нейтралізатор, 5 – насос, 6 – відстійник, 7 – холодильник, 8 – збірник, 9 – бродильний чан, 10 – сепаратор.

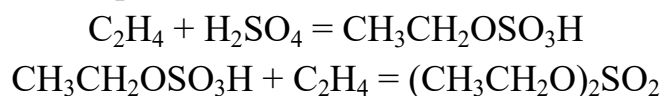
Бродіння здійснюється неперервним способом, причому дріжджі активно розмножуються. Дріжджі відділяються від бражки в сепараторі, частина їх знову повертається в чан, а інша частина використовується в якості білкового корму для тварин. Із карбон (IV) оксиду який виділяється в ході бродіння виробляється сухий лід. Бражка в якій міститься до 1,5% спирту піддається

ректифікації. Підвищення концентрації спирту в бражці призводить до зниження інтенсивності життєдіяльності дріжджів і, як наслідок, сповільнюється загальна швидкість процесу.

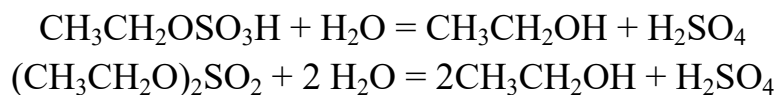
При отриманні целюлози сульфітним способом вона частково гідролізується як і геміцелюлоза, а в фільтраті (*сульфітному лузі*) містяться моносахариди з яких отримується *сульфітний спирт*. Для цього деревина подрібнюється і при 150°C здійснюється гідроліз з кальцій бісульфітом. Отриманий сульфітний луг містить до 3% моносахаридів. Після нейтралізації вапняним молоком здійснюється процес бродіння. Залишок після відгонки нейтралізованого луку – *сульфітно-спиртова барда*. З 1 т целюлози таким способом отримується до 90 л сульфітного спирту та до 50 кг кормових дріжджів.

Синтетичний етиловий спирт отримується 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.

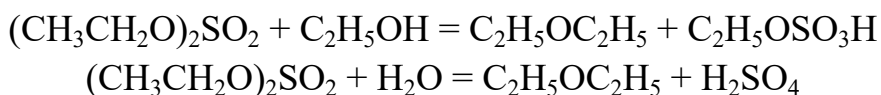
Сульфатнокислотний спосіб відкритий ще А.М. Бутлеровим складається із 4-х етапів: 1) абсорбція етену сульфатною кислотою з утворенням алкілсульфатних ефірів; 2) гідроліз ефірів; 3) виділення спирту і його ректифікація; 4) концентрування сульфатної кислоти. Взаємодія між етеном і сульфатною кислотою складається 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°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 використовуються *барботажні колони* чим забезпечується повніше перемішування. В ході другої стадії відбувається гідроліз етил- і диетилсульфату:



Крім цих основних реакцій відбувається утворення диетилового ефіру:



ацетальдегіду, а також спостерігається полімеризація етену. Для зменшення виходу диетилового ефіру гідроліз ведеться швидко, одразу відганяючи спирт що утворився, щоб його концентрація в розчині була низькою.

Технологічна схема сульфатнокислотної гідратації етену наведена на рис. 101. Етен-етанова фракція нафтопереробки яка містить 60-75% етену під тиском $20\text{-}25 \cdot 10^5 \text{Па}$ потрапляє в нижню частину *барботажного абсорбера* футерованими кислототривкими плитами та містить близько 20 тарілок з ковпачками.

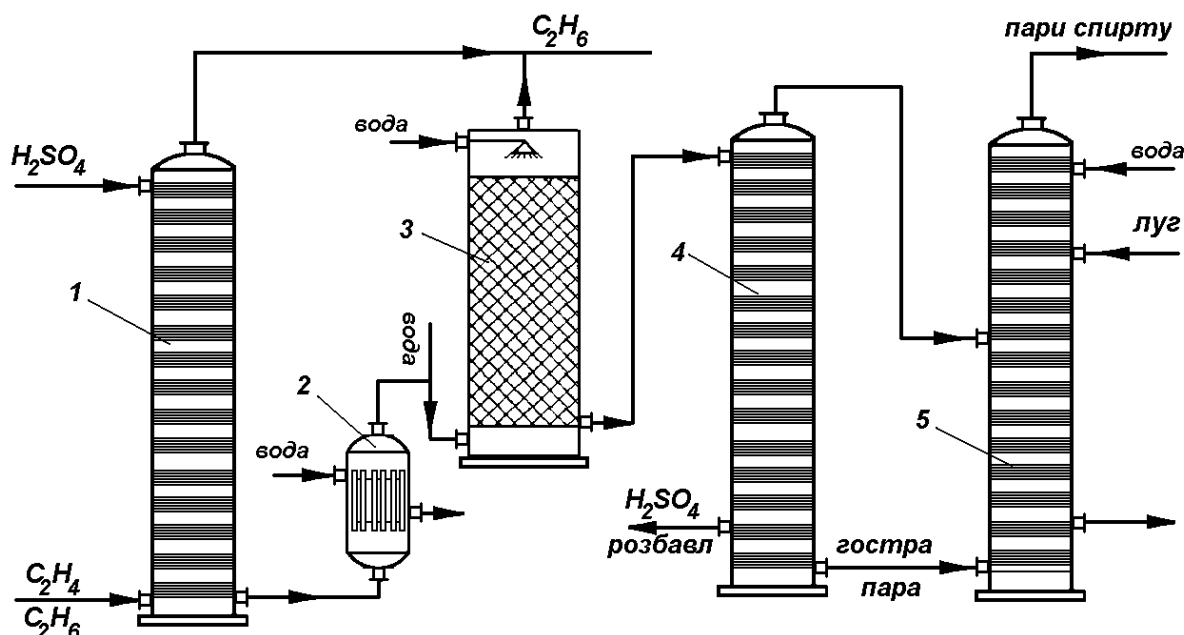


Рис. 101. Схема двохстадійного виробництва синтетичного етанолу в присутності сульфатної кислоти: 1 – абсорбер, 2 – теплообмінник, 3 – гідроліз ер, 4 – відпарна колона, 5 – нейтралізаційна колона.

Гази проходять через шар кислоти яка знаходиться на кожній тарілці. Концентрована кислота подається для зрошення у 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 гази, 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 луку 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 гази 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 гази і непрогідролізовані етилсульфати. Вся суміш потрапляє у *відпарну колону* яка працює при $1,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і $95-125^\circ\text{C}$, де відбувається остаточний гідроліз. Парогазова суміш далі направляється на промивання, нейтралізацію і конденсацію.

Отриманий спирт відправляється на ректифікацію. Вихід етанолу 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 кислотообіг ускладнює виробництво і викликає значні труднощі через значну корозію апаратів і шкідливі умов праці. Таким методом з 1 т етену виробляється 1,2 т спирту-ректифікату і близько 100 кг диетилового ефіру.

Пряма гідратація етену. Процес гідратації – екзотермічна оборотна реакція:



З даних на рис. 102 видно, 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 температур нижче 280°C значно знижує швидкість реакції. Тому економічно доцільно рециркуляція непрореагованих компонентів.

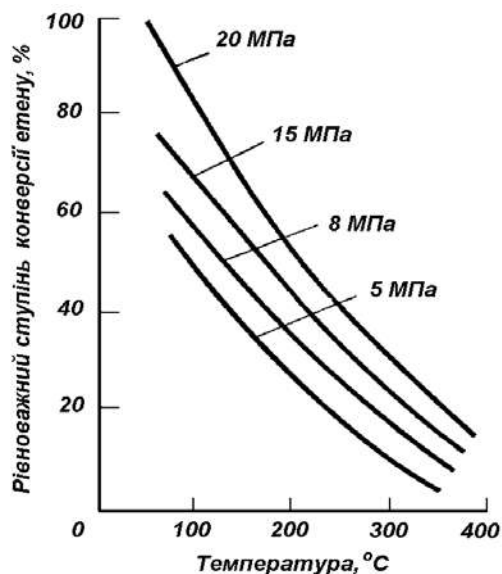


Рис. 102. Залежність рівноважної конверсії етену в етанол від температури та тиску.

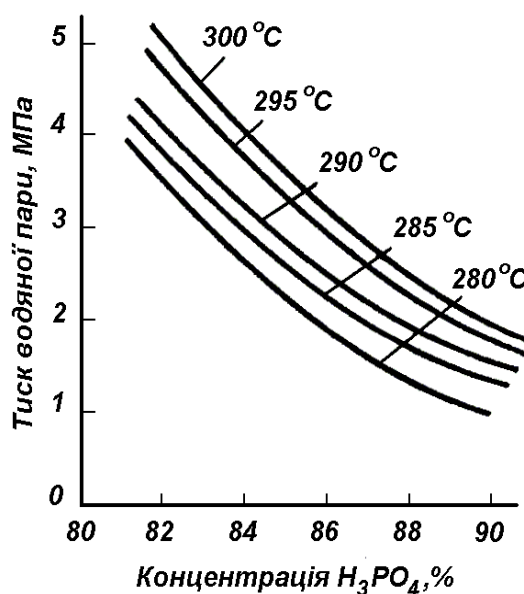


Рис. 103. Залежність тиску парів води від концентрації ортофосфатної кислоти при різних температурах.

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 каталізатору залежить від концентрації кислоти в плівці. На рис. 103 наведена залежність парціального тиску парів води від концентрації ортофосфатної кислоти. На основі промислових дослідів визначені оптимальні умови прямої гідратації етену: тиск $70-80 \cdot 10^5 \text{ Па}$, температура $280-290^\circ\text{C}$, з використанням і якості каталізатору 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 $0,6-0,75 : 1$, об'ємна швидкість газів $1800-2500 \text{ год}^{-1}$. При даних умовах за один прохід отримується 15-16%-вий водно-спиртовий розчин з конверсією етену 4-5%. Процес здійснюється багаторазова циркуляцію етену. Щоб запобігти накопиченню інертних домішок, частина газу безперервно виводиться і приєднується до *пірогазу*. Загальний вихід за етенем досягає 95%.

Стиснутий в *компресорі* 98%-вий етен змішується з циркуляційним газом який подається *циркуляційним компресором*. Суміш нагрівається в *теплообміннику* (рис. 104) 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 . Парогазова суміш надходить в *гідрататор* – сталевий циліндр діаметром 1,5 м і висотою 10 м, який вистелений 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 ортофосфатна кислота частково випаровується з пористого носія, то в реакційну суміш через трійник, після виходу її із гідрататору, вводиться розчин лугу для нейтралізації кислоти. Щоб відновити втрати кислоти вона неперервно додається в парогазову суміш до входу її в гідрататор. Реакційна суміш охолоджується в *теплообміннику* нагріваючи нові порції парогазової суміші, а потім в *котлі-утилізаторі*. Утворений водно-спиртовий конденсат після відділення від газу в *газовіддільнику* подається через редукційний вентиль у *відпарну колону*, де тиск знижується до атмосферного.

В результаті нагрівання рідини паром в кип'ятильнику та подальшої ректифікації, відбувається відділення забруднених парів спирту від водного розчину натрій фосфату. Промиті і нейтралізовані гази після стиснення змішуються зі свіжим етенем і парами води та знову направляються в гідрататор. Частина рециркулюючого газу виводиться із системи, щоб вміст інертних домішок в ньому не перевищував 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 тис. тонн на рік. Синтетичний спирт по якості майже не відрізняється від отриманого із харчової сировини, а собівартість його в три рази нижча.

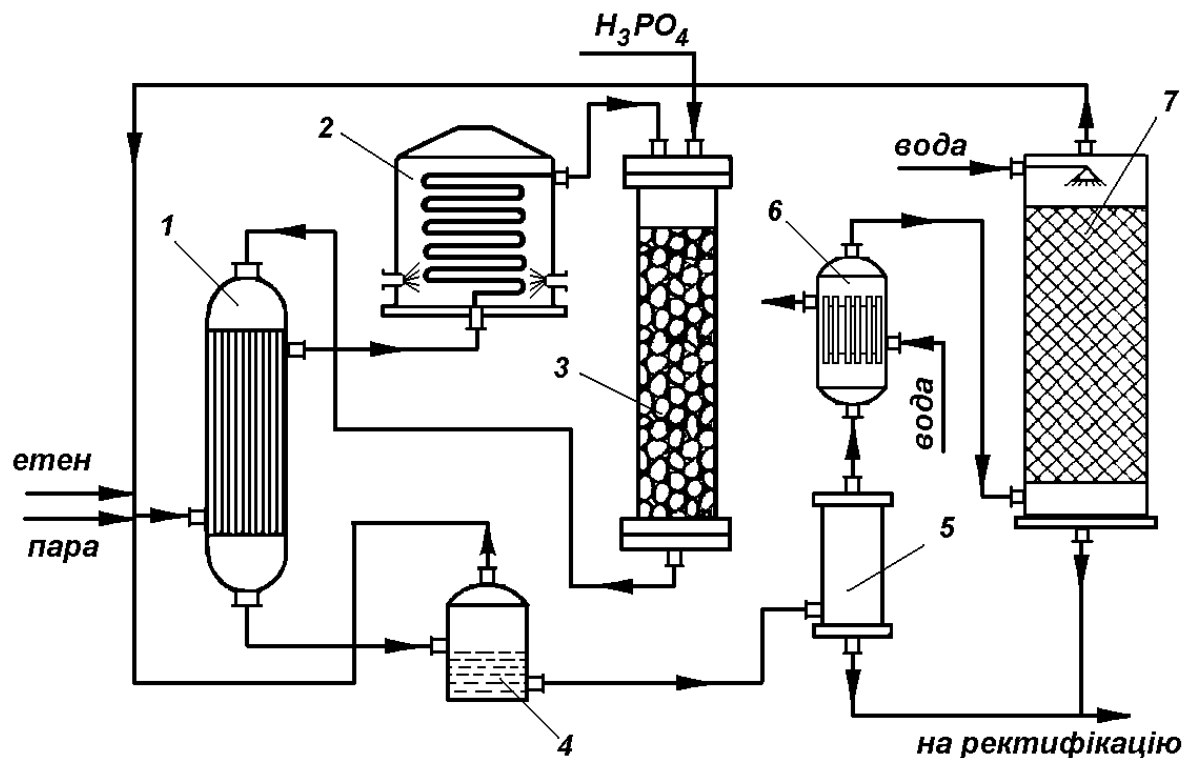


Рис. 104. Схема виробництва синтетичного етанолу прямою гідратацією етену: 1 – теплообмінник, 2 – піч, 3 – реактор, 4 – сепаратор, 5 – збірник, 6 – холодильник, 7 – промивна колона з насадкою.

Каталізатор (H_3PO_4) ефективно працює протягом 500 год, після чого його активність знижується через часткове винесення ортофосфатної кислоти циркулюючими газами (0,4 кг/год з 1 м³ каталізатору), тому він періодично підживлюється концентрованою фосфатною кислотою. Після 900 год роботи носій з каталізатором вивантажується з реакційної колони і направляється 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. Недоліками прямої гідратації є часта зміна каталізатору і використання етену високої концентрації.

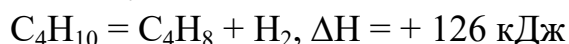
§ 13.3. Виробництво бутадієну

Отримання дієнових вуглеводнів відбувається дегідруванням алканів або дегідратацією спиртів за способом С. В. Лебедева. Для відщеплення молекули водню від парафінових вуглеводнів використовуються 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.

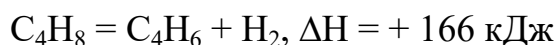
Виробництво бутадієну здійснюється в одну або дві стадії. В одну стадію процес відбувається при 600-650°C в присутності перегрітої водяної пари за тиску $0,196 \cdot 10^5 \text{ Па}$, оскільки при атмосферному тиску збільшується коксоутворення та утворення вуглеводнів з двома атомами карбону. В якості катализатору використовується хром (III) та алюміній оксиди. На стаціонарному катализаторі кожні 7-10 хв відбувається регенерація випалюванням, а рухомий катализатор працює безперервно. Вихід дивінілу на прореагований газ становить 80-85%.

Перша стадія двохстадійного процесу відбувається за 525-600°C з катализатором хром (III) оксидом на алюміній оксиді та активатором калій оксидом. Реакція проходить при атмосферному тиску та часом контакту з катализатором 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%. Катализатор поступово вкривається шаром карбону і втрачає активність, тому частіше використовується процес з «киплячим шаром» для безперервної регенерації катализатору. Регенерація катализатору відбувається в реакторах при 650°C шляхом випалювання карбону з поверхні. Для відділення бутану, бутену, водню та інших продуктів, газ стискається до $13 \cdot 10^5 \text{ Па}$, охолоджується водою та ректифікується. Для розділення бутану від бутену в суміш додається ацетонітрил CH_3CN , при чому леткість бутену знижується. Такий спосіб розділення називається *екстракційною ректифікацією*. Також в якості кращого розчинника використовується 80%-вий водний розчин ацетону. Ректифікація проводиться під тиском $7 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Розчин бутенів надходить у другу ректифікаційну колону де відділяється ацетонітрил. Вихід бутенів досягає 70%.

Друга стадія дегідрування відбувається за температури 650-700°C з утворенням 11-15 об.% бутадієну від загальної суміші, а непрореаговані гази повертаються у цикл:



При зниженні тиску рівновага зміщується в бік утворення продуктів, що призводить до 40%-вого перетворення в бутадієн. Для цього здійснюється розрідження суміші водяною парою з температурою 750°C, до співвідношення 1 : 7-20. В якості катализатору використовуються 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 об'ємною швидкістю 800 год^{-1} . При виході з реактору газ з температурою 585°C різко охолоджується водою до 530°C для запобігання розкладу бутадієну. Гази охолоджуються в котлі-утилізаторі до 250°C та скрубєрі, після чого відправляються на розділення. Через близькі температури кипіння бутадієну та бутенів використовується 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. Після подальшої очистки від ацетилену отримується 99,5-99,8%-вий 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. 105) у 1927 р. здійснюється при $250\text{-}300^\circ\text{C}$ з використанням алюміній та цинк оксидів у якості каталізатору.

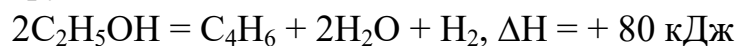
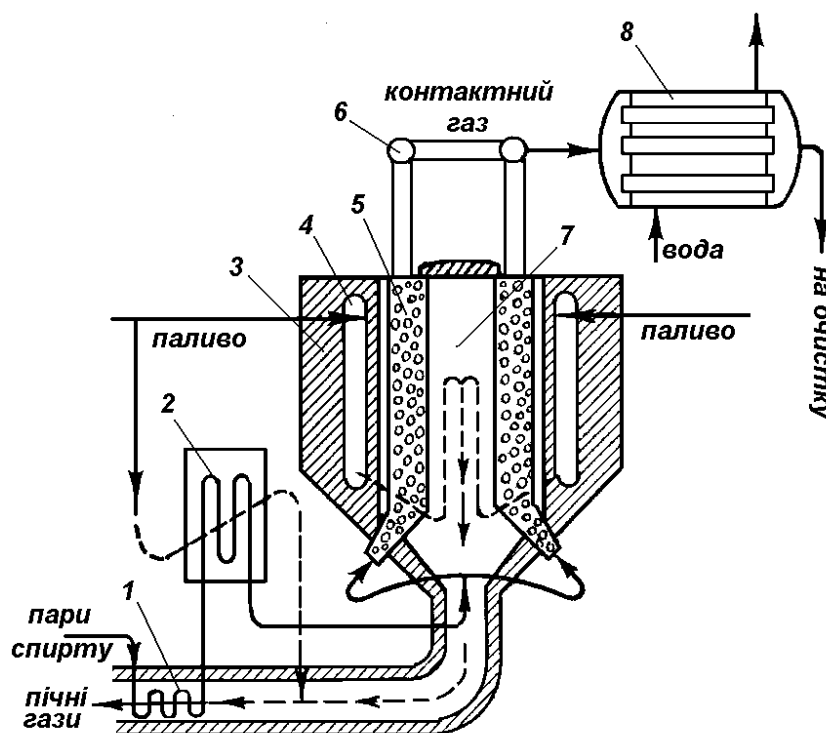


Рис. 105. Схема отримання бут-1,3-дієну з етанолу за способом С. В. Лебедева:

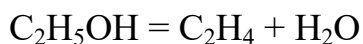
- 1 – центральний перегрівач,
- 2 – змієвиковий перегрівач парів етанолу,
- 3 – контактна піч,
- 4 – робочий простір печі,
- 5 – реторта,
- 6 – кільцевий трубопровід контактного газу,
- 7 – муфель,
- 8 – котел-утилізатор.



Отримання бут-1,3-дієну відбувається в ряд стадій:

- ✓ утворюється оцтовий альдегід в результаті дегідрування спирту,
- ✓ кротонова конденсація альдегіду з утворенням кротонового альдегіду,
- ✓ відновлення альдегідної групи воднем з першої стадії,
- ✓ дегідратація кротонового спирту з утворенням бут-1,3-дієну.

Для дегідратації етанолу використовується каталізатор алюміній оксид, торій (IV) оксид при температурі близько 400°C:



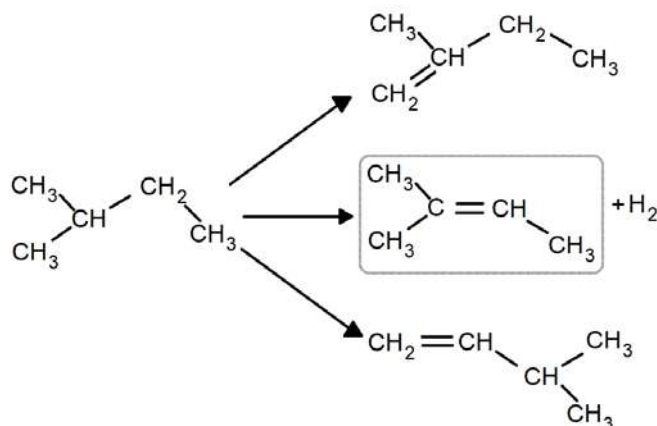
Використовуючи дегідруючі каталізатори цинк або станум (IV) оксид при 400°C відбувається утворення альдегіду:



Спирт-сирець що містить 80% етанолу 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, де 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 використовуються різні температури кипіння продуктів. Конденсація відбувається під вакуумом при охолодженні водою та холодильним розсолем до 0°C. В двох наступних *холодильниках* температура знижується 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 стискується до $7 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та після охолодження надходить в *три скрубери*. В них відбувається поглинання бутадієну холодним 80%-вим спиртом що рухається протитоком до газу. Шляхом ректифікації отримується *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 ректифікується та отримується *бутадієн-ректифікат* з вмістом бутадієну 91-95%. Вихід бутадієну становить 60-72% за прореагованим спиртом.

Виробництво ізопрену. Аналогічно до синтезу бут-1,3-дієну з тими ж каталізаторами здійснюється двохстадійне дегідрування ізопентену, який виділяється в ході 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 3-метилбут-1-ену з переважанням другого ізомеру:



При 540-550°C ступінь перетворення досягає 35-40%, а селективність – 70%. Фракція C₅ шляхом екстракційної ректифікації з диметилформамідом ((CH₃)₂NOCH – ДМФА) відділяється від непрореагованого ізопентану. При 580-620°C всі отримані три ізомери в результаті другої стадії дегідрування перетворюються в ізопрен з виходом 33-35% та селективністю 85%. Процес здійснюється при розведенні водяною парою до співвідношення 1 : 20 на кальцій-нікель-фосфатному каталізаторі. Виділення ізопрену здійснюється також екстракційною ректифікацією з ДМФА та додатково очищується ректифікацією розчином солі купруму (І). Домішки ацетилену вибірково гідрогенізуються 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 10-15·10⁵ Па в присутності розведеної сульфатної кислоти, в результаті чого утворюється 4,4-диметилдиоксан-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 диоксан, при його конверсії 90-95%. На виробництво 1 т ізопрену використовується 1,23 т ізобутену та 0,83 т формальдегіду.

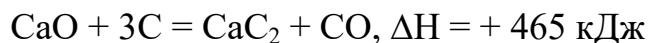
§ 13.4. Виробництво ацетилену

Наявність в ацетилені (етин) ненасичених зв'язків сприяє надзвичайно високій реакційній здатності. Тому він використовується для синтезу багатьох

органічних продуктів. Ацетилен виробляється у промисловості двома способами: карбідним і піролізом вуглеводнів.

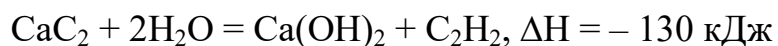
Карбідний спосіб застосовується досить давно. При виробництві ацетилену цим способом кальцій карбід розкладається водою. Для розкладання карбіду застосовується мокрий або сухий метод.

Виробництво кальцій карбіду 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 занурюються три нарощувані електроди в сталюх кожах. Між електродами розташовані футеровані цеглою лійки що охолоджуються водою. Через них вентилятором відкачуються пічні гази. Шихта складається з вугілля антрациту 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 *обертовий барабан*, який ззовні охолоджується водою. Кальцій карбід затвердіває та подрібнюється на шматки. Печі потужністю 60000 кВт·год виробляють до 500 т/добу 62-85%-вого кальцій карбіду, інше – домішки вапна та карбону. Витрати електроенергії досягають 2700-2900 кВт·год/т карбіду.

За мокрим методом, який називається «*карбід у воду*», карбід подається у заповнений водою *генератор*. Води в генераторі береться по масі в десять разів більше ніж карбіду. 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 випадку ацетилен очищається від фосфану (PH_3), силану (SiH_4), арсану (AsH_3) 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.

За сухим методом, який називається «воду на карбід», в генератор подається кальцій карбід і така кількість води, яка забезпечує певну продуктивність роботи генератору (рис. 106). Кальцій карбід 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 кальцій карбід гребками переміщується по спіралі зверху донизу через отвори в центрі та периферії полки. Кальцій карбід приблизно на 98% перетворюється на ацетилен та гашене вапно. В результаті реакції кальцій карбіду з водою на поверхні шматків карбіду 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 *скрубер* де зрошуючись водою, охолоджується до $20-30^{\circ}\text{C}$ і очищається від пилу. Далі ацетилен надходить на очистку від фосфану ($300-600\text{ мг/м}^3$), водороду сульфід ($200-400\text{ мг/м}^3$) та амоніаку. Шлам з вапняним молоком що виходить із скрубера надходить у *відстійник*, з якого освітлена та охолоджена вода знову подається у скрубер.

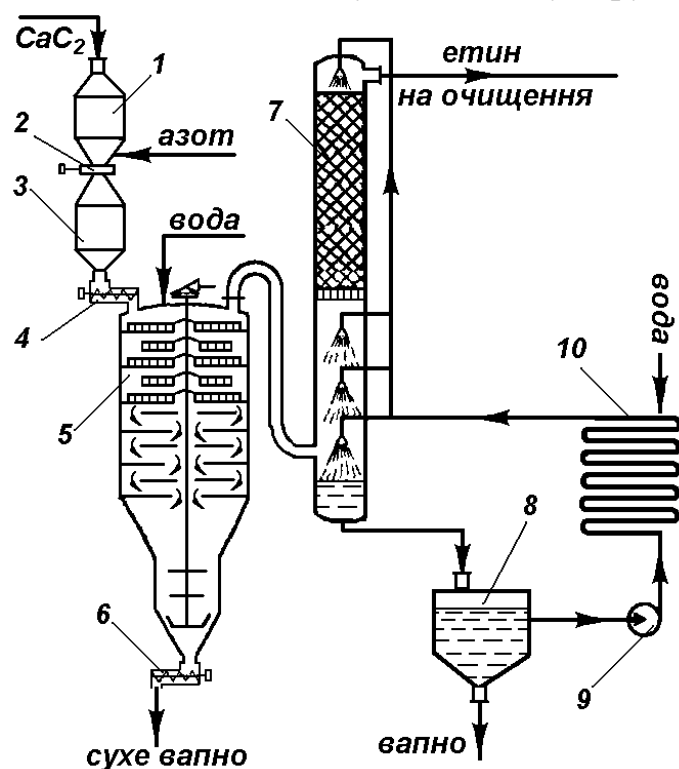


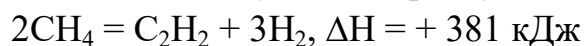
Рис. 106. Схема отримання ацетилену з кальцій карбіду:

- 1 – завантажувальний бункер,
- 2 – автоматичний заслін,
- 3 – буферний бункер,
- 4 – шнек,
- 5 – етиновий генератор,
- 6 – шнек для видалення вапна,
- 7 – скрубер,
- 8 – відстійник,
- 9 – насос,
- 10 – холодильник.

Собівартість ацетилену виробленого карбідним способом досить висока, тому цей спосіб поступово витісняється *способом піролізу вуглеводнів*. Найчастіше для цієї мети застосовується природний газ. Під час нагрівання природного та інших газів що містять метан і його гомологи до певних температур, 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 здійснюється двома методами: *електро- і термоокислювального крекінгу*.

Електрокрекінг природного газу здійснюється в електродуговій печі, схему якої наведено на рис. 107. 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 з швидкістю 600-1000 м/с виводяться з печі по вузькій трубці, яка охолоджується водою і знижує температуру до 600°C . Безпосереднє вприскування води швидко охолоджує суміш до 150°C (суміш загартовується).



Вода у вигляді пари з продуктами реакції виходить з реактору. Ацетилен відділяється від інших продуктів за допомогою різних розчинників – води, ацетону, ДМФА. Конверсія метану за один прохід становить 40-50%.

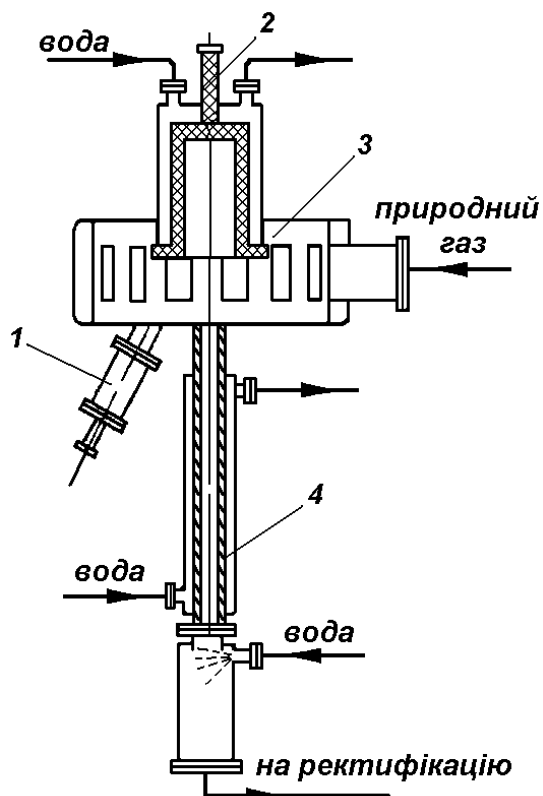
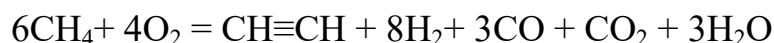


Рис. 107. Електродугова піч для електрокрекінгу:

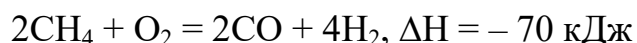
- 1 – пусковий електрод,
- 2 – катод,
- 3 – реакційна камера,
- 4 – заземлений анод.

Термічний крекінг здійснюється в регенеративних печах за температури 1450-1600°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 продувається перегріта водяна пара, а потім природний газ що піддається крекінгу. По мірі проходження реакції насадка охолоджується і вона знову розігрівається. 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. Гази 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 склад: 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 отримується синтез-газ (1160 кг/т).

Під час піролізу природного газу утворюються складні суміші, з яких ацетилен виділяється абсорбційним методом, застосовуючи в якості абсорбентів воду та ДМФА. Попередньо очищену від сажі, ароматичних вуглеводнів, диацетилену і гідроген сульфід газова суміш стискується компресором до $20 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Пройшовши через холодильник суміш подається в абсорбційну колону де ацетилен повністю поглинається водою, оскільки його розчинність у воді при підвищеному тиску значно зростає, а решти газів – тільки частково. В чотирьох сепараторах поглинуті гази із зниженням тиску виділяються. При зниженні тиску до $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ за допомогою дроселя, в сепараторі виділяється газова суміш що містить 45% ацетилену, яка

направляється в компресор і на поглинання. У трьох сепараторах тиск поступово 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. Після збирача газ компресором подається в три абсорбери які зрошуються маслом, сульфатною кислотою і 0,5%-вим розчином NaOH. Масло і сульфатна кислота поглинають вуглеводні, а розчин лугу – краплі кислоти та вуглекислий газ. Очищений газ що містить 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 $4500\text{-}5000^\circ\text{C}$.

§ 13.5. Отримання деяких органічних речовин

Вінілхлорид отримується в рідкій або газовій фазі. В рідкій фазі суміш ацетилену з гідроген хлоридом пропускається 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, з надлишком 5-10%, змішується з ацетиленом та відправляється в *трубчатий контактний апарат*. Трубки заповненні каталізатором та охолоджуються кам'яновугільним або мастильним маслом що циркулює між ними. Реакція проводиться спочатку при 120°C , а по мірі втрати активності каталізатору температура підвищується 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) конденсується холодильним розсолон та ректифікується 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, нітроген оксидів 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.

Виробництво оцтового альдегіду. Здійснюється виробництво ацетальдегіду 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.



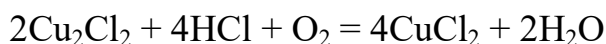
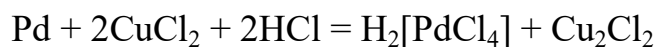
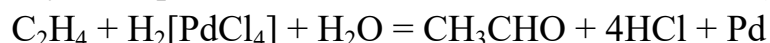
Отриманий продукт має відновні властивості, тому активність каталізатору поступово знижується за рахунок відновлення меркурій (II) катіону. Для запобігання зниження каталітичної активності в розчин додається ферум (III) сульфат. Частина розчину каталізатору безперервно виводиться на регенерацію. Регенерація полягає в окисненні ферум (II) катіонів нітратною кислотою, після чого розчин продувається 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 прямотоку. Металічна ртуть вводиться періодично шляхом розбризкування через лійку у верхній частині реактору, з розрахунку 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, яка повертається в гідрататор, а через другий – ацетальдегід та вода, які направляються в збірник. Несконденсовані гази потрапляють в абсорбер що зрошується водою температурою 10°C та поглинає ацетальдегід, а непрореагований ацетилен повертається у виробництво. Близько 10% газу безперервно відбирається на очистку від азоту та вуглекислого газу. Сконденсований та розчинений ацетальдегід після збирача відправляється 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.

Розроблено *парофазний спосіб гідратації ацетилену* при 400°C на Zn, Mg, Cd, Fe, Co, Cr, Cu оксидах. Для запобігання вибуху ацетилен розбавляється азотом та водяною парою і пропускається 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 пропускається 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) фосфатів. В ході взаємодії 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* подається така 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 вприскується вода. Отриманий газ охолоджується в *котлі-утилізаторі*, потім в *конденсаторі*, в якому конденсується вода і частково альдегід. В колоні з тарілками здійснюється 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 *ректифікаційну колону*, а потім у середню частину іншої ректифікаційної колони, при чому пари ацетальдегіду 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 $3\cdot 7\cdot 10^5 \text{ Па}$. В якості каталізатору використовується розчин купрум (II) хлориду в хлоридній кислоті з додаванням паладій (II) хлориду.



При *однотадійному способі* в нижню частину колони реактору, футерованого всередині титаном, заповненого рідким каталізатором з температурою 100°C, під тиском $5\cdot 10\cdot 10^5 \text{ Па}$ подається етен з киснем. Близько 30-50% етену поглинаються і перетворюється в ацетальдегід. Тепло екзотермічної реакції спричиняє закипання розчину і з реактору виходить суміш парів альдегіду, води, етену. У реактор подається вода 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%.

Оцтова кислота одержується з етанолу шляхом окиснення киснем повітря в рідкій фазі при $60-75^{\circ}\text{C}$ і тиску $2,8-3,0 \cdot 10^5 \text{Па}$ 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 парогазова суміш розводиться азотом, а температура підтримується в межах $60-75^{\circ}\text{C}$. В нижню частину *барботажної колони* виготовленої з хромо-нікель-молібденової сталі висотою 12 м і діаметром 1 м вводиться розчин ацетальдегіду та каталізатору (рис. 108). 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, щоб газ надходив 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. відправляється на ректифікацію. Суміш парів що виходить з верхньої частини колони надходить у *холодильник-конденсатор* і далі у *сепаратор*. Непрореагований ацетальдегід повертається у колону. Для очистки оцтової кислоти суміш ректифікується від летких сполук в одній колоні, а від нелетких речовин та каталізатору – в другій. В результаті отримується 95-99%-ва етанова кислота з практичним виходом до 92% що містить 0,5-4,5% води.

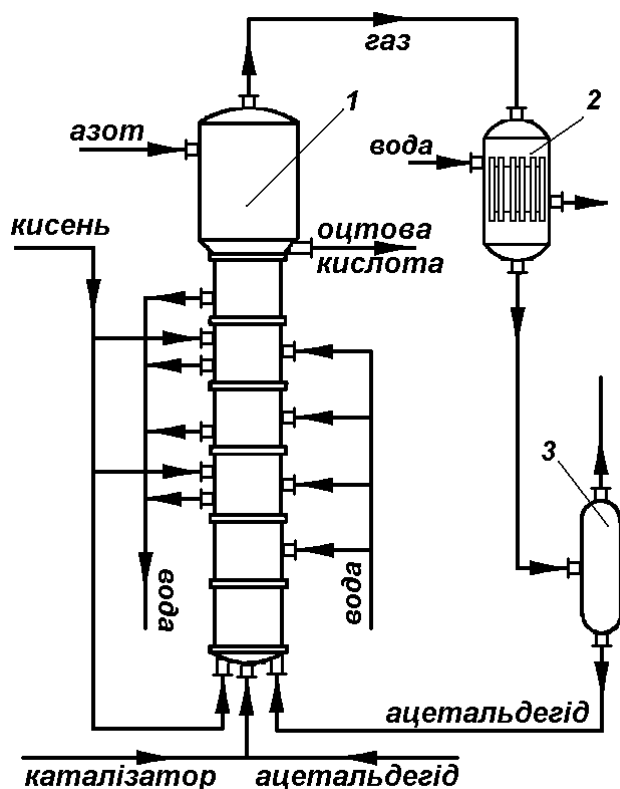
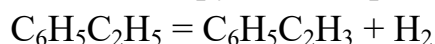


Рис. 108. Схема отримання оцтової кислоти окисненням оцтового альдегіду: 1 – окиснювальна колона, 2 – конденсатор, 3 – сепаратор.

Якщо з реакційної суміші видаляти воду, то буде накопичуватись оцтовий ангідрид, який добувається поряд з оцтовою кислотою. Окиснення проводиться при 40°C в присутності кобальт (II) та купрум (II) ацетатів, а з реакційної суміші відганяється азеотропна суміш води і етилацетату. Етилацетат висушується та використовується повторно, а суміш рівних кількостей оцтової кислоти та ангідриду розділяється в процесі ректифікації.

Виробництво стирену (стиролу). Алкілароматичні вуглеводні використовуються для синтезу стиролу, фенолу, ацетону, тому вони синтезуються 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 отримується 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 береться в надлишку в 2-3 рази. Бензен та 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* здійснюється водяне охолодження. Реакційна суміш що виходить зверху реактору промивається розчином лугу та ректифікується у двох *ректифікаційних колонах*. Пари бензену уловлюються в конденсаторі після першої колони та відправляються назад в реактор, а отриманий етилбензен з поліалкілбенzenом з другої ректифікаційної колони проходить через *холодильник-відстійник*. Частина отриманого диетилбензену повертається на приготування каталізатору. Відпрацьований каталізатор регенерується. 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 тонну продукту.

В другій стадії здійснюється дегідрування отриманого етилбензену:



В ході процесу відбувається утворення побічних продуктів – бензену, толуену, етену, метану. Для зміщення рівноваги в бік утворення стирену реакція проводиться із зниженням тиску в системі, для цього в реактор вводиться перегріта до 700-750°C водяна пара в надлишку, у співвідношенні 1 : 15. В якості каталізатору використовується *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

дегідрується в реакторах трубчатого типу при глибокому розрідженні до $0,4 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Ступінь перетворення досягає 40%. До отриманого стирену додається інгібітор полімеризації – гідрохінон. Вихід стирену температура кипіння якого 145°C досягає 90%.

Виробництво капролактаму. Виробництво лактаму амінокапронової кислоти здійснюється 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 здійснюється гідрування фенолу з утворенням циклогексанолу. Для цього водень стиснутий до $20 \cdot 10^5 \text{ Па}$ пропускається 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 ($t_{\text{кип}} = 160^\circ\text{C}$) конденсуються, а водень відділяється в *газовіддільнику* та повертається у виробництво. Конденсат очищується ректифікацією та отримується чистий циклогексанол з виходом майже 100%, який в другій стадії окиснюється 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 відправляється на першу стадію процесу. Циклогексанон ($t_{\text{кип}} = 155^\circ\text{C}$) з виходом 93% очищається від циклогексанолу ректифікацією.

В третій стадії виробництва циклогексанон взаємодіє з гідроксиламіном до отримання оксиму. У водний розчин гідроксиламін сульфату при 90°C вводиться циклогексанон та амоніак, а утворений оксим відділяється у вигляді маслянистої рідини з виходом 93% та промивається водою.

В четвертій стадії з оксидом взаємодіє 20%-вий олеум, в результаті чого відбувається *перегрупування Бекмана* з утворенням капролактаму. До олеуму що міститься в сталюму реакторі при 100°C додається оксим, який перемішується мішалкою. Через змієвик по якому циркулює вода здійснюється охолодження реакційної суміші. Отриманий розчин лактаму виливається у воду та нейтралізується амоніаком. Розплавлений капролактаму ($t_{\text{пл}} = 68-69^\circ\text{C}$) відділяється і двічі переганяється у вакуумі.

Також капролактаму одержується з бензену. Спочатку він гідрується при 270°C та тиску $200 \cdot 10^5 \text{ Па}$ над нікелевим каталізатором та отримується циклогексан. В другій стадії циклогексан окиснюється повітрям із зниженою концентрацією кисню до 4-5% в присутності кобальтових солей нафтенівих кислот та боратної кислоти. При 160°C та тиску $12 \cdot 10^5 \text{ Па}$ утворюється суміш

90% циклогексанолу та 10% циклогексанону, які переробляються за попередніми способами.

Контрольні питання та завдання

1. Що подібного у виробництві метанолу та амоніаку?
2. Чому синтетичний спосіб виробництва етанолу витіснив біохімічний?
3. Який каталізатор використовується при прямій гідратації етену?
4. Які побічні продукти отримуються під час виробництва ацетилену з метану? Який відсоток ацетилену міститься у продукційному газі?
5. З якою метою використовується азот під час виробництва оцтової кислоти?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Який каталізатор використовується при прямій гідратації етену?
 - а) цинк-хром-мідний;
 - б) залізо-хромовий;
 - в) ванадієвий;
 - г) платиново-родієвий;
 - д) фосфатна кислота.
2. Етанол може використовуватись з харчовою метою якщо отриманий:
 - а) бродінням злакових культур;
 - б) бродінням деревинної сировини;
 - в) гідролізом естерів;
 - г) двостадійною гідратацією етену;
 - д) прямою гідратацією етену.
3. Який із перерахованих нижче способів синтезу етину економічно найбільш вигідний і перспективний?
 - а) термоокислювальний крекінг метану;
 - б) дегідрогенгалогенування дигалогенпохідних етану;
 - в) дегідрування етилену;
 - г) електрокрекінг метану;
 - д) з кальцій карбиду.
4. В ході бродіння вуглеводів в бродильному чані при виробництві етанолу вміст спирту в бражці досягає:
 - а) 10%;
 - б) 2,5%;
 - в) 1,5%;
 - г) 0,5%;
 - д) 5%.
5. Який каталізатор використовується при одностадійному синтезі метанолу?
 - а) фосфатна кислота;
 - б) не використовується;
 - в) хром-нікелевий;

- г) цинк-хромовий;
 - д) мідно-цинковий.
6. При виробництві оцтової кислоти з оцтового альдегіду для запобігання вибуху використовується:
- а) азот;
 - б) водень;
 - в) свинець;
 - г) кисень;
 - д) вуглекислий газ.
7. Які умови промислового добування ацетилену при термоокислювальному крекінгу метану?
- а) температура 1600°C з подачею кисню;
 - б) температура 600°C та наявність платинового каталізатору;
 - в) температура 1600°C без доступу повітря при атмосферному тиску;
 - г) температура 1000°C з подачею повітря за тиску 3-5 атм;
 - д) температура 600°C з подачею повітря.
8. Яка сполука є проміжним продуктом при виробництві стирену (стиролу) з бензену та етену?
- а) кумол;
 - б) етилбензен;
 - в) толуен;
 - г) ксилен;
 - д) анілін.
9. Який метод використовується для розділення суміші бутану та бутену з використанням ацетонітрилу?
- а) вакуумна перегонка;
 - б) екстракційна ректифікація;
 - в) фільтрація;
 - г) центрифугування;
 - д) кристалізація.
10. Яка концентрація сульфатної кислоти використовується для гідролізу деревини в автоклаві при $180\text{--}190^{\circ}\text{C}$?
- а) 0,5%;
 - б) 10%;
 - в) 43-50%;
 - г) 95%;
 - д) 98%.

Розв'яжіть задачі:

1. Яку масу вапняку потрібно відпалити, щоб карбідним способом отримати ацетилен якого б вистачило для синтезу 500 кг 25%-вого розчину ацетальдегіду.
2. Який об'єм вінілхлориду утворюється з ацетилену добутого з 3 м³ природного газу (0,96 об'ємної частки CH₄)? Вихід вінілхлориду 80% від

теоретично можливого. Який об'єм гідроген хлориду (при н. у.) для цього потрібно?

3. Яку масу технічного кальцій карбідіду 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 добуто з 20 кг кальцій карбідіду що містить 80,2% CaC_2 .
5. На гідролізному заводі за добу з деревних ошурок добувається 60 т 96% етанолу. Який об'єм карбон (IV) оксиду збирається при цьому, якщо 0,05 його об'ємної частки втрачається при утилізації.

Розділ 14. 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. Вони 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 під час утворення мають різний ступінь полімеризації, тому мають різну молекулярну масу. В зв'язку з цим полімери характеризуються середньою молекулярною масою M_r .

$$M_r = m \cdot n$$

де, m – маса мономеру, n – ступінь полімеризації.

Властивості *ВМС* мають загальних характер:

- малорозчинні або нерозчинні (чим більша M_r , 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. Є 3 області стану полімеру: склоподібна, високопластична і рідка. Перехід з одного стану в інший визначається розмірами макромолекул і структурою *ВМС*. Температура переходу в

еластичний стан називається *температурою склування* (T_c), а у в'язко-текучий стан – *температура текучості* (T_m). При підвищеній температурі спостерігається *вископластична 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

Класифікація ВМС може бути за походженням (синтетичні, штучні, природні), хімічним складом ланцюга, структурою макромолекули, способами добування, фізико-хімічними властивостями та ін.

ВМС поділяються на *штучні* (утворенні при переробці природних сполук – целюлоза, лігнін, білки, нуклеїнові кислоти (НК), вовна, шовк) та *синтетичні* – виготовляються з низькомолекулярних сполук.

ВМС можуть бути *гомополімерами* якщо ланцюг складається лише з одного мономеру та *гетерополімерами* або співполімерами що містять різні мономери.

За складом полімерного ланцюга розрізняються:

- *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),
- *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) – мають 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. Нестереорегулярні ВМС не мають впорядкованого розташування груп в молекулі і називаються *атактичними* (рис. 109).

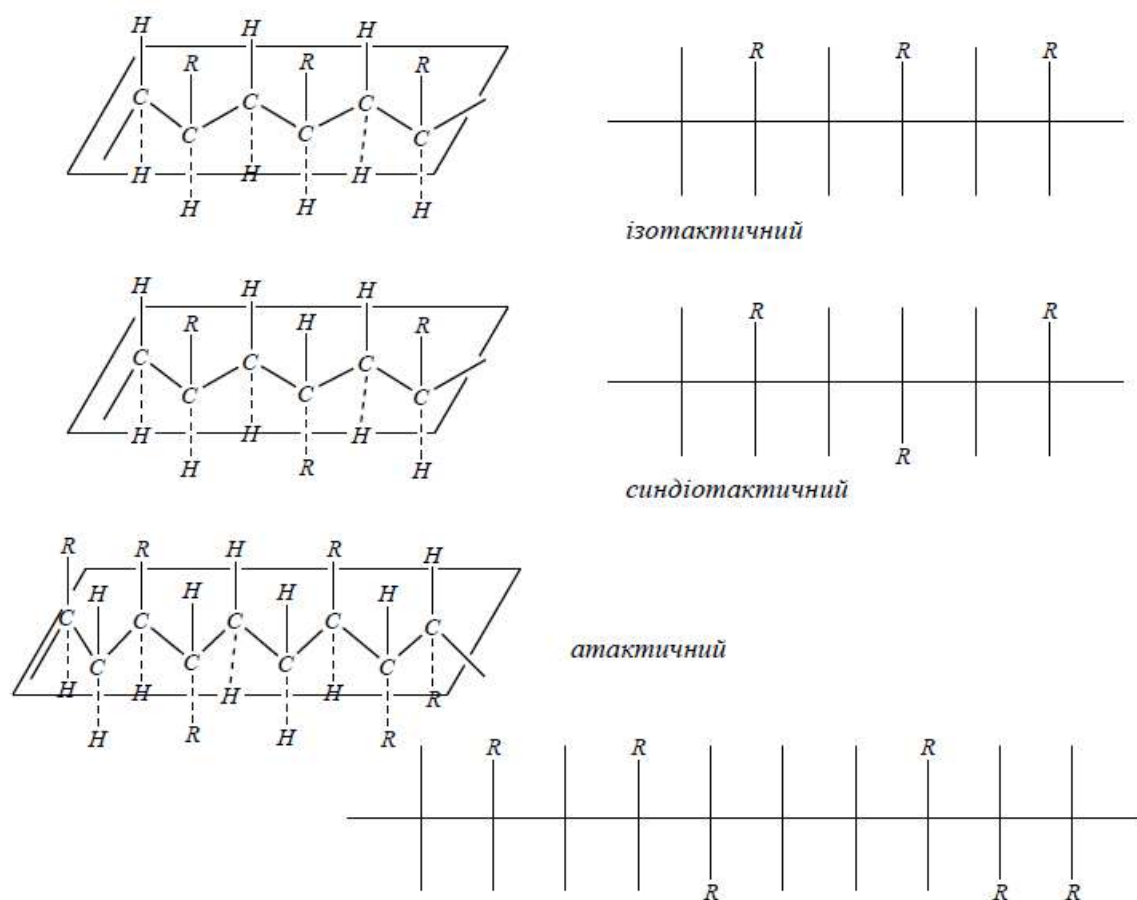


Рис. 109. Приклад просторової структури ізотактичних, синдіотактичних та атактичних полімерів.

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 *термореактивні*, що стають спочатку пластичними при нагріванні, але в результаті проходження реакцій і охолодження стають

твердими, неплавкими і нерозчинними внаслідок набуття ними тривимірної структури.

§ 14.1. Методи виробництва полімерних матеріалів

Методи виробництва полімерів з мономерів поділяються 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 та молекулярна маса полімеру залежить від швидкості відводу утвореного продукту, температури, концентрації реагуючих компонентів та часу.

Розрізняються наступні способи полімеризації:

- *співполімеризація*, 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 приєднуються мономер та проводиться полімеризація;
- *блок-полімеризація* – два полімери розриваються на короткі ланцюги (вальцюванням, екструзією) та утворені ланцюги або блоки зв'язуються 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 поступовий ріст 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 цьому 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, γ -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 за ступінчастим або ланцюговим механізмом відбувається під впливом каталізаторів. Катіонна полімеризація відбувається в присутності солей Льюїса (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 тощо), 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, листів, гранул. Полімер піддається механічній обробці та подрібнюється. 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 застосовується для виробництва прозорих листів полімеру. Здійснюється в два етапи: спочатку одержується розчин полімеру (0,5-1,5 мас.%) в мономері, який називається *преполімер* та має потрібну в'язкість, а потім він виливається в форми і

підігрівається до потрібної температури отримуючи полімер. Тривалість і температура полімеризації залежить від концентрації ініціатору, товщини полімеру. Недоліком такого способу є утворення в полімері напружень, раковин через місцеві перегрівання яких неможливо уникнути.

При безперервному способі блоки не утворюються, а ВМС полімеризуються в розчині мономеру. Полімеризація здійснюється баштовим або барабанним способом. При баштовому способі полімеризація відбувається в інертній атмосфері (переважно азоту) в дві стадії. Спочатку мономер нагрівається для ініціювання полімеризації, а потім охолоджується водою для відведення тепла реакції. Вміст полімеру в мономері повинен становити 28-35 мас.%, з метою запобігання наростання полімеру на стінках полімеризатору. Для зменшення густини та розведення преполімеру додається 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 використовується для виробництва полістиролу, тривалість полімеризації становить 20-30 годин.

При барабанному способі преполімер отримується в барабанній сушарці з вмістом полімеру до 35% та подається 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 зрізується спеціальними ножами та подрібнюється.

Полімеризація в розчині відбувається при розчиненні мономеру та полімеру в розчиннику (лаковий спосіб) або розчиненні лише мономеру, а полімер впадає в осад (полімер відділяється та висушується). Речовина завантажується в реактор, нагрівається та енергійно перемішується. Регулювання температури здійснюється змішувиком або водяною сорочкою. Так отримуються 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 перемішуються у воді в присутності емульгатору до утворення стійкої емульсії з діаметром частинок 0,01-0,3 мкм. Емульсія нагрівається до необхідної для полімеризації температури. Після отримання полімеру додається електроліт для руйнування емульсії. На швидкість процесу впливає температура, час взаємодії, 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 добуваються полівінілхлорид, полістирол, співполімери бутадієну, вінілацетату, акрилонітрилу.

Полімеризація в суспензіях (краплинна або бісерна полімеризація) використовує не розчинні у воді ініціатори але розчинні в мономері, при чому утворюються великі краплі мономеру 0,5-3 мм. Полімеризація відбувається в кожній краплі, при чому отримується полімер відносно великої молекулярної маси у вигляді сферичних гранул. Полімер випадає в осад у вигляді твердої речовини. Після закінчення полімеризації із суспензії відганяються залишки мономеру та центрифугуванням осаджується полімер.

Полімери модифікуються 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 (використовується 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 вона здійснюється в розплаві (блоці), розчині, емульсії та на межі поділу фаз.

Поліконденсація в розплаві найкраще вивчений і найбільш поширений спосіб отримання полімеру. Вона відбувається за температури на 15-20°C більше ніж температура плавлення полімеру що має утворитись. Найчастіше процес ведеться 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. Додавання луку або солі лужного металу сприяє висолюванню полімеру. Найчастіше цей процес здійснюється при нерівноважних поліконденсаціях, хоча відомі і варіанти рівноважної поліконденсації.

Поліконденсація здійснюється 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 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 повільний, 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. Здійснюється поліконденсація 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 використовується розріджувач.

§ 14.2. Пластмаси

Пластичні матеріали – 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, додаються *наповнювачі*, які надають додаткові фізико-механічні властивості. Наповнювачі зазвичай не володіють пластичністю. При їх введенні в суміш покращуються властивості пластмас. Наприклад, підвищується міцність, термостійкість, водостійкість, зовнішній вигляд тощо. 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 відносяться *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 тощо. *Затверднювачі* – речовини, які зумовлюють перехід пластмас у неплавкий стан внаслідок утворення полімерів тривимірної структури. До них, наприклад, належить 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 додаються *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 вводитись прискорювачі, *пороутворювачі* (утворюють азот або вуглекислий газ в ході нагрівання), 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 г/см³ у пінопластів, і до 1,4 г/см³), естетичний зовнішній вигляд, шумоізоляція. Дуже високу міцність мають склопластики, які відносяться до армованих пластмас, в основі яких міститься скловолокно у вигляді шматків тканин.

За властивостями отриманих пластмас вони поділяються на термопластичні та термореактивні. *Термопластичні пластмаси* – є полімери, які можуть зберігати свої властивості при багаторазовому розплавленні (за температур 80-200°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 добуваються переважно при полімеризації ненасичених вуглеводів. Найбільш поширеними полімерами для отримання пластмас є поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полістирол, фторполімери, полівінілацетат, поліізобутилен та ін.

Отримання поліетилену (поліетену)

Поліетилен добувається чотирма способами:

- ✧ полімеризація 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;
- ✧ полімеризація при середньому тиску $35\text{-}70 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та $125\text{-}150^\circ\text{C}$ на хромових каталізаторах ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$) 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 каталізаторів TiCl_4 і $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в середовищі рідкого етилену;
- ✧ полімеризація за катіонним механізмом при дії γ -променів, 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 лінійною та розгалуженою будовою. Поліетилен низького тиску має високу міцність, теплостійкість, малу розчинність і більшу температуру плавлення. Поліетилен високого тиску – м'який еластичний матеріал. Він витримує низькі температури до -70°C і, навіть, до -120°C (поліетилен середнього тиску). При підвищенні температури до $+70\text{-}80^\circ\text{C}$ може розчинятися в органічних розчинниках.

Поліетилен високого тиску добувається із суміші етену з домішкою кисню, який при взаємодії з етеном утворює пероксидні сполуки, що в момент розкладу утворюють радикали (рис. 110).

Етен для синтезу повинен містити концентрацію 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 – $2000\text{-}3000 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Він повторно проходить масловіддільник і потрапляє у змішувач 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: підігріву етену до 200°C , полімеризації при $200\text{-}250^\circ\text{C}$ та охолодження

реакційної суміші до 110-125°C. Під час проходження через полімеризатор полімеризується 15-25% етену.

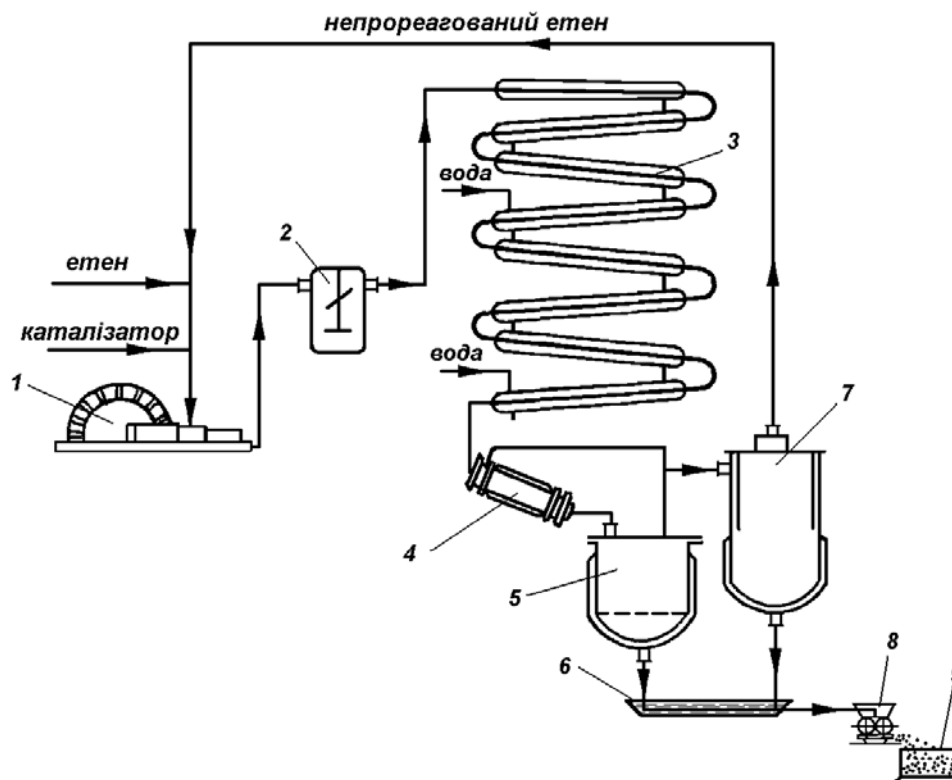


Рис. 110. Схема отримання поліетилену високого тиску: 1 – компресор, 2 – масловіддільник, 3 – полімеризатор, 4 – газівіддільник, 5 – роздільник-приймач, 6 – осаджувальна ванна, 7 – газоуловлювач, 8 – гранулятор, 9 – бункер для гранульованого поліетилену

У випарнику, де тиск знижується до $200-300 \cdot 10^5 \text{ Па}$, полімер відділяється від газоподібного етену. 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 вводяться феноли та аміни.

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 використовуватись реактори з швидкісною мішалкою (рис. 111). 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.

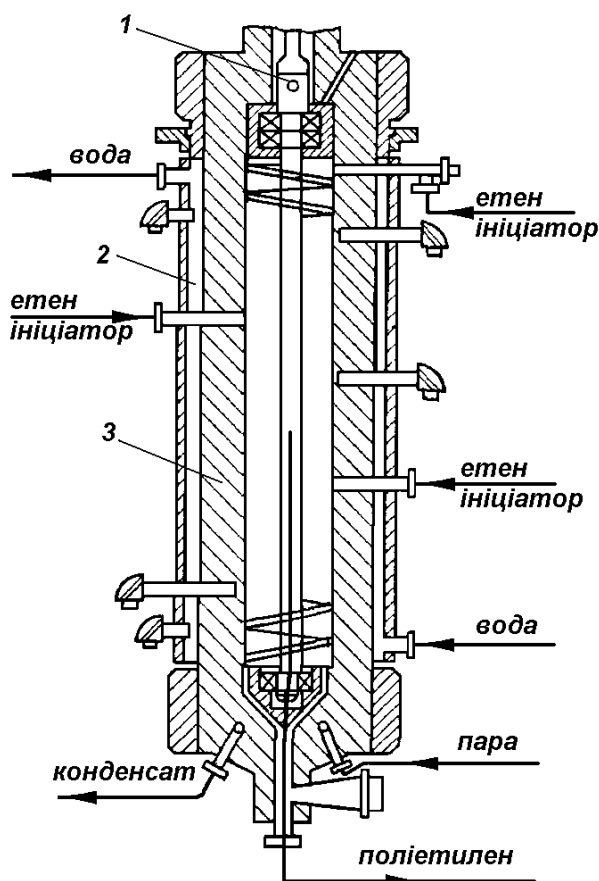


Рис. 111. Реактор для полімеризації етену при підвищеному тиску з швидкісною мішалкою: 1 – мішалка, 2 – водяна сорочка, 3 – корпус реактору

Полімеризація етену при середньому тиску. Етен розчиняється у бензині, а далі, при контакті з каталізатором що нанесений на алюмосилікат за температури 120-150°C полімеризується. Полімер відділяється від бензину, промивається, сушиться і гранулюється.

Полімеризація поліетилену при низькому тиску здійснюється в реакторі об'ємом до 50 м³, в який безперервно надходить суспензія каталізатору Циглера-Натта (TiCl_4 і $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в низькокиплячому бензині) і 95%-вий етен. Процес відбувається при 60-80°C і тиску $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$, 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 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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 $6-10 \cdot 10^5 \text{ Па}$. В присутності 0,3% каталізатору (алюміній триетил або алюміній диетилхлорид та титан (III) хлорид) отримується ізотактичний поліпропілен з виходом 93%. Він має низьку густину, високу міцність,

твердість та високу температуру розм'якшення (більше 110°C). Поліпропілен використовується 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 (CS_2). Використовується як клей, футерувальний матеріал, ізолятор металевих виробів, реакторів і т.д.

Полістирол. Добувається полімеризацією стиролу (стирену) 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 виготовляються плівки, нитки, деталі радіотехніки, а з піностиролу – електро- і теплоізолятори.

Добування полістиролу *стереорегулярної будови* відбувається в присутності каталізатору *Циглера-Натта* (TiCl_4 і $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Процес відбувається 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. 112). Колона працює за атмосферного тиску. Розплавлений полімер шнеком подається на стальну 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.

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 фільтрується або

осаджується електролітом, висушується при 60-70°C і гранулюється. Для неперервної полімеризації, використовується шість-вісім послідовно розташованих полімеризаторів.

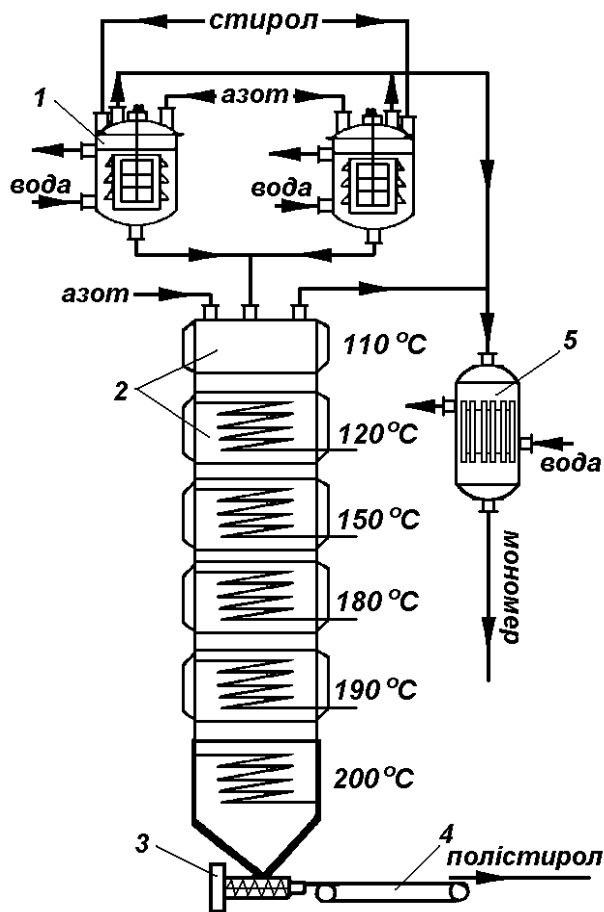


Рис. 112. Схема отримання полістиролу блочним способом:
1 – бак попередньої полімеризації,
2 – секції полімеризаційної колони,
3 – черв'ячний прес,
4 – транспортер,
5 – холодильник.

Полівінілхлорид добувається в автоклавах перервним способом або в баштах – безперервним способом полімеризацією вінілхлориду (хлоретену). Полімеризація блочним способом відбувається в рідкому мономері за присутності ініціатору динітрилазобісізомаєсної кислоти. У вертикальному автоклаві створюється тиск $9-10 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температура 60-65°C. Під час перемішування турбінною мішалкою протягом 15-60 хв відбувається попередня полімеризація приблизно на 10%, в результаті чого утворюється суспензія в рідкому вінілхлориді. Суспензія подається в горизонтальний автоклав, в який додається регулятор молекулярної маси (циклопентан) та низькотемпературний ініціатор (гідроген пероксид, ферум (II) сульфат та аскорбінова кислота). Конверсія вінілхлориду досягає 60-85% протягом 7,5-9,5 годин за температури від -10 до -20°C. Полімер у вигляді порошку надходить на вібросито, а далі промивається гарячою водою в центрифугі. Полімер збирається в бункері, просушується гарячим повітрям та пакується (рис. 113).

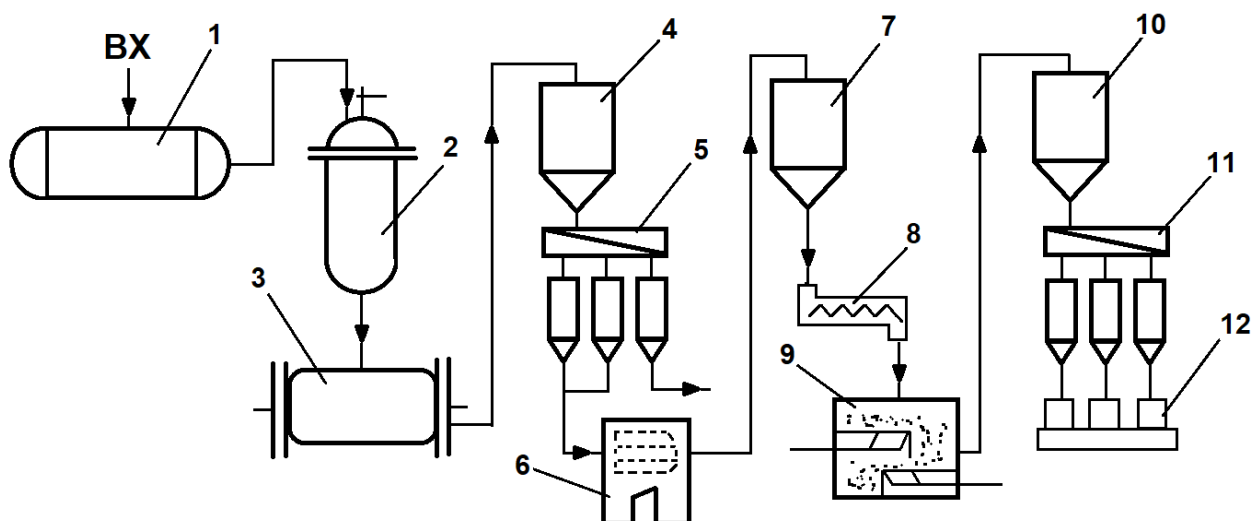


Рис. 113. Схема отримання полівінілхлориду в масі: 1 – збірник вінілхлориду, 2 – вертикальний автоклав, 3 – горизонтальний автоклав, 4, 7, 10 – бункери, 5, 11 – вібросити, 6 – центрифуга, 8 – транспортер, 9 – сушарка, 12 – тара для полівінілхлориду

Полімеризація з суспензії відбувається при тиску $5\text{--}14 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температурі $40\text{--}60^\circ\text{C}$ 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 подається очищена вода, 5%-вий розчин желатину в якості емульгатору, якого по масі близько 0,6% від маси мономеру, а також 0,3-0,7% пероксидних сполук (переважно бензоїл пероксид) та сам вінілхлорид у співвідношенні з водою $1,1 : 1$. Реактор продувається азотом, а у водяну сорочку подається вода з температурою 40°C . Полімеризація триває протягом 20-30 годин з конверсією мономеру 80-90%. Закінчення полімеризації відбувається при зменшенні тиску до $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Продукт реакції обробляється лугом при 95°C для видалення залишків емульгатору та ініціатору, потім сушиться і віджимається.

Неперервна полімеризація здійснюється в сталевих колонах викладених скляними плитами і оснащені мішалками. В реактор об'ємом $15\text{--}30 \text{ м}^3$ під тиском $10\text{--}11 \cdot 10^5 \text{ Па}$ подається рідкий вінілхлорид і розчин емульгатору, ініціатору та регулятору рН (натрій фосфати або карбонати з $\text{pH} = 8,0\text{--}8,5$). У верхній частині реактору за допомогою мішалки з швидкістю обертання 1-1,5 об/с створюється емульсія. Суміш нагрівається до 40°C , а в ході полімеризації та руху в нижню частину температура зростає до 60°C . Полімеризація триває 15-20 годин з ступенем конверсії 90-92%. Отриманий латекс містить 42% полівінілхлориду в дегазаторі під вакуумом $19\text{--}21 \cdot 10^3 \text{ Па}$ позбавляється від непрореагованого мономеру. Після стабілізації 5% розчином соди полімер сушиться при 160°C (рис. 114).

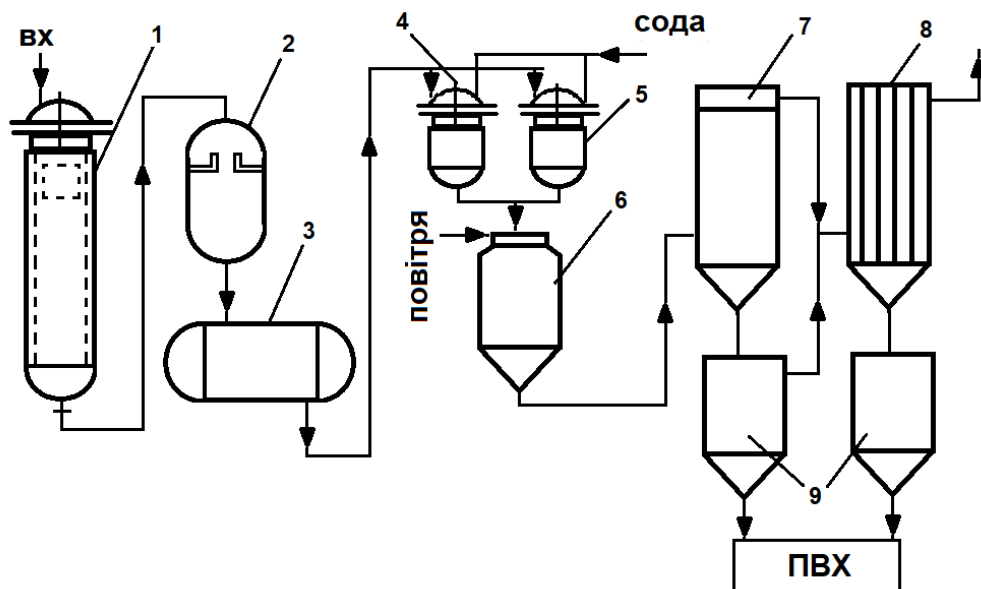
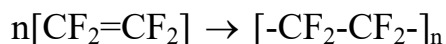


Рис. 114. Схема отримання полівінілхлориду неперервною полімеризацією з емульсії: 1 – автоклав, 2 – дегазатор, 3 – збірник латексу, 4,5 – апарати для стабілізації, 6 – сушарка, 7 – циклон, 8 – рукавний фільтр, 9 – бункери для ПВХ

Для отримання листів та плівок з полівінілхлориду використовується непластичний жорсткий *вініпласт*, який утворюється змішуванням полімеру з 2-3% стабілізатору (солі кальцію, плюмбуму, стануму органічних кислот та аміни). В якості пластифікатору в суміш може додаватись стеарати і трансформаторне масло до 5 мас.%. Отримана композиція плавиться в екструдері при 170-180°C, звідки виходить у вигляді нескінченної стрічки-полотна, пропускається через вальці та *каландр*. З утвореного вініпласту виготовляються труби, вентилі, листи, фільтри, лінолеуми. Під час використання пластифікаторів (ефіри фталевої та фосфатної кислоти з вищими спиртами) утворюється м'який і еластичний *пластикат*, який використовується для отримання гнучких плівок, лінолеуму, штучної шкіри, плащів, підшов, ременів, сумок і т.д. Для цього в полімер додається 30-60% пластифікатору, до 20% наповнювачу (аморфний кремнезем та каолін) і при обробці на вальцях додається стабілізатор.

Політетрафторетилен (*тефлон*, *фторопласт-4*) утворюється при полімеризації тетрафторетену з емульсії при 70-80°C і тиску 40-100·10⁵Па в присутності ініціаторів (K₂S₂O₈).



Тетрафторетилен синтезується піролізом метандифторхлориду в срібній або платиновій трубці при 600-800°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, 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 подрібнюється на порошок, пресується під тиском $300-350 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та спікається в електропечах при 370°C . Отримана маса механічно обробляється на токарних і фрезерних станках.

Поліметилметакрилат отримується блочною полімеризацією з метилметакрилату з ініціатором 0,1-0,5% бензен пероксиду. Ініціатор утворює при нагріванні радикали, які починають ланцюгову полімеризацію. Полімеризація відбувається протягом декількох діб у формі із силікатного скла, яка нагріта на водяній бані до $35-45^{\circ}\text{C}$, 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/см^2 , добре пропускає сонячні промені і при ударі не дає часток з гострими краями, добре плавиться при температурі близької до 100°C .

При виробництві поліметилметакрилату з емульсії отримується полімер з молекулярною масою 40-150 тис. та переробляється литтям під тиском або пресуванням.

§ 14.3. Поліконденсаційні смоли

Поліконденсаційні смоли – полімерні матеріали що добуті внаслідок поліконденсації. Найбільш поширеними є фенолформальдегідні, аміноформальдегідні, поліефірні, епоксидні, поліамідні, кремнійорганічні та ін. Більшість таких смол є термореактивні, але зустрічаються і термопластичні.

Фенопласти (фенолформальдегідні 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 фенолформальдегідні 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, то утворюється термореактивна *резольна смола* що містить 4-10 бензенових кілець в макромолекулі. Отримана смола відноситься до термореактивної. Резольні смоли одержуються переважно періодичним способом в реакторі з нержавіючої сталі, біметалу або нікелю. Реактор має об'єм $5-15 \text{ м}^3$ 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 пропускається холодна вода. 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 вводяться 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 переключається з оберненого на прямий, реактор нагрівається паром до 100-140°C та включається вакуум-насос. По закінченню сушки смола витримується при 90-100°C та видавлюється стиснутим повітрям з реактора по трубі. Смола вивантажується у форми що охолоджуються водою через сферичне дно, яке має нижній штуцер.

При безперервному способі поліконденсації (рис. 115) використовуються реактори що містять секції повного змішування (рис. 116).

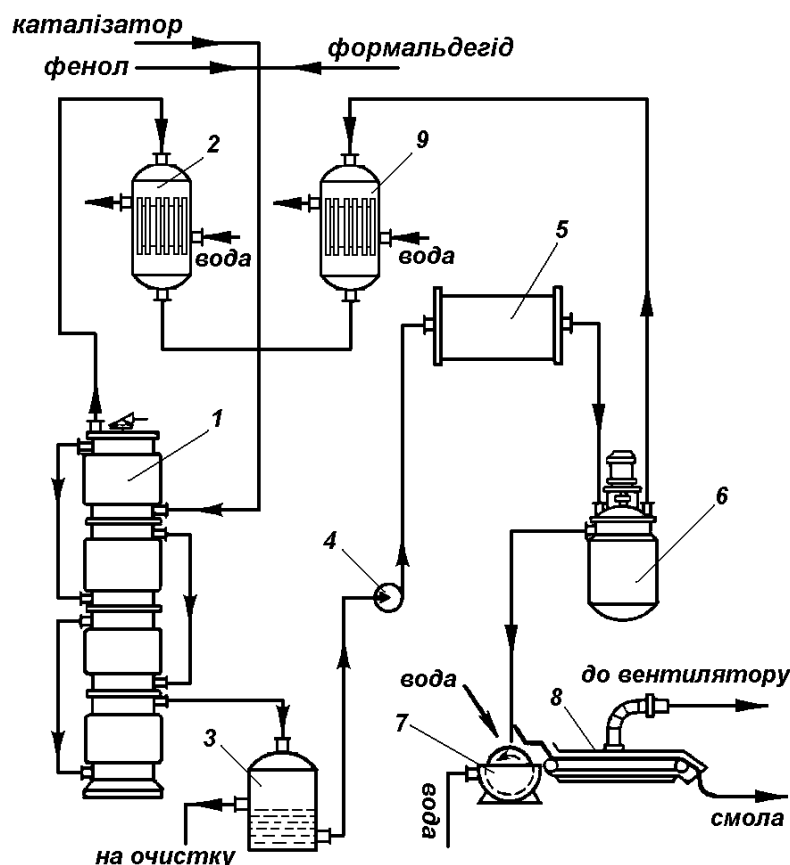


Рис. 115. Схема отримання фенолформальдегідної смоли неперервним способом:

- 1 – реактор змішування,
- 2 – холодильник,
- 3 – сепаратор, 4 – насос,
- 5 – сушильний апарат,
- 6 – приймач смоли,
- 7 – охолоджуючий барабан,
- 8 – транспортер,
- 9 – холодильник

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.

Затвердівши, смола відправляється на подрібнення і формування порошку або таблеток. Надлишок вологи видаляється в процесі пресування і отримання готових виробів. Резольні смоли розчиняються в спирті утворюючи лак, яким просочуються шаруваті матеріали (скловолокно, папір, дерев'яний шпон).

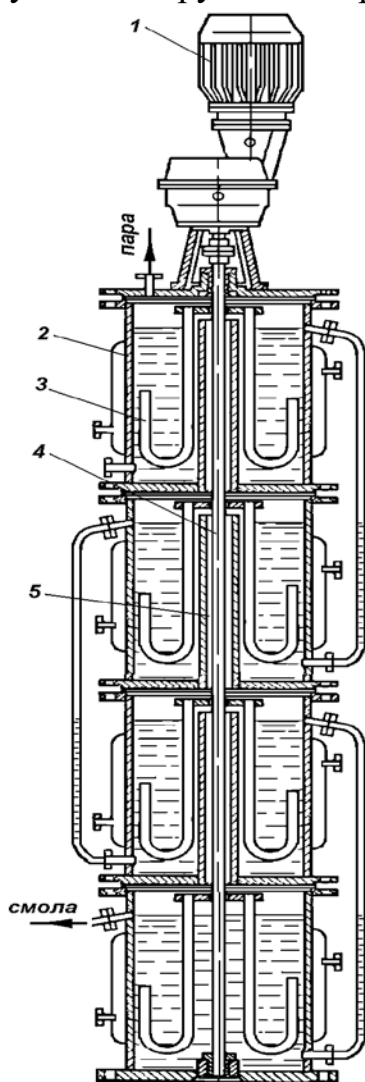


Рис. 116. Реактор для безперервної конденсації:

- 1 – електродвигун,
- 2 – секція колони,
- 3 – мішалка якорного типу,
- 4 – загальний вал мішалок,
- 5 – патрубок.

Просочені матеріали висушуються, ріжуться на листки, їм надається потрібна форма і піддаються гарячому пресуванню на гідравлічних пресах при $150-170^{\circ}\text{C}$ і тиску $70-150 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Тривалість пресування залежить від товщини шару і в середньому становить 3-4 хв/мм. В результаті такої обробки одержується *текстоліт* (з бавовнянопаперової 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.

При обробці смолою азбесту або домішками з графітом чи піском формується *фаоліт*. Продавлюючи його через шнек-машини формуються труби або на каландрі – листи. Отримані матеріали використовуються для виготовлення деталей насосів, ректифікаційних колон, кранів та мішалок.

Використовуючи в якості наповнювачів залишки деревини (стружка, ошурки, дріб'язок) виробляються *деревинностружкові плити (ДСП)*.

Резольні смоли при нагріванні переходять в неплавкий та нерозчинний стан. В залежності від ступеня нагрівання і проходження реакції розрізняється три стани:

- ✓ *резол (бакеліт А)* – містить суміш низькомолекулярних сполук що розчинні в органічних розчинниках;
- ✓ *резитол (бакеліт В)* – утворюється при нагріванні резолу до 100°C, при чому формується розгалужена структура що важко розчинна в розчинниках (набухаючи в них), а при нагріванні переходить в еластичний стан;
- ✓ *резит (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 одержуються 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 новолачна смола подрібнюється на дробарці і кульковому млині, в якому змішується з подрібненим наповнювачем. Отримана суміш пропускається 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 пресується в таблетки. Вміст смоли в суміші досягає 40-50%.

Вироби пресуються на гідравлічних пресах, в сталених хромованих *прес-формах* (рис. 117) що обігріваються паром, який рухається по внутрішніх каналах або електричним струмом, який нагріває спіралі. Прес-порошок або таблетки завантажуються у *матрицю*, в яку опускається *пуансон*. Обидві частини нагріваються до 160-180°C і створюється тиск $200-600 \cdot 10^5 \text{ Па}$, 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.



Рис. 117. Фото прес-форми для виготовлення пластикових іграшок (фото з сайту продажу прес-форм в Україні)

Поліуретани – гетероланцюгові полімери які містять уретанові групи $-\text{OCONH}-$. Синтез ґрунтується на основі реакції ізоціанатів з багатоатомними спиртами або поліефірами які мають кінцеві гідроксильні групи. Спочатку одержується складний поліефір який обробляється диізоціанатом. Полімери можуть мати лінійну або тривимірну структуру в залежності від вихідних мономерів. Поліуретани використовуються у виробництві м'яких пінопластів, автомобільних та авіаційних шин. Поліуретанові каучуки мають високу зносостійкість, опір на розрив, стійкість до 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 із затвердівачами утворюються просторові полімери. При поліконденсації дифенілолпропану з епіхлоргідрином за температури $60-65^{\circ}\text{C}$ утворюються низькомолекулярні поліепоксидні смоли. Вони взаємодіють з фенольними гідроксогрупами і утворюють полімергомологи. Отримані речовини змішуються з поліамінами, які зшивають окремі ланцюги за рахунок реакції атомів водню та епоксидної групи. Для цього в реактор з мішалкою та зовнішнім змішувиком, для охолодження або нагріву реакційної суміші, завантажується дифенілолпропан і епіхлоргідрин. Гідроген хлорид який утворюється в результаті реакції нейтралізується 15%-вим розчином лугу. Процес триває протягом 6 год, після чого утворена смола розчиняється в толуені, промивається водою і відправляється в реактор для видалення вологи. Розчин смоли направляється у випарний апарат, в якому при температурі $60-100^{\circ}\text{C}$ і тиску $0,067-0,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$ відганяється толуен, що збирається в конденсаторі під час охолодження. Отримана смола зливається через штуцер, додається дифенілолпропан і витримується при $170-180^{\circ}\text{C}$ впродовж 4 год, при цьому утворюється поліепоксидна смола з молекулярною масою до 8 тис. Полімер виливається на

охолоджуваний барабан. Смоли використовуються 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. Отримана суміш рідин розділяється і, в разі потреби, ректифікується. Під дією води легко відбувається гідроліз алкілхлорсиланів з утворенням алкілсиланолів, силандіолів або силантріолів:



Продукт гідролізу піддається 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.

Вони одержуються:

- 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 високоеластичному стані газом під високим тиском.

Суміш термопластичного полімеру з газоутворювачем (*порофором*) пресується під тиском 100-250·10⁵ Па при температурі 140-160°C, при чому порофор розкладається, а гази захоплюються порами полімеру. В якості порофору використовуються діазоамінобензен та азодинітрилдіізомасляна кислоту, які розкладаються при 105-110°C. Використовуючи різні порофори можна поєднувати процес отримання пінопласту та полімеризації мономеру.

Так добувається пінопласт із стиролу. Пінопласти які отримані з термопластичних полімерів витримують температури до 60-80°C, а з термореактивних – 150°C. Вони використовуються 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 переробляється 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 в *прес-формі* – матриці.

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 підігрівається, витримується деякий час, після чого виймається готовий виріб.

Лиття під тиском відрізняється тим, що завантажувальна камера відокремлена від прес-форми і розплавлений матеріал тиском продавлюється через канали у холодну порожнину прес-форми, де відбувається застигання полімеру. Воно використовується переважно на ливарних машинах при переробці термопластичних пластмас. Термореактивні пластмаси переробляються при 140-200°C, а термопластичні при 30-45°C.

Деталі циліндричної форми, труби, стержні виготовляються методом *екструзії* на *екструдерах* (рис. 118). В нагрітому корпусі розплавлений полімер шнеком подається до головки (*мундштук екструдеру*), де формується виріб.

Форма головки екструдеру визначає профіль виробу. Після виходу з екструдеру виріб швидко охолоджується, роздувається, витягується, намотується і відрізається. Температура та режим роботи екструдеру визначається індивідуально для кожного полімеру. Так для полівінілхлориду робоча температура становить 140-180°C, полістиролу – 130-140°C.

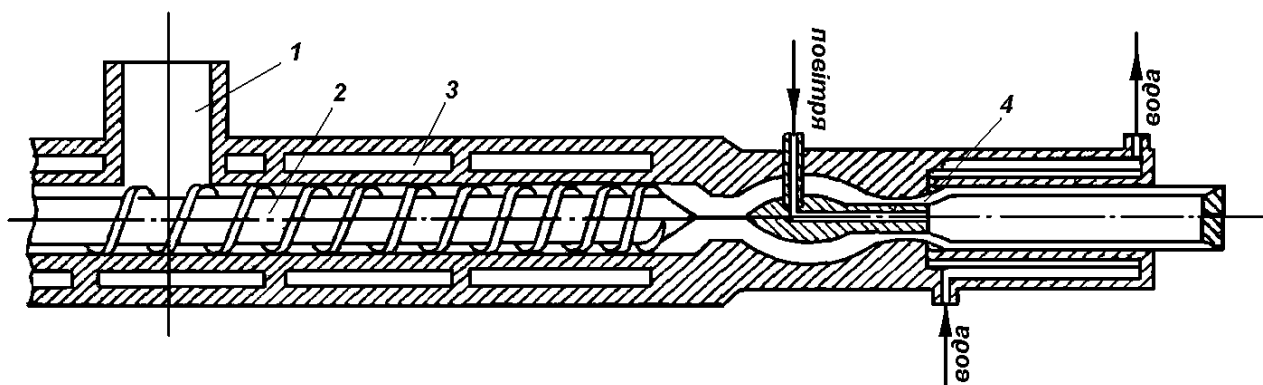


Рис. 118. Схема будови екструдера: 1 – завантажувальний бункер, 2 – шнек, 3 – водяна сорочка, 4 – формувальна головка

Штампування використовується для виготовлення виробів з листів. Термопластичні матеріали витягуються, формуються і охолоджуються, а термореактивні – нагріваються із заготовками до пластичного стану в матриці і опускається пуансон-форма та витримується так до повного охолодження і набуття потрібної форми.

Механічній обробці піддаються всі види пластмас та здійснюється на звичайних станках або вручну.

§ 14.4. 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 лугу 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.

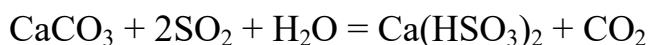
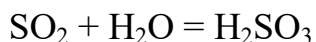
Лігнін являє собою суміш ароматичних вуглеводнів які надають твердість рослинним клітинам. Лігнін є найбільш реакційноздатним і легко розчиняється в гарячих розчинах лугів, окисників та інших речовин. Вміст лігніну становить 17-30% маси деревини. Крім того в порях містяться смоли, камеді, ефірні масла, 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. Одержується целюлоза трьома способами: кислотним, лужним та комбінованим, при чому використовуються сульфітний, сульфітно-лужний, азотно-лужний та інші методи.

Виробництво включає 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 використовується деревина малосмолистих порід – ялини, буку, пихти. У разі використання смолистих порід більше використовуються лужні методи. Попередньо деревина сортується, витримується певний час та розрізається на відрізки 0,075-3,2 м, які мають назву баланс (*балансована деревина*). Отриманий баланс подрібнюється на *рубильних* (подрібнюючих) машинах на скалки довжиною 15-30 мм та товщиною до 3 мм і відправляються на варіння.

Сульфітний 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. Особлива увага приділяється концентрації селену, який окиснює сульфіт-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 пропускається через *башти* що заповнені вапняком та зрошуються водою. В результаті утворюється суміш кальцій гідрогенсульфіту, сульфітної кислоти (3-6% в перерахунок на SO₂) та сульфур (IV) оксиду (2%).



Також використовуються башти що містять вапняне молоко, магній, натрій або амоній карбонат.



Отримана варильна кислота з надлишком сульфур діоксиду відправляється на варіння целюлози. Процес варіння відбувається в сталевих *котлах* об'ємом від 340 м³, висотою 12-16 м і діаметром циліндру 5,0-6,5 м, що всередині

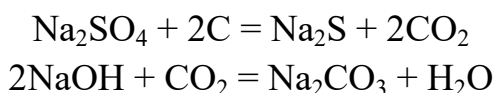
футеруються кислотостійким бетоном та керамічними плитами. Товщина футерування досягає 170-180 мм. Також розпочато використання котлів виготовлених з біметалу, які містять шар вуглецевої сталі, до якої гарячим прокатуванням приєднується тонкий шар кислотостійкої сталі. Робота котла здійснюється періодично протягом 6-12 год. Він наповнюється скалками дерева, варильною кислотою, суміш вариться та випускається луг, газоподібні речовини і целюлоза. Варильна кислота подається знизу та заповнюється 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, яка поступово підвищується до 135-150°C та доводиться тиск до $5-7 \cdot 10^5 \text{ Па}$. 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 лузі збільшується вміст цукрів. Процес розчинення є гетерогенною окисно-відновною реакцією, в результаті якої лігнін відновлюється, а сполуки сульфуру окиснюються до сульфатів. Швидкість реакції прямопропорційна концентрації надлишкового сульфур діоксиду у варильному розчині. Умови проведення варки залежить від якості вихідної сировини, швидкості підвищення температури та складу варильної кислоти. При швидкому нагріванні до вищих температур відбувається прискорення варіння, але і погіршення якості целюлози. Для рівномірного нагрівання сировини використовується примусова циркуляція кислоти. В процесі варіння декілька разів здійснюється випуск газів, які очищаються, уловлюється SO_2 і знову повертаються у виробництво. По закінченні варіння випускаються гази, знижується тиск до $2-4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і вміст котла вивантажується за 8-12 хвилин в *сцезу*, іноді для цього використовується 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% – *твердою* целюлозою.

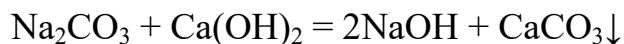
Целюлоза промивається і розводиться водою до концентрації 1,0-1,2% та перекачується в цех для очистки від сучків на *фільтрах-сучкоуловлювачах*. Розчин проходить через *відстійник-пісочницю* та *сита* сортування, внаслідок чого він очищується від сучків, непроварених скалок та мінеральних домішок. Целюлоза що використовується для хімічної обробки та виробництва паперу піддається відбілюванню та облагороджуванню. Відбілювання здійснюється хлором, хлорною водою, кальцій, натрій гіпохлоритами або хлоратами, а також гідроген пероксидом. Облагороджування здійснюється при 20°C 12% розчином натрій гідроксиду або під час кип'ятіння в 1% розчині луку. Під час цих

процесів відбувається додаткове видалення домішок і підвищення вмісту α -целюлози до 92-97% та збільшення однорідності маси. Отримана целюлоза ретельно відмивається водою від домішок хлору і кислих продуктів, зневоднюється до вологості 6-12%, формується полотно та розрізається на потрібні за розміром листки. Використання для варіння сполук амонію, натрію та магнію дозволяє збільшити потужність на 10-15%, 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 лу́гу*, який легко відділяється при зливанні з реактору. Розчин чорного лу́гу випарюється до вологості 35%, додається натрій сульфат та прожарюється в печах. В результаті відновлюються втрати лу́гу, органічна частина згорає, а сульфат відновлюється карбоном до сульфіду.



В печі утворюється плав, що містить Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 , який розчиняється у воді та одержується *зелений луг*. Він кип'ятиться з гашеним вапном (*каустифікується*), фільтрується та знову повертається у виробництво.



При цьому методі відбувається майже повна регенерація лу́гу та повернення його у виробництво, тому зводиться до мінімуму шкідливий вплив на екологію водойм. Подальша обробка целюлози аналогічна сульфітному способу.

До *лужних способів* відноситься натронний, при якому втрати лу́гу відновлюються додаванням натрій гідроксиду або кальцинованої соди.

Досить поширена є *безперервна переробка* деревини. Для цього способу використовується апарати з потужністю 300-400 *т* целюлози за добу у вигляді котла або труб, в які неперервно завантажується сировина. Використовуються апарати з тривалістю обробки до 4 год або до 1 год (*швидкісна варка*). В кожній 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 лу́гів після нейтралізації, використовуються для виробництва етанолу біохімічним способом.

Папір – загальний термін для матеріалів у вигляді суцільного аркуша або полотна, які отримують осадженням волокон або їхніх сумішей з рідких

суспензій на відповідних формуючих пристроях з додаванням або без додавання інших речовин. У більш вузькому значенні папір – це пористо-капілярний матеріал, із густиною до 250 г/м^2 , що складається переважно із рослинних волокон, пов'язаних між собою силами поверхневого зчеплення, в якому можуть містяться інші інгредієнти.

Основними інгредієнтами паперу є:

- наповнювачі – білі мінеральні речовини (каолін, гіпс, крейда тощо), які частково заповнюють простір між волокнами, що призводить до збільшення гладкості, пластичності, білості та непрозорості паперу;

- проклеювальні речовини – здебільшого це рослинний смолистий клей (каніфоль), який при уведенні до складу паперу зменшує його гідрофільність та збільшує зв'язки між волокнами;

- барвники – органічні барвники здебільшого синього кольору, які при уведенні до складу паперу підвищують оптичну білість паперу за рахунок підфарбовування волокон, що мають жовтувато-сірий колір.

Виробництво паперу передбачає виготовлення паперової маси, відливання та обробку паперу.

Волокниста маса для виготовлення паперу або виготовляється на підприємстві, або надходить на виробництво в брикетах. Вона переводиться в рідкий вигляд в гідропульпаторі – великому круглому металевому баці. Маса розчиняється й змішується з водою, після чого додаються проклеюючі речовини, наповнювачі, барвники тощо. Цей процес називається розщепленням або розпусканням, в результаті чого формується однорідна паперова маса, готова для подальшого виробництва. Основними операціями приготування паперової маси є: розмел, наповнення паперу, проклейка паперу, фарбування паперу. Розмел проводиться в присутності води при концентрації волокнистої маси 2-8% в апаратах періодичної й неперервної дії – ролах, конічних млинах, рафінерах тощо.

Для наповнення паперу використовуються мінеральні наповнювачі, які надають паперу певних властивостей. Додаються наповнювачі в паперову масу до або після її розмелу. Основними наповнювачами паперу є каолін, крейда, тальк, гіпс, барит (барій сульфат), кальцій силікат, титан діоксид. Введення мінеральних компонентів називається його наповненням або обтяженням. Додавання наповнювачів дозволяє надати йому відповідну густину, білизну, непрозорість, м'якість, гладкість, всмоктувальну здатність, повітропроникність, механічну міцність, ступінь проклейки тощо. Додавання мінеральних інгредієнтів також дозволяє замінити частину вартісного волокна більш дешевим мінеральним матеріалом, що має відповідний економічний ефект при виробництві.

Проклеювання паперу здійснюється з метою зниження гідрофільності паперу (гідрофобізує проклеювання) і покращення зв'язування волокон (зв'язує проклеювання). До гідрофобізуючих матеріалів відносяться звичайна й модифікована каніфоль, парафін, гірський віск, стеарати, силікони, бітум, латекс, синтетичні клеї. Ці речовини зменшують гідрофільність целюлозного волокна, оскільки не змочуються водою, тобто надають потрібний ступінь гідрофобності. Проте вони знижують механічну міцність сухого паперу.

Проклеювання зв'язуючими речовинами проводиться в об'ємі паперової маси або на поверхні, шляхом нанесення розчину клею на готовий папір. Проклеювання посилює зчеплення волокон в папері, що збільшує його міцність, гладкість і зменшує ворсистість. Такими властивостями володіє крохмаль, тваринний клей, казеїн, соєвий протеїн, похідні целюлози, деякі рослинні камеді, рідке скло, синтетичні полімери.

Надання відповідного кольору паперу відбувається шляхом додавання невеликої кількості синіх, або суміші фіолетових та червоних барвників (поєднання двох, трьох і більше барвників), а також шляхом відбілювання. Необхідний колір надається при використанні барвників мінерального або органічного походження.

Для виготовлення паперу й картону застосовується два види папероробних машин: плоскісїточні – для паперу та круглїсїточні – для картону, продуктивність яких може сягати 5-10 тонн на годину. Паперова маса очищується гідроциклонами від важких сторонніх частинок. Виробництво паперу складається з чотирьох частин: сїткової, пресової, сушильної, оздоблювальної.

В сїтковій частині з розведеної суспензії безупинно формується полотно паперу і з нього видаляється перша частина надлишкової води. Приготовлена паперова маса надходить у машинний басейн. Концентрація целюлозного волокна в паперовій масі становить 3-4%. Маса розбавляється оборотною водою (що виділяється при зневоднюванні паперового полотна на сїтковій частині машини) до концентрації 0,1-1,8% в залежності від виду паперу. Відливання паперового полотна здійснюється з напірного ящика, який працює під певним тиском, що залежить від типу паперу та швидкості руху приймаючої сїтки. Напірний ящик рівномірно подає паперову масу по всій ширині папероробної машини (від 3 до 8 метрів). Тиск у напірному ящику створює необхідне співвідношення між швидкостями руху маси й сїтки та відповідний кут зіткнення. Швидкість руху струменя маси і сїтки є вирішальними для орієнтації волокон, рівномірного просвіту, товщини паперу тощо та повинна бути на 5-10 % нижче швидкості руху сїтки. Паперова маса

потрапляючи на сітку швидко втрачає надлишкову вологу (фільтрується), в результаті руху та вібрації сітки, а волокна целюлози між собою переплітаються та склеюються. У кінці сіткової частини розташований вирівнювач (егутер), що легко стискає й згладжує волокна, а також надає паперу візерунок, при чому вологість знижується до 93-94%. Егутери являють собою звичайні вирівнюючі вали, обтягнуті дрібною бронзовою або сталлюю сіткою для надання поверхні необхідної фактури. Після сітки полотно пригладжується гауч-валом, створюючи гладку поверхню та додатково видаляє вологу до 80%.

Паперова маса надходить на вовняне сукно, що безперервно рухається, на якому проходить через прес. Прес являє собою ряд циліндричних валів, які вичавлюють залишки води з полотна. Вода вичавлюється паперового полотна та всмоктується в сукно. При виході з пресової частини вологість полотна знижується до 60%.

Полотно подається на сушильну частину для видалення залишків води. Вона являє собою ряд барабанів з паровим обігрівом, через які проходить паперове полотно розміщене на сукні. Проходячи над і під барабанами за рахунок стиснення й нагрівання відбувається послідовне сушіння полотна, при чому температура барабанів поступово зростає в напрямку руху полотна.

У середині частини сушіння є проклеюючий прес, Контроль температури полотна та інтенсивності підсушування забезпечує рівномірне висихання паперу без утворення зморшок та інших дефектів.

Після сушіння отримується сформоване полотно паперу, яке далі підлягає процесу оздоблення та надання необхідних властивостей: блиску, густини, гладкості, нанесення покриттів тощо.

Висушене до 98% паперове полотно подається на проклеювальний прес, який покриває поверхню паперу тонким шаром клеючих речовин. Воно проходить між великими валами що покриті гумою, з яких по обидва боки полотна наноситься тонка плівка крохмалю (шаром каоліну, крейди, латексу або інших добавок). Також покриття може наноситись у вигляді аерозолю або шляхом занурення у просочувальну ванну. Крохмальна плівка перешкоджає вилущуванню волокон та наповнювачів з паперу, надання певного кольору. Такий процес називається поверхневим або зовнішнім проклеюванням. Оскільки розчин крохмалю намочує полотно, то воно проходить через коротку сушильну частину для видалення вологи до 4,5-5,0%.

Після сушильної частини машини полотно проходить каландр, який має два відполіровані сталі циліндри, що працюють під великим навантаженням на полотно. Проходячи через них контролюється товщина, гладкість поверхні, твердість.

Отримані полотна змотуються у великі рулони та подаються на різальні верстати.

Крім целюлози виробництво дозволяє отримати ряд цінних продуктів:

- ✓ з газів отримується сульфітне масло, сульфатне мило, скипидар;
- ✓ з продуктів геміцелюлоз – етанол, кормові дріжджі;
- ✓ з лігніну – дубильні екстракти, ванілін.

З целюлози одержується нітроцелюлоза, ацетилцелюлоза, ацетобутиратцелюлоза, етроли, етилцелюлоза. *Нітроцелюлоза* одержується обробкою целюлози сумішшю сульфатної та нітратної кислот, а продукт що містить до 12% нітрогену (*колоксилін*) використовувався для виробництва кіно- та фотоплівки. Продукт з 12,5-13,0% нітрогену (*піроксилін*) використовується для отримання порохів. *Ацетилцелюлоза* добувається в результаті обробки целюлози оцтовим ангідридом в середовищі бензену або метилхлориду, з хлоридною кислотою в якості каталізатору. Використовується ацетилцелюлоза для виробництва пластмас, ацетатного шовку, лаків, негорючих плівок. *Ацетобутиратцелюлоза* добувається 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 вони змішуються з пластифікаторами, наповнювачами, барвниками, стабілізаторами та формується виріб.

Найчастіше використовується: *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, декоративних виробів тощо.

Контрольні питання та завдання

1. Який зв'язок між просторовою будовою полімеру та його фізичними властивостями?
2. В чому різниця властивостей поліетилену, який отриманий за різних умов та каталізаторів?

3. Чим відрізняється процес полімеризації та поліконденсації? Розкрийте механізми цих реакцій.
4. Чим відрізняється будова і термічні властивості резольної та новолачної смоли?
5. Як формується виріб з пластмаси? Які компоненти входять до її складу?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Поліетилен та поліпропілен відносяться до:
 - а) блокполімерів;
 - б) сітчастих полімерів;
 - в) водорозчинних полімерів;
 - г) термореактивних полімерів;
 - д) термопластичних полімерів.
2. Вироби з поліетилену витримують нагрівання до:
 - а) 110 °С;
 - б) 80 °С;
 - в) 50 °С;
 - г) 150 °С;
 - д) 180 °С.
3. Сітчасту структуру мають:
 - а) розчинні в спиртах полімери;
 - б) розчинні в ацетоні полімери;
 - в) розчинні у воді полімери;
 - г) легкоплавкі полімери;
 - д) нерозчинні в розчинниках полімери.
4. Поліетилен та поліпропілен добувається:
 - а) краплинною полімеризацією;
 - б) блочним методом;
 - в) полімеризацією в емульсії;
 - г) полімеризацією в суспензії;
 - д) плівчатою полімеризацією.
5. Поліпропілен використовується для виробів, що витримують нагрівання до:
 - а) 50 °С;
 - б) 80 °С;
 - в) 110 °С;
 - г) 180 °С;
 - д) 150 °С.
6. Каталізатором під час добування поліетилену з етену є:
 - а) цинк оксид;
 - б) металічний натрій;
 - в) ароматичні вуглеводні;
 - г) висока температура;
 - д) кисень.

7. Каталізатором при виробництві фенол-формальдегідних смол є:
 - а) фенол;
 - б) формалін;
 - в) вода;
 - г) розчин солі;
 - д) розчин амоніаку.
8. Для виробництва дивінілу за методом Лебедева використовується етанол і каталізатор:
 - а) оцтовий ангідрид;
 - б) титан (IV) хлорид;
 - в) триетил алюміній;
 - г) купрум (II) сульфат;
 - д) металічний натрій.
9. Резольна смола відноситься до:
 - а) термореактивних полімерів;
 - б) сітчастих полімерів;
 - в) газоподібних полімерів;
 - г) водорозчинних полімерів;
 - д) термопластичних полімерів.
10. Синтез фенол-формальдегідних смол відноситься до реакції:
 - а) ізомеризації;
 - б) поліконденсації;
 - в) конденсації;
 - г) полімеризації;
 - д) дисоціації.

Розв'яжіть задачі:

1. Який об'єм етену при н.у. потрібно для добування 50 кг поліетилену полімеризацією? Вихід полімеру 92%.
2. Для синтезу фенолформальдегідної смоли використовується на 1 моль фенолу 1 моль формальдегіду та 0,13 моль NH_3 . Яка маса 32% розчину формаліну та 25% NH_3 потрібно на добування 1 кг фенолформальдегідної смоли?
3. Які об'єми ацетилену та гідроген хлориду (н.у.) необхідно для отримання 1 т полівінілхлориду, якщо вихід полімеру становить 96% від теоретично можливого?
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 використовується наступні речовини (в масових частинах): полівінілхлориду 100, діоктилфталату (пластифікатор) 45, плюмбум стеарату (стабілізатор) 8, каоліну (наповнювач) 2. Втрати при виробництві пластику 3%.

Розділ 15. Хімічні волокна

Волокна – тіла, довжина яких в багато разів перевищує розміри їх поперечного перерізу. В залежності від походження волокна поділяються на *природні* (натуральні шовки, льон, бавовна, вовна) та *хімічні*. В залежності від природи вихідного полімеру хімічні волокна бувають *штучні* та *синтетичні*. Штучні волокна виробляються з природних полімерів (целюлози, білків) що підлягають попередній обробці. Синтетичні волокна виготовляються 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 покривах – до 2000 шт) великої довжини; *моноволокно* – одиничне волокно великої довжини. Штапельне волокно попередньо переробляється в пряжу. За призначенням комплексні нитки поділяються на текстильні та технічні. *Текстильні волокна* – тонкі кручені нитки, які використовуються для загального споживання. *Технічні волокна* – відносно товсті нитки підвищеної міцності і кручення, які використовуються для виготовлення шин і гумових технічних виробів.

Виробництво волокон включає чотири стадії:

- отримання вихідного полімеру,
- виготовлення прядильного розчину;
- формування волокна;
- обробка волокна.

Для формування волокна використовуються в'язкі концентровані розчини або розплави – *прядильні*. Змінюючи умови формування волокна можна в широких межах змінювати структуру і властивості волокна.

Вихідні полімери отримуються шляхом очистки та обробки природних полімерних матеріалів або синтезу відповідних полімерних матеріалів з мономерів.

До полімерів які 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 містить 7-25% високомолекулярних сполук. Синтетичний полімер крім розчинення може розплавлятися 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 здійснюється мокрим і сухим способами. Нитка хімічного волокна утворюється з цівки розчиненого або розплавленого полімеру, що витікає з отвору філь'єри. *Цівка* – тонкий струмінь розчину або розплаву полімеру що виходить з отвору філь'єри. *Філь'єра* – невеликий циліндр (ковпачок) в дні якого є отвори для утворення тонких цівок прядильного розчину або розплаву. 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. Процес формування волокна залежить від кількості, діаметру та форми отворів філь'єри.

У філь'єрі 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 тощо, що дозволяє підвищити міцність, зчеплюваність 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 обробляється, очищується, відбілюється, якщо потрібно підфарбовується, промаслюється, сушиться, підкручується і перемотується на бобіни або шпулі. Якість волокна оцінюється рівномірністю товщини нитки, міцністю на розрив, подовженням на розрив ($y\%$), відсутністю зовнішніх дефектів.

Вимірювання рівномірності товщини нитки (пряжі) визначає її якість і вплив на міцність та зовнішній вигляд. Основними методами визначення

товщини є намотування на лінійку (для візуальної оцінки), професійний контроль за лінійною щільністю (Tex, Den, Nm) та використання електронних приладів для визначення відхилень у діаметрі по всій довжині. Метод намотування на лінійку (візуальний) передбачає намотування на лінійку або картон (на ділянці 2,5 см) без натягу виток до витка. Кількість витків на цій ділянці вказує на приблизну товщину волокна. Лінійна щільність в системі ТЕКС характеризує товщину нитки (волокна) і виражається масою в грамах відрізка нитки довжиною 1000 м. Одиницею вимірювання лінійної щільності є текс ($1 \text{ Tex} = 1 \text{ г}/1000 \text{ м}$). Чим більше текс, тим товстіше волокно. В системі ДЕНЬЄ, поширеній майже у всіх країнах світу, довжина текстильних ниток характеризується масою (у грамах) відрізка нитки довжиною 9000 м ($1 \text{ Den} = 1 \text{ г}/9000 \text{ м}$). Чим більше число, тим товще і важче нитка або тканина. Метрична система нумерації текстильних ниток позначає довжину її відрізка, що доводиться на одиницю маси. Nm визначає довжину 1 г пряжі ($1 \text{ Nm} = 1 \text{ м}/\text{г}$). В цій системі чим більше номер, тим тонше нитка. Електронний метод передбачає використання спеціальних приладів, які пропускають нитку через датчик, фіксуючи товщину по всій довжині та визначаючи місця потовщення або потоншення.

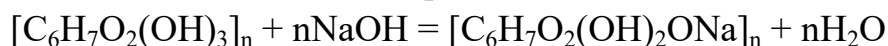
Вимірювання міцності нитки на розрив визначає максимальну силу, яка необхідна для її руйнування. Випробування проводиться на універсальних машинах в яких нитка фіксується та розтягується до розриву. Зразок волокна закріплюється в затискачах машини, яка розтягує його з постійною швидкістю до моменту розриву при цьому фіксується максимальне навантаження. Визначається абсолютна міцність – зовнішня сила, яку волокно може витримати на одиницю площі поперечного перерізу в ньютонах ($\text{Н}/\text{мм}^2$) або кілограмах ($\text{кг}/\text{мм}^2$), та відносна міцність – сила поділена на лінійну щільність ($\text{сН}/\text{tex}$).

Вимірювання подовження при розриві нитки (абсолютне розривне подовження) – це визначення зміни довжини нитки ($(L_a, \text{мм})$ від початкового стану до моменту розриву під дією навантаження. Цей показник характеризує еластичність матеріалу і знімається зі шкали розривної машини, часто виражається у відсотках від початкової довжини. Для вимірювання зразок нитки фіксується у затискачах розривної машини, яка розтягує його до руйнування, при цьому фіксується максимальна сила розриву та подовження (збільшення довжини) волокна.

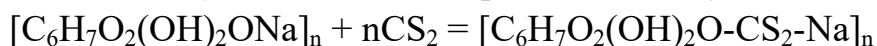
§ 15.1. Штучні волокна

Сировиною для виробництва *штучного* волокна слугують природні полімерні матеріали, в основному це є целюлоза.

В якості сировини для виробництва *віскозного волокна* використовується деревина та целюлоза (88-94% α -целюлози). Целюлоза з вологістю 5-6% піддається *мерсеризації* 16-20% 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 реакційноздатною.



Алкілцелюлоза віджимається від залишку натрій гідроксиду на *гідравлічних пресах* і подрібнюється. *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. Отримана суміш обробляється сірковуглецем з утворенням *ксантогенату целюлози*, який розчинний в лугах і воді:



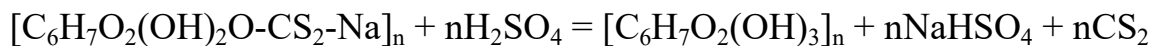
Ксантогенація здійснюється 1,5-2,5 год при температурі 22-30°C в *ксантозмішувачах* куди під вакуумом подається сірковуглець в кількості 33-38% від маси целюлози і розчин лугу, при цьому розчин безперервно перемішується і охолоджується.

Розчин ксантогенату в лузі перекачується у *віскозний погріб* для визрівання *віскози*. Ксантогенат целюлози – це сипка речовина оранжевого кольору, що розчинна в 4-7% розчині лугу з утворенням прядильного розчину – *віскози* (водний розчин що містить 8-10% целюлози і 6-7% лугу). Процес *визрівання* – це часткове омилання ксантогенату водою, що призводить до збільшення вмісту целюлози та зменшення ступеня естерифікації. Розчин *віскози* 2-3 рази фільтрується та витримується 24-60 год при 14-17°C.

Добувається віскоза і в одному апараті. Целюлоза обробляється 18-20% розчином лугу при 60-70°C, алкілцелюлоза охолоджується до 25-28°C, ксантогенується і розчиняється 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 відправляється 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. 119). Розчин ванни з температурою 45-48°C містить 10-12% (120-150 г/л) H₂SO₄, 20-24% (250-300 г/л) розчин Na₂SO₄, 1,5-2,0% (14-20 г/л) ZnSO₄, іноді додається амоній сульфат, магній сульфат, які прискорюють коагуляцію. Для інгібування розкладання ксантогенату целюлози,

в розчин додається 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.

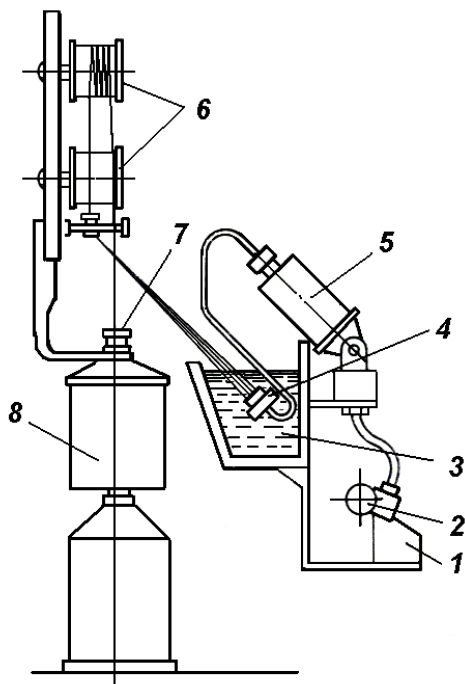


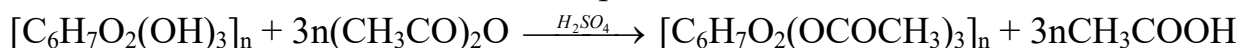
Рис. 119. Схема формування волокна мокрим способом з прядильного розчину:

- 1 – насос,
- 2 – трубопровід,
- 3 – осаджувальна ванна,
- 4 – філь'єра,
- 5 – фільтр,
- 6 – прядильні диски,
- 7 – вхідний конус,
- 8 – центрифуга

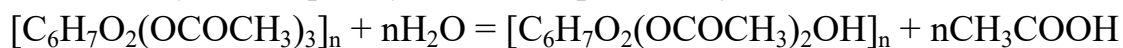
На прядильних машинах розташовується 80-200 філь'єр. Отримана нитка надходить до приймального пристрою та намотується на бобіну (*бобінний спосіб*) або центрифугується через лійку та диск що обертається зі швидкістю 6-10 тис об/хв. і намотується на бобіну (*центрифугальний спосіб*). При бобінному способі 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, штапелю, корду, каракулю тощо.

Ацетатне волокно – це оцтовий ефір целюлози, що утворюється при ацетилюванні целюлози оцтовим ангідридом.



Бавовняна целюлоза у вигляді пуху піддається обробці 98% оцтовою кислотою 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, називається *первинний ацетат*. Для підвищення розчинності первинний ацетат частково омилюється в *діацетат (вторинний ацетат)*. Оцтова кислота розводиться водою до 90-95% і перемішується з первинним ацетатом протягом 10 год при 30-35°C. За цих умов гідролізує 15-20% триацетату.



Осаджується вторинний ацетат при додаванні води або 10% розчину оцтової кислоти, в результаті чого утворюється 35-40%-ва оцтова кислота, яка регенерується. Осаджений діацетат відмивається, віджимається на центрифугі і сушиться. Вторинний ацетат розчинний в суміші ацетону і етанолу (85 : 15) або ацетону і води (95 : 5) при 45-50°C. Розчинення вторинного ацетату здійснюється у вертикальних апаратах оснащених мішалками. Волокно формується сухим або мокрим способом. При сухому – нагрітий до 60-70°C прядильний розчин продавлюється через філь'єру в шахту висотою 5-6 м, крізь яку знизу продувається повітря з температурою 60-86°C. Розчинник при цьому випаровується, а затвердівшє волокно змащується виходячи з шахти та намотується на бобіну (рис. 120).

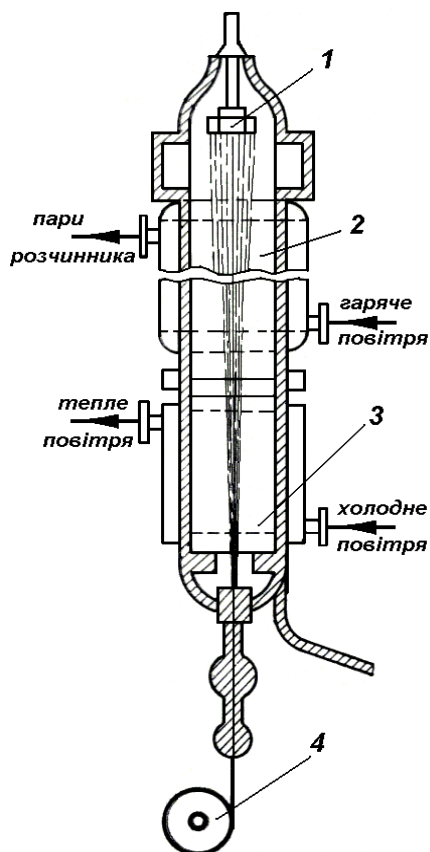


Рис. 120. Схема формування волокна сухим способом з прядильного розчину:

- 1 – філь'єра,
- 2 – шахта,
- 3 – камера затвердіння,
- 4 – бобіна

Пари ацетону і спирту уловлюються активованим вугіллям.

При мокрому способі використовується осаджувальна ванна з метанолу та домішками солей ацетатної кислоти з температурою 20-30°C.

Ацетатне волокно має більшу еластичність, стійкість до вологи, електроізоляційні властивості, тому воно використовується для заміни шерсті, виготовлення тканин, трикотажних виробів, сигаретних фільтрів тощо.

Мідно-амоніачне волокно також виготовляється 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.

§ 15.2. 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 добувається з термостійких полімерів температура плавлення яких понад 300°C. Найбільш поширені є *капрон* і *найлон-6-6* (анід), яких виробляється 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 синтезується 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 стальних 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.

Капронова нитка одержується з смоли *капрон* формуванням з розплаву (рис. 121).

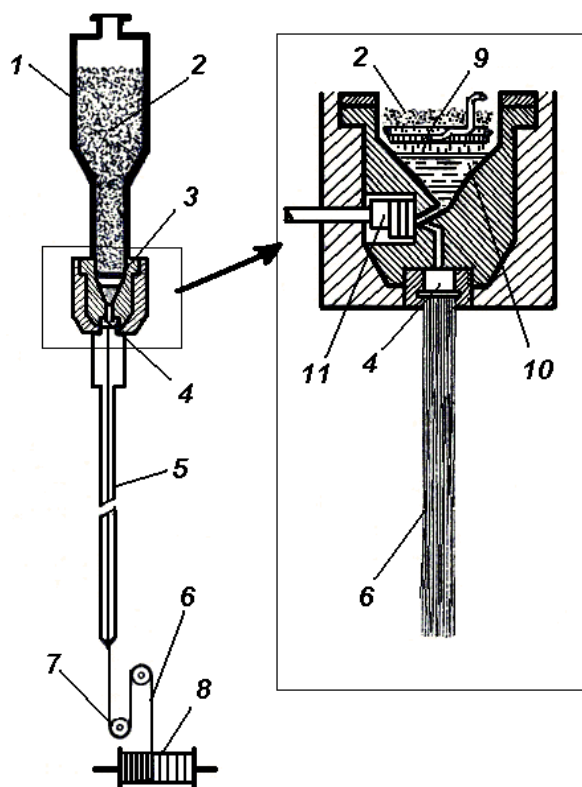


Рис. 121. Схема формування синтетичного волокна з розплаву полімеру:

- 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

Подрібнений полімер (дрібняк) розміром 7-10 мм завантажується в прядильну машину висотою 8-9 м на 2-3 дні. Герметично закривається, продувається азот або водяна пара для видалення кисню з бункеру, об'єм якого 300 л. Дрібняк плавиться на плавильній решітці за 260-270°C і, після фільтрування через кварцовий пісок, під тиском $30-60 \cdot 10^5 \text{ Па}$ подається до фільтр-ери. Фільтр-ера є хромово-нікелева сталеві пластина товщиною 5-6 мм з отворами діаметром 0,25 мм. Формується 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 вона пропускається над двома дисками що обертаються у ваннах з водною емульсією замаслювача. Сформовані нитки промиваються гарячою водою для видалення мономерів що утворюються в результаті деполімеризації. Поліамідні волокна обов'язково скручуються і витягуються при кімнатній температурі до 3-5 кратного витягування, при цьому міцність зростає в 4-7 разів.

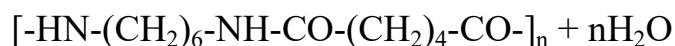
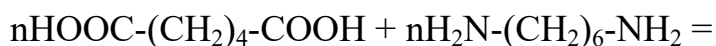
Частіше використовується безперервна полімеризація під атмосферним тиском протягом 18-24 год. У вертикальну трубу що обігривається сорочкою подається в'язка реакційна суміш, яка надходить у камеру що працює під вакуумом. Полімер видавлюється у вигляді стрічки та направляється на формування волокна.

Волокно з капрону є еластичним, прозорим, стійким до стирання та

мікроорганізмів. Текстильна нитка використовується для виготовлення панчішних виробів, білизни, тканин. Штапельне волокно в суміші з іншими волокнами (бавовною, вовною, віскозними) використовується для отримання хімічностійких тканин, строп, рибацьких сіток, електроізоляційних матеріалів.

Найлон-6-6 (анід) отримується з смоли найлон, яка добувається реакцією поліконденсації адипінової кислоти та гексаметендіаміну при 280°C протягом 8-10 год в присутності оцтової кислоти. Ступінь полімеризації полімеру становить 100-130, а вода яка утворюється повинна бути повністю видалена з реакційного середовища.

До поліамідних волокон відноситься: *енант* (найлон-7), який добувається поліконденсацією з ω -аміноенантової кислоти ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$), *найлон-12* – з лактаму і амінододеканової кислоти (додекалактам):



Сировиною для виробництва *енанту* є ω -аміноенантова кислота, яку отримують синтетично з етену методом теломеризації. *Теломеризація* – ланцюговий радикальний механізм полімеризації в результаті приєднання насиченої сполуки (CCl_4) до мономеру в присутності ініціатору. Процес теломеризації етену проводиться безперервно в трубчатому реакторі при $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$ і тиску $12\text{--}15 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при співвідношенні $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CCl}_4 = 2 : 3,5$. Ініціатором є азодинітрлдіізомасляної кислоти, а час полімеризації 30-40 хв, при чому отримується рідина що містить 35-40% тетрахлоралканів. Вони розділяються перегонкою під вакуумом. Тетрахлоренант $\text{CCl}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-Cl}$ при нагріванні з сульфатною кислотою піддається гідролізу з утворенням ω -хлоренантової кислоти $\text{Cl-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$. Вона нагрівається з розчином амоніаку до утворення ω -аміноенантової кислоти ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$) яка відділяється іонообмінними смолами. Кислота упарюється до твердого кристалічного стану. Вона має температуру плавлення 195°C . В присутності азоту відбувається полімеризація концентрованого розчину кислоти в автоклавах під тиском $13\text{--}15 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Пари води випускаються з автоклаву та суміш витримується при постійній температурі ще декілька годин знизивши тиск до атмосферного. Розплавлена масу полімеру виштовхується через вузькі щілини у воду, де полімер затвердіває. Вузькі стрічки полімеру подрібнюються 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 – $245\text{--}250^{\circ}\text{C}$.

Поліефірне волокно – лавсан (терилен). Сировиною для виробництва

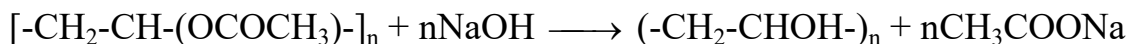
лавсану є етиленгліколь та диметилловий ефір терефталевої кислоти, які розплавляються та при 150°C завантажуються в автоклав. Спочатку в присутності одного з каталізаторів кобальт, цинк ацетату, цинк борату, стибій (III) оксиду, плюмбум (II) оксиду або ферум бензоату утворюється ефір терефталевої кислоти з етиленгліколем. Він при $260\text{--}280^{\circ}\text{C}$ під вакуумом 130 Па поліконденсує в полімер протягом кількох годин. Побічним продуктом поліконденсації є етиленгліколь який відганяється та повертається у виробництво. Полімер з молекулярною масою 20-30 тис. плавиться при температурі 260°C . Розплав подається *екструдерами* (шнеками) до прядильних насосів та піддається формуванню волокна на таких же машинах що і при формуванні поліамідного волокна. Витягуються волокна при вищих температурах на верхньому диску ($80\text{--}90^{\circ}\text{C}$), а потім, після охолодження над металевою пластиною яка обігрівается електричним струмом. Після кручення волокно піддається термофіксації при $105\text{--}125^{\circ}\text{C}$ протягом 20-40 хв в середовищі водяної пари або повітря. Отримане поліефірне волокно не горить, стійке до бактерій, еластичне, міцне (міцність на розрив становить $55\text{--}65\text{ кг/мм}^2$), 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 добувається з акрилонітрилу ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) або співполімеризацією з іншими вінільними сполуками у водному розчині в присутності окисників ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ і $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Молекулярна маса полімеру для добування волокна з якого виготовляється прядильний розчин становить 40-60 тис. Процеси підготовки та формування волокна аналогічні іншим виробництвам волокон з прядильних розчинів. В якості розчинника використовується *ДМФА* що містить до 1% води. При розчиненні в ньому порошок поліакрилонітрилу спочатку набухає та частково розчиняється з утворенням 15-16% розчину. Отриманий розчин надходить в *дорозчинник*, в якому при $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ 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% розчином диметилформаміду або суміші багатоатомних спиртів з *ДМФА* при 10°C . Волокно витягують в 6-10 разів в гарячому 25% розчині *ДМФА*. Далі промивається, замаслюється, сушиться, піддається термообробці та гофруванню.

Поліакрилонітрильне волокно має високу світлостійкість, теплоізоляційні

властивості, але недоліками є горючість, крихкість, мала хімічна стійкість та легка електризація.

Волокно вінол одержується з полівінілового спирту, який добувається омиленням полівінілацетату в метанольному розчині який містить натрій гідроксид:



Полівініловий спирт відділяється, висушується та розчиняється у воді. Формується волокно мокрим способом в осаджувальній ванні з натрій сульфатом, в якому полімер не розчиняється. Волокно частково промивається від солей, витягується в 4-6 разів при 160-180°C та нагрівається до 220°C, після чого волокно стає нерозчинним в холодній воді. Після обробки 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?
4. З якою метою здійснюється витягування волокна?
5. В чому полягають особливості виробництва синтетичних волокон?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. При виробництві капронового волокна, необхідно **додаatkово** проводити:
 - а) витягування;
 - б) терморелаксацію;
 - в) стиснення;
 - г) підкручування;
 - д) висушування.
2. Витягування волокна здійснюється з метою:
 - а) полегшення протягування волокна через машини;
 - б) укрупнення макромолекул за рахунок стискання діаметру;
 - в) видавлювання мономерів з волокна;
 - г) зміцнення волокна за рахунок паралельної орієнтації молекул;
 - д) збільшення довжини для фінансової вигоди.
3. Капронове волокно відноситься до:
 - а) рослинного;
 - б) природного;
 - в) штучного;
 - г) тваринного;
 - д) синтетичного.

4. Ацетатне волокно відноситься до:
 - а) природного;
 - б) тваринного;
 - в) рослинного;
 - г) штучного;
 - д) синтетичного.
5. При формуванні ацетатного волокна сухим способом прядильна маса:
 - а) продавлюється у шахту з гарячим повітрям;
 - б) продавлюється у шахту з холодним повітрям;
 - в) промивається гарячою водою;
 - г) продавлюється в осаджувальну ванну з сульфатною кислотою;
 - д) продавлюється у ванну з метанолом.
6. При формуванні віскозного волокна прядильний розчин:
 - а) продавлюється в осаджувальну ванну з сульфатною кислотою;
 - б) продавлюється у шахту з гарячим повітрям;
 - в) продавлюється у ванну з метанолом;
 - г) промивається гарячою водою;
 - д) продавлюється у шахту з холодним повітрям.
7. Вторинний ацетат під час виробництва ацетатного волокна :
 - а) розплавляють на плавильній головці;
 - б) розчиняється у суміші ацетону і етанолу;
 - в) розчиняється у суміші кальцій та магній хлоридів;
 - г) розчиняється у суміші ацетону і фенолу;
 - д) розчиняється у воді.
8. Хімічні волокна отримуються з:
 - а) шпулі;
 - б) осаджуваного розчину;
 - в) прядильної ванни;
 - г) прядильного розчину;
 - д) омпресору.
9. При формуванні ацетатного волокна мокрим способом пряжа:
 - а) продавлюється у шахту з гарячим повітрям;
 - б) продавлюється у ванну з метанолом;
 - в) продавлюється в осаджувальну ванну з сульфатною кислотою;
 - г) продавлюється у шахту з холодним повітрям;
 - д) промивається гарячою водою.
10. Волокно формується при виході з:
 - а) філь'єри;
 - б) ванни;
 - в) шпулі;
 - г) бобіни;
 - д) натяжного диску.

Розв'яжіть задачі:

1. В якості регулятору молекулярної маси полікапроаміду використовується оцтова кислота. 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 неперервній мерсеризації целюлози в бак-мерсеризатор об'ємом 22 м^3 надходить 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/м^3 .
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 $1,11 \text{ кг}$.
4. Визначте коефіцієнт використання капролактаму при виробництві текстильної капронової нитки, якщо за добу випускається 7000 кг нитки, яка містить 4% вологи і на 6% замаслюється. Втрати виробництва становлять 17%.
5. Скільки потрібно гексаметилендіаміну ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) та адипінової кислоти ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) для отримання 1 т поліконденсату, якщо виробничі втрати дорівнюють 4 %? Вкажіть ступінь поліконденсації.

Розділ 16. Каучуки та гума

§ 16.1. Властивості природного та синтетичного каучуків

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 отриману 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. При нагріванні каучук стискується, а при охолодженні – розширюється, демонструючи явище назване ефектом Джоуля.

Розглядаються деформаційно-тривкі, фрикційні і інші специфічні властивості каучуків і гум. До основних деформаційно-тривких 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, гістерезисні 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 температура крихкості, морозостійкість, теплостійкість, опір старінню тощо. 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 Малаккському півострові і Зондських островах.

Сирий каучук призначений для наступного промислового застосування є щільним аморфним еластичним матеріалом з густиною $0,91-0,92 \text{ г/см}^3$ 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 обробляється розбавленою мурашиною або оцтовою кислотою до $pH = 4,4-4,9$, внаслідок чого каучук коагулює і випадає в осад. Пухкий осад каучуку промивається водою, пропускається через вальці для утворення листів, які сушаться при $20-30^\circ\text{C}$ і прокопчуються для надання стійкості проти окиснення і дії мікроорганізмів. Іноді латекс використовується в якості клею та для просочування тканин. Отриманий таким чином натуральний каучук (*НК*) при температурах більше 50°C плавиться, стає липким, а на холоді ($0-10^\circ\text{C}$) 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. 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 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.

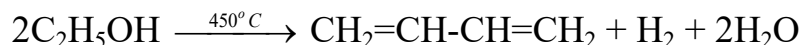
§ 16.2. Виробництво синтетичних каучуків

Синтетичні каучуки поділяються на дві групи:

- *універсальні каучуки загального призначення*, які використовуються 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, в середовищі розчинників, озону та під впливом ультрафіолетового випромінювання.

Для виробництва синтетичних каучуків найчастіше використовуються бутадієн та ізопрен. Процес полімеризації здійснюється двома методами блокового способу: полімеризацією 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 Al_2O_3 з ZnO перетворюється на вініл (бутадієн):



Також дивініл одержується дегідруванням бутану. Після очистки дивініл піддається полімеризації в сталених автоклавах об'ємом 2,7 м³ розрахованих на тиск $9\cdot 10^5 \text{ Па}$ при 30-40°C за наявності металічного натрію в якості каталізатору. Полімеризація відбувається в блоці за іонним 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 вивантажується 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). Назва *СКД* використовується, 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) – добуваються неперервною полімеризацією ізопрену за допомогою металоорганічних (металічний літій чи алкіл- і алкілетилові сполуки, наприклад бутиллітій) та інших каталізаторів. Вони є повними аналогами натурального каучуку та відповідають йому за структурою і властивостями. Сировиною для виробництва є 15% 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% розчину полімеру (клею) полімеризатори оснащені мішалками шнекового типу. Каталізатор після полімеризації руйнується 20%

метанолом в ізопентані (4-6% від маси мономеру). Отримана маса промивається водою та продавлюється струмочками в гарячу воду, завдяки чому видаляється леткий розчинник. Подрібнений полімер фільтрується та сушиться. Молекули *SKI-3* містять 95-98% цис-1,4 ланок. Стереорегулярні ізопренові каучуки *SKI-3* можуть повністю замінити натуральний каучук поступаючись за властивостями *СКД* зносостійкістю.

Бутадієнстирольні (СКС) і *бутадієнметилстирольні (СКМС)* каучуки є співполімерами бутадієну із стиролом або метилстиролом. Виробництво бутадієнстирольного каучуку досягає до 70% всіх синтетичних каучуків. Вони добуваються 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 сполучених 12 апаратів, що дає змогу збільшити час перебування реакційної маси в апаратах. Кожний апарат має об'єм 12-20 м³, виготовлений з біметалу, футерований кислотостійким матеріалом та оснащений мішалкою що обертається з швидкістю 50-1450 об/хв. Тривалість проходження реакційної суміші під тиском $1-2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ через полімеризатори становить 12-15 годин. В якості емульгаторів використовуються натрій олеат та дибутилнафталінсульфо кислота (*некаль*). Співвідношення води до мономеру підтримується у межах 1,0 : 1,8-2,0. Для ініціювання реакції використовуються персульфати, перборати, гідроген пероксиди, органічні пероксиди, а також активатори – сульфіти, цукри (в комбінації з окиснювачем і відновником) з яких утворюються так звані окислювально-відновні системи. При виході з останнього полімеризатору ступінь перетворення мономерів досягає 70%, а потужність системи – 30 кг/год. Отриманий 20% розчин латексу відділяється від непрореагованого бутадієну спочатку у збірнику, а потім під вакуумом у відпарній колоні. Очищений латекс піддається 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% 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 виготовляються шини,

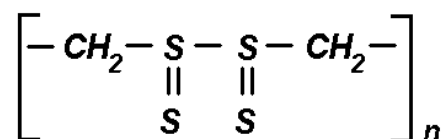
гумове взуття, транспортери тощо. Марки бутадієнстирольного каучуку містять позначення кількості стиролу у відсотках: *СКС-10*, *СКС-30* або *СКС-50* (відповідно стиролу 10%, 30% або 50% в суміші з бутадієном). Чим більше стиролу, тим вище міцність, але нижче морозостійкість. Каучук *СКС-10* можна застосовувати 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* застосовуються для виробництва ременів, конвеєрних стрічок, рукавів, маслобензостойких гумових деталей (ущільнювальні прокладки, манжети).

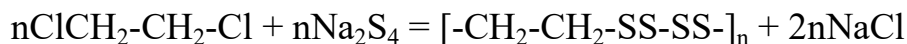
Хлоропренові каучуки (найрит або неопрен) є продуктами емульсійної полімеризації хлоропрену ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$) в присутності Cu_2Cl_2 та NH_4Cl . Полімеризація відбувається у водній емульсії при 40°C з утворенням малорозгалужених ланцюгів. Цей каучук є найдешевшим з високими 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 вулканізуються 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 $0,86 \text{ г/см}^3$).

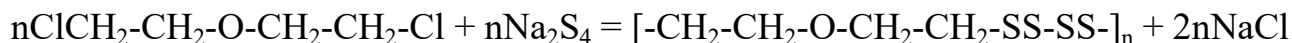
Полісульфідні каучуки (тіоколи) – продукти поліконденсації дигалогенопохідних вуглеводнів або ефірів з полісульфідами лужних металів. У 1920 р. намагаючись одержати новий антифриз з етенхлориду і натрій полісульфіду Дж. Патрік відкрив нову каучукоподібну речовину названу ним тіоколом. В основі полісульфідних каучуків лежить високомолекулярний ланцюг з атомів карбону і сульфуру:



Тіокол *A* отримується за реакцією:

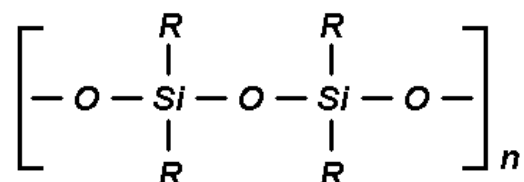


Тіокол *B* отримується за реакцією:



Поліконденсація здійснюється у водних дисперсійних розчинах при 60-70°C, а вулканізація в присутності цинк та плумбум (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 одержуються поліконденсацією диметилсиландіолу при 200°C в присутності кислого або лужного каталізатору. *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 використовуються у медицині, у вигляді трубок для заміни кровоносних судин.

Фторкаучуки (*СКФ*) – фторорганічні високомолекулярні сполуки для сучасного літако- і ракетобудування та для атомної енергетики. *СКФ* добуваються полімеризацією тетрафторетену або співполімеризацією трифторхлоретену $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ з вініліденфторидом $\text{CF}_2=\text{CH}_2$: $[-\text{CF}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-]_n$. Вулканізація *СКФ* здійснюється в присутності пероксосполук, поліамідів тощо 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. Він використовується для виготовлення газо- та повітронепроникних

гумових виробів (автомобільних камер, прогумованих тканин, деталей протигазів, для футерування хімічної апаратури).

Акрилові каучуки (лактопрени) одержуються 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 переробляються в матеріал, що додається до гумової суміші. Одержується він 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 становлять від -30 до 130°C . На основі складних поліефірів виробляються 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 стійкі до впливу радіації. Гуми на основі *РКУ* використовуються для автомобільних шин, конвеєрних стрічок, обкладки труб і жолобів для транспортування абразивних матеріалів, взуття та ін.

§ 16.3. Виробництво гуми

Гума – еластичний матеріал – продукт вулканізації каучуку, здатний до великих (1000%) оборотних деформацій. За ступенем вулканізації гума поділяється на м'яку (містить 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, виготовляються 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 виготовляються 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 одержуються на основі найриту, *СКН* і тіоколу. Зносостійкі гуми виготовляються 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, алкілфенолформальдегідні 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 гранулюється. 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 тощо).

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 тощо.

Пластифікатори застосовуються 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. Вони вводяться в кількості 5-8% від 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 сповільнюється шляхом введення в гуму речовини що запобігають старінню (*антиоксиданти*) або *інгібітори*. Здебільшого використовуються антиоксиданти, оскільки провідна роль у деструкції належить кисню. До антиоксидантів належать аміни, феноли, віск, гідрохінон та феніл- α -нафтиламін. Для захисту каучуку від стомлення до гумової суміші додаються 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 надає 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 використовуються деякі азобарвники, пігменти (блакитний фталоціаніновий, синій антрахіноновий тощо).

Для виготовлення з гумової суміші пористої маси (губки) до неї додаються *порофори* (амоній карбонат, діазоамінобензен та ін.) які при нагріванні розкладаються і виділяють гази, що призводять до утворення пор.

Щоб надати гумовим виробам міцності, форми під навантаженням і певних габаритних розмірів гумові технічні вироби армуються, тобто вводиться 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 застосовується капроновий 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 проводиться на вальцях або в закритих апаратах (*гумозмішувачах*) які мають велику продуктивність (рис. 122).

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. За рахунок тертя каучук нагрівається і пом'якшується, а потім до нього додається паста з інших компонентів гуми. Через 40 хвилин гумова суміш масою до 150 кг зрізується з валів ножем у вигляді листків.

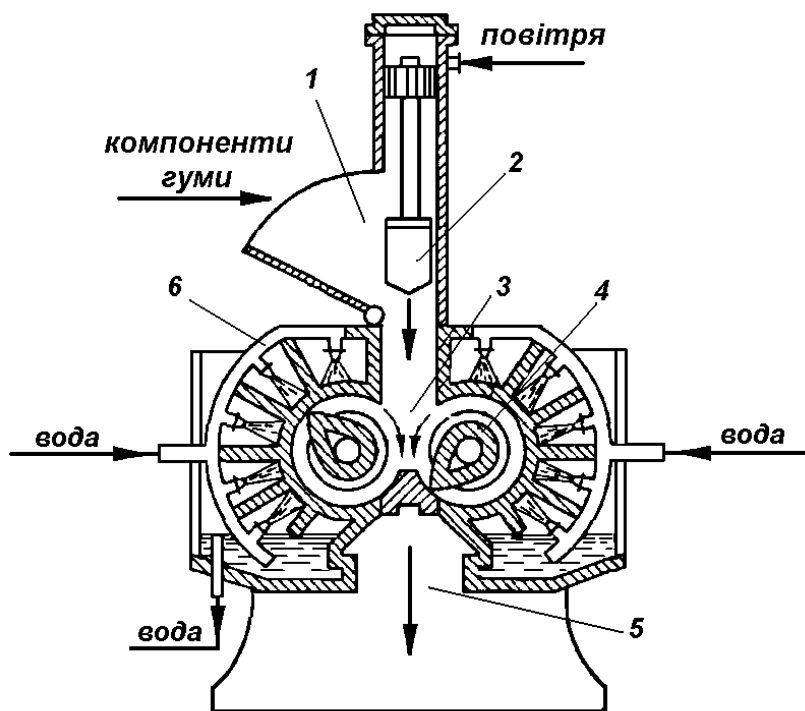


Рис. 122. Схема закритого гумозмішувача: 1 – отвір для завантаження сировини, 2 – поршень для подачі компонентів суміші, 3 – камера для змішування інгредієнтів, 4 – сталеві ротори з виступами, 5 – отвір для вивантаження готової гумової суміші 6 – водяна сорочка.

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 сірка вводиться через верхній отвір із затвором за 0,5 хв до закінчення змішування або при додатковій обробці охолодженої суміші на вальцях. Готова суміш вивантажується через отвір.

Різні заготовки і напівфабрикати з гумової суміші виготовляються з листів або зігнутих стрічок, які формуються 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 валу і відстань між валами точно контролюються.

Прогумовування тканин здійснюється промазуванням тканин гумовим клеєм, який добувається 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 паром, при цьому розчинник випаровується. Отримана тканина піддається вулканізації.

Заготовки для виготовлення протекторів, боковин і камер для шин, гумових рукавів, шлангів, трубок, шнурів виготовляються шприцюванням (формуванням) на черв'ячних пресах – шприц-машинах (рис. 123).

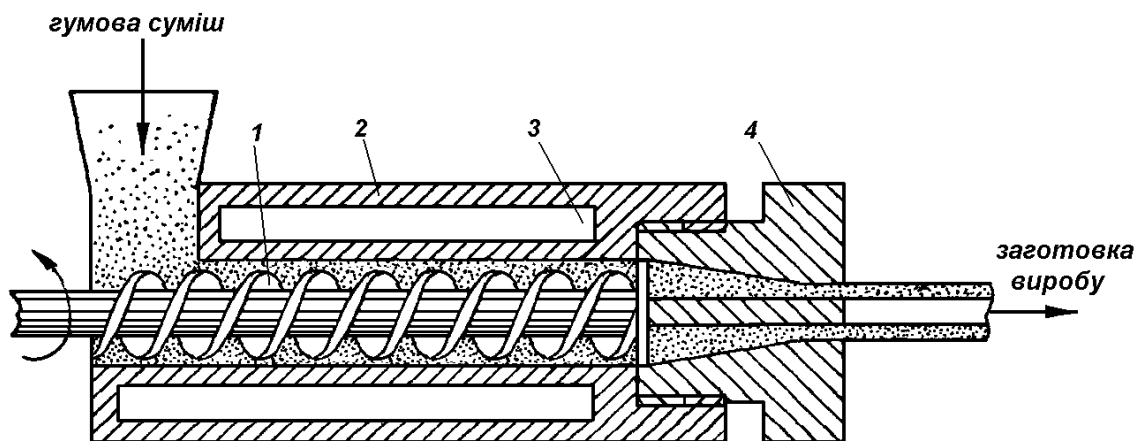


Рис. 123. Черв'ячний прес: 1 – шнек, 2 – циліндр пресу, 3 – водяна сорочка, 4 – формувальна головка.

Нагріта гумова суміш видавлюється черв'яком з циліндру через кільцеподібні, круглі або інші форми отвори в голівці, яка замінюється для виготовлення нової форми заготовки. Температурний режим підтримується за допомогою водяних сорочок. На черв'ячних пресах гумою обкладається електричний дріт і кабелі. Прогумовування тканин здійснюється промазуванням її гумовим клеєм, який виготовляється шляхом розчинення гумової суміші в органічному розчиннику (бензині, бензені, оцтовому ефірі) або латексом на клеєпромазувальній машині.

Для виготовлення різних виробів широко використовується латекс. Спінюванням латексу виготовляється піногума, з якої потім виробляються матраци, сидіння та інші вироби. Вироби з латексу виготовляються шляхом змочування форми латексом, в якому містяться різні інгредієнти. Потім латекс коагулюється, сушиться і вулканізується.

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 $125-160^{\circ}\text{C}$ і 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 окиснювальних 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.

Вулканізація здійснюється в різних апаратах. *Вулканізаційний котел* – горизонтальна циліндрична ємність з герметично закритими дверима. В котел по рельсам закатується вагонетка на поличках якої містяться вироби, які нагріваються водяною парою під тиском до $3 \cdot 10^5 \text{Па}$. *Гідравлічний вулканізаційний прес* використовується для виготовлення багат шарових виробів під тиском до $300 \cdot 10^5 \text{Па}$. Вироби затискаються 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 кожну форму закладається сира заготовка (наприклад покрішка автомобіля) яка стискується 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 обігрівается 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. Чим відрізняється втома і зношуваність гумових виробів?
5. Що називають вулканізацією гумових виробів?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Яка основна властивість каучуків дозволяє їм повертатися в початковий стан після зняття навантаження?
 - а) пластичність;
 - б) еластичність;
 - в) крихкість;
 - г) міцність на розрив;
 - д) текучість.
2. Який хімічний склад має натуральний каучук (НК)?
 - а) полімер бутадієну;
 - б) полімер ізопрену зі стереорегулярною цис-будовою;
 - в) співполімер стиrolу та етену;
 - г) полімер хлоропрену;
 - д) полімер тетрафторетену.

3. Хто у 1928 році запропонував спосіб отримання синтетичного каучуку з етилового спирту?
 - а) Прістлі;
 - б) Патрік;
 - в) Лебедев;
 - г) Джоуль;
 - д) Бекман.
4. Який робочий діапазон температур характерний для силіконових каучуків (СКТ)?
 - а) від 0 до +50°C;
 - б) від -100 до +250°C;
 - в) від -15 до +80°C;
 - г) від +100 до +500°C;
 - д) тільки при кімнатній температурі.
5. З метою запобігання старіння гуми в гумову суміш додається:
 - а) тальк;
 - б) сажу;
 - в) глину;
 - г) цинк оксид;
 - д) ненасичені органічні сполуки.
6. Для виробництва гуми каучуки вулканізуються сіркою. При вмісті сірки до 30% від маси гуми отримується
 - а) ультрамарин;
 - б) м'яку гуму;
 - в) ебоніт;
 - г) тверду гуму;
 - д) гетинакс.
7. Каландр під час виготовлення гумових виробів використовується для:
 - а) формування гумової суміші;
 - б) декору зовнішнього вигляду;
 - в) вулканізації;
 - г) розм'якшення каучуку;
 - д) формування зовнішнього вигляду виробу.
8. З якою метою додається в гумову суміш цинк оксид:
 - а) для отримання твердої гуми;
 - б) для отримання м'якої гуми;
 - в) для запобігання старіння гуми;
 - г) для надання білого кольору;
 - д) для покращення морозостійкості.
9. Яка основна сфера застосування бутилкаучуку завдяки його стійкості до газів?
 - а) виготовлення взуття;
 - б) виробництво автомобільних камер та деталей протигазів;
 - в) заміна кровоносних судин;
 - г) виробництво прозорого клею;
 - д) виготовлення матраців.

10. Як називаються відходи гумового виробництва, які додають до гумової суміші після термічної обробки?
- а) інгредієнти;
 - б) регенерат;
 - в) порофори;
 - г) маточна суміш;
 - д) латекс.

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 каучуку 0,284 г якого приєднує 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% етилового спирту ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$), якщо практичний вихід дивінілу складає 75% від теоретичного? Який ступінь полімеризації каучуку?
4. В якості ініціатору полімеризації вінілхлориду емульсійним способом використовується 1,2% водний розчин калій пероксосульфату, 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.%.
5. У промисловості виробляється бутадієнстирольний каучук марки СКС-30, де число «30» означає відсотковий вміст (мас.%) стиролу в суміші з бутадієном. Розрахуйте маси вихідних мономерів (бутадієну та стиролу), які необхідно завантажити в батарею полімеризаторів для отримання 500 кг цього каучуку, якщо ступінь перетворення мономерів в латекс становить 85%.

Розділ 17. 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 у 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 здійснюється 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. 124).

Для згущення використовуються сепаратори, флотатори, фільтри, випарні апарати. Частина культурної рідини виділеної при згущенні повертаються у ферментатор, інша частина біологічно очищується і виводиться з процесу.

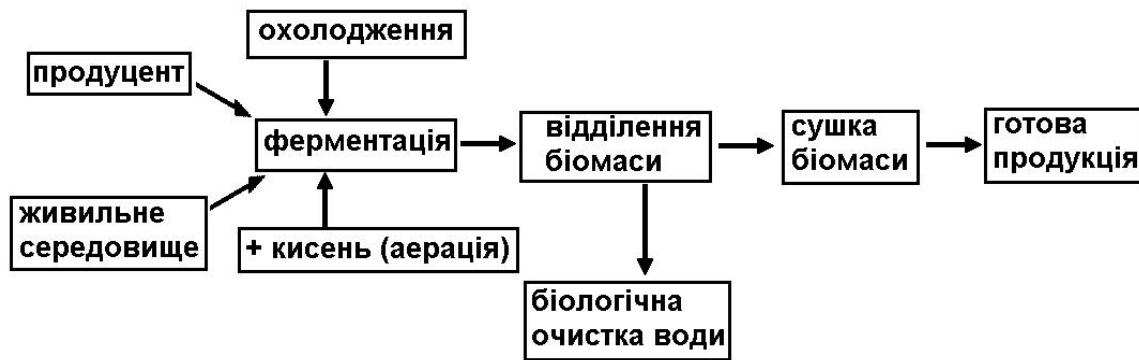


Рис. 124. Схема біотехнологічного процесу.

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 *pH* від 4 до 9 (для дріжджів *pH* = 4-6).

Для ферментації використовуються 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.

§ 17.1. 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 та 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 добувалось сотні тисяч тонн на рік. Собівартість такої міді є нижчою (часто в 2-3 рази), ніж вартість міді що добували традиційним способом. Існують процеси чанового бактеріально-хімічного способу вилуговування, які застосовуються 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 ніж на 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.

§ 17.2. 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. 125).

Оскільки утворюються великі об'єми газів при масштабному виробництві перемішування не потрібно. Головні проблеми полягають в гасінні піни. В

залежності від штамів відношення *ацетон : спирт* дещо варіює. Розчинники відокремлюються від середовища перегонкою.

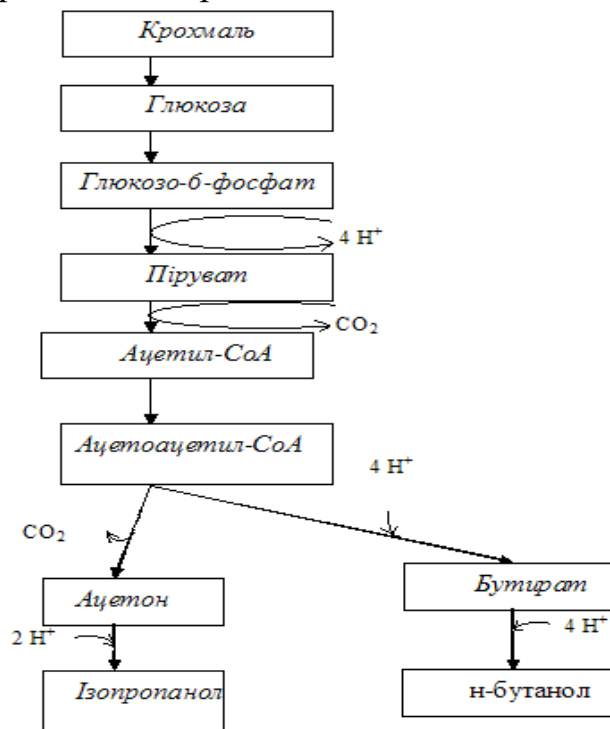


Рис.125. Схема реакцій ацетон-бутанольного бродіння

Велике значення має виробництво бутанолу. Він використовується 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 (бутенгілколь) за допомогою мікробіологічної конверсії. Для цього можна використати молочну сироватку. Вона може бути джерелом карбону при утворенні бутенгілколю бактеріями *Klebsiella pneumoniae* або *Enterobacter aerogenes*. Бутенгілколь потім використовується для виробництва каучуку.

§ 17.3. 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 не являється процесом бродіння. Перетворення етанолу в оцтову кислоту за допомогою бактерій економічно вигідним є лише при добуванні харчового оцту. 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 обробляються 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. Молочна кислота використовується в якості добавки до безалкогольних напоїв, фруктових соків, джемів і сиропів, есенцій, в медицині, для декальцифікації шкір в дубильній промисловості. З L(+)-молочної кислоти полімеризується полілактат, який застосовується 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. 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. Вони осаджуються за допомогою іонів гексаціаноферату, пропусканням через іонообмінні смоли, а також для ліквідації шкідливої дії цих домішок використовується метанол і інші спирти. В 60-х рр. було запропоновано процеси для виробництва лимонної кислоти за допомогою штамів *Corynebacterium*, *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, *Candida*. В промисловому виробництві в основному використовуються *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 малоймовірно.

На першому етапі утворюється значна кількість продукту. На другому етапі ріст відсутній, а гранична кількість продукту залежить від концентрації біомаси. В кінці ферментації маса міцелію відокремлюється фільтруванням і промивається. При $pH < 3,0$ осаджується щавлева кислота у вигляді кальцій оксалату. Лимонна кислота осаджується з рідкої фази у вигляді кальцієвої трьохзаміщеної солі в комплексі з чотирма молекулами води. Осад відфільтровується, промивається і вільна кислота отримується шляхом обробки кальцій сульфатом. Далі вона очищається за допомогою активованого вугілля та іонообмінних смол. Можна також екстрагувати кислоту розчинником.

Розроблено ряд процесів добування інших органічних кислот – глюконової, яблучної, винної, саліцилової, янтарної, піровиноградної. В сьогоденні умовах їх виробництво не економічно вигідне. *D*-глюконова кислота добувається з глюкози за участю *Aspergillus niger*. В деяких країнах сходу для її виробництва використовується 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 в харчовій промисловості можна добувати з фумарової за допомогою *Paracolocbactrum*. Також можна її отримувати з *n*-парафінів за допомогою дріжджів і з етанолу за участю *Schisophyllum 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 етапи включає загальна схема біотехнологічного процесу та що саме називають «ферментацією»?
4. Поясніть поняття «надсинтезу» та чому здатність мікроорганізмів до швидкого розмноження є критично важливою для мікробіологічного синтезу?
5. У чому полягає суть біогеотехнології металів та завдяки чому мікробіологічне вилучення міді чи золота може бути економічно вигіднішим за традиційні методи?

Розв'яжіть тестові завдання:

1. Яка основна особливість біотехнологічних процесів порівняно з традиційними хімічними?
 - а) вимагають екстремально високих температур;
 - б) проходять при надвисокому тиску;
 - в) відбуваються при температурі і тиску, близьких до нормальних умов;
 - г) потребують величезних енергозатрат;
 - д) використовують лише неорганічні каталізатори.
2. До якої температури зазвичай функціонують ферменти у біотехнологічних процесах?
 - а) не вище 30°C;
 - б) не вище 80°C;
 - в) тільки при 100°C;
 - г) від 150°C до 200°C;
 - д) при температурі рідкого азоту.
3. Що таке «надсинтез» у контексті мікробіологічного синтезу?
 - а) здатність клітини до повного припинення обміну речовин;
 - б) повільне розмноження мікроорганізмів;
 - в) надлишкове утворення продуктів обміну, що перевищує потреби клітини;
 - г) синтез речовин виключно під дією високого тиску;
 - д) процес поглинання металів із навколишнього середовища.
4. Як називається стадія культивування продукту в певних умовах у загальній схемі біотехнологічного процесу?
 - а) сепарація;
 - б) ферментація;
 - в) флотація;
 - г) коагуляція;
 - д) екстракція.
5. Яка бактерія використовується для бродильного процесу отримання ацетону та бутанолу з крохмалю?
 - а) *Aspergillus niger*;
 - б) *Lactobacillus bulgaricus*;
 - в) *Clostridium acetobutylicum*;
 - г) *Acetobacter*;
 - д) *Klebsiella pneumoniae*.
6. Які мікроорганізми в аеробних умовах перетворюють етанол в оцтову кислоту?
 - а) *Clostridium*;
 - б) *Acetobacter* і *Gluconobacter*;
 - в) *Lactobacillus leishmanii*;
 - г) *Paracolobactrum*;
 - д) *Schizophyllum commune*.

7. Який ізомер молочної кислоти синтезують бактерії *Lactobacillus leischmanii*?
 - а) L(+)-ізомер;
 - б) D-ізомер;
 - в) суміш ізомерів 50/50;
 - г) тільки масляну кислоту;
 - д) ці бактерії не виробляють молочну кислоту.
8. Який матеріал для пластикових обгортки полімеризується з L(+)-молочної кислоти?
 - а) поліетилен;
 - б) полістирол;
 - в) полілактат;
 - г) полівінілхлорид;
 - д) ебоніт.
9. Для чого в складі лужних препаратів для миття посуду використовується натрієва сіль глюконової кислоти?
 - а) для надання запаху;
 - б) для зв'язування кальцію в присутності натрій гідроксиду;
 - в) в якості піноутворювача;
 - г) для дезінфекції від вірусів;
 - д) в якості абразивного матеріалу.
10. З якої речовини бактерії *Paracolobactrum* можуть синтезувати яблучну кислоту?
 - а) з етанолу;
 - б) з глюкози;
 - в) з фумарової кислоти;
 - г) з н-парафінів;
 - д) з меляси.

Розв'яжіть задачі:

1. Технологія неперервного бактеріально-хімічного способу вилучення золота і срібла має практичний вихід 90%. Розрахуйте масу золота, яку можна отримати з 5 тонн концентрату, якщо вміст золота в ньому становить 0,0150%.

2. При очищенні свинцевих концентратів від домішок бактеріальним способом концентрація цинку в розчині становить 100 г/л. Який об'єм розчину (в літрах) знадобиться для повного вилучення 25 кг цинку з концентрату за такої концентрації?

3. У процесі ацетон-бутанольного бродіння ступінь перетворення субстрату (крохмалю) становить 30%. Обчисліть ацетону та бутанолу, що утвориться при переробці 2000 кг крохмалю.

4. При високих концентраціях цукру вихід лимонної кислоти в біотехнологічному процесі становить 60%. Яку масу лимонної кислоти можна отримати з 1,5 тонни цукровмісної сировини (меляси), яка містить 70% цукру, якщо вважати, що весь цукор у ній піддається ферментації?

5. Суміш розчинників, отримана за допомогою бактерій *Clostridium acetobutylicum*, складається з 60% бутанолу, 30% ацетону і 10-15% ізопропанолу та етанолу. Розрахуйте масу чистого бутанолу та ацетону, які можна виділити з 450 кг такої суміші.

Рекомендована література:

1. Aharoni, A. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Oxford : Clarendon Press, 2000. 319 p.
2. Benvenuto, M. A. *Industrial Inorganic Chemistry*. Berlin : De Gruyter, 2024. 197 p.
3. Büchel, K. H., Moretto, H.–H., Woditsch, P. *Industrial Inorganic Chemistry*. 2nd completely rev. ed. Weinheim ; New York ; Chichester ; Brisbane ; Singapore ; Toronto : Wiley-VCH, 2000. 646 p.
4. Cullity, B. D., Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd ed. Hoboken : John Wiley & Sons, 2009. 550 p. Режим доступу: http://www2.fisica.unlp.edu.ar/magnet/Cullity_Graham.pdf
5. Green, D. W., Southard, M. Z., eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 9th ed. New York : McGraw-Hill Education, 2018. 2640 p.
6. Moulijn, J. A., Makkee, M., van Diepen, A. E. *Chemical Process Technology*. 2nd ed. Wiley, 2013.
7. Marteel-Parrish A. E. *Green Chemistry and Engineering*. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2013. 560 p.
8. Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R., Widagdo, S. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*. 4th ed. Wiley, 2016.
9. Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2011.
10. Weissermel, K., Arpe, H.J., transl. by C. R. Lindley. *Industrial Organic Chemistry*. 3rd completely rev. ed. Weinheim : VCH, 1997.
11. Winkler, J. *Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage*. 2nd ed., revised. Hanover : Vincentz Network, 2013. 154 p.
12. Benvenuto, M. A. *Industrial Inorganic Chemistry: De Gruyter Textbook*. Berlin : De Gruyter, 2024. 197 p.
13. Анохін В. В. *Хімія і фізико-хімія полімерів*. К. : Вища школа, 1972. 371 с.
13. Антропов Л. І. *Теоретична електрохімія*. К. : Либідь, 1993. 544 с.
14. Братичак М. М., Гунька В. М. *Хімія нафти і газу : підручник*. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2020. 448 с.
15. Гончаров А.І. *Хімічна технологія. Практикум* / А. І. Гончаров, В. П. Михайленко. К. : Вища школа, 1982. 246 с.
16. Гончаров А. І., Середа І. П. *Хімічна технологія : у 2 ч.* К. : Вища школа, 1979-1980. 2 ч. 568с.
17. Дубинін А. І., Гаврилів Р. І., Гузьова І. О. *Процеси та апарати хімічної технології: навч. посіб. з курсового проектування*. Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2012. 360 с.
18. Знак З. О. *Загальна хімічна технологія (окремі розділи): Навчальний посібник*. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2021. 144 с.

19. Іваненко І. М., Донцова Т. А., Феденко Ю. М. *Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»*. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 232 с. Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/4387db1a-cd0a-4e45-b951-bf72e7880806/content>
20. Іванов С. В., Борсук П. С., Манчук Н. М. *Загальна хімічна технологія: навчально-методичний комплекс*. К.: НАУ, 2008. 288 с.
21. Лялін В. В., Мотняк А. А., Голиков В. І. *Конспект лекцій з курсу «Загальна хімічна технологія» Ч.І*. Одеса : ОНПУ, 2001. 34 с.
22. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ЛОБОЙКО О. Я. та ін. *Загальна технологія хімічних виробництв*. Харків : НТУ «ХП», 2016.
23. Волошин Г. І. *Методичні рекомендації на тему «Папір. Виробництво паперу» з дисципліни «Матеріалознавство» для учнів професійно-теоретичної підготовки професії 4112 «Оператор комп'ютерної верстки»*. Львів, 2015. 32с.
24. Курта С. А., Курганський В. С. *Хімія і технологія високомолекулярних сполук*. Івано-Франківськ : Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського нац. ун-ту імені Василя Стефаника, 2010. 291 с.
25. Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Знак З. О., Савчук Л. В. *Загальна хімічна технологія : підручник. 3-тє вид., доповнене та доопрацьоване*. Львів : Видавництво Нац. Ун-ту «Львівська політехніка», 2014. 540 с.

Предметний покажчик

А

абсорбент, 29
 абсорбер, 26, 154, 307, 313, 320
 абсорбційна очистка, 28
 абсорбція, 26, 80
 адіабатична, 166
 ізотермічна, 166
 фізична, 28
 хемосорбція, 28
 автоклав, 101, 305, 386
 агломерація, 36, 178
 адгезія, 48
 адсорбент, 29
 адсорбція, 80
 адсорбція твердими поглиначами, 29
 азеотропна суміш, 98, 323
 азурит, 202
 акрилан *див Акрилонітрил*
 акрилонітрил, 371
 алебастр, 137
 аліт, 140
 алкілцелюлоза, 365
 алонж, 234
 алуніт, 198
 анатаз, 208
 ангідрит, 141
 анід, 370
 анортит, 128
 антиоксидант, 383
 антиферомагнетики, 242
 апарат
 вакуум-випарний, 120
 відпарний, 280, 295
 гідроліз-апарат, 305
 контактний, 64, 96, 319
 апатит, 106
 атмосферно-вакуумна перегонка, 291
 ацетат вторинний *див Діацетат*
 ацетат первинний *див Триацетат*
 ацетилцелюлоза, 358

ацетобутиратцелюлози, 358

Б

бабіт, 230
 бакеліт, 347
 бактеріальна чистота, 46
 баласт, 107, 268
 барабан обертовий, 115, 315
 барботажний пиловловлювач, 28
 барвник, 282
 барда сульфітно-спиртова, 306
 башта
 абсорбційна, 67
 денітраційна, 70
 доокиснювальна, 100
 окиснювальна, 96
 поглинальна, 70, 100, 166
 промивна, 62, 155
 санітарна, 70, 96
 сатураційна, 270

беліт, 140
 бензин, 290
 білило свинцеве, 225
 біотехнологія, 391
 боксити, 197
 бражка, 305
 браунмилерит, 140
 бродильний чан, 305
 бродіння, 305, 393
 бронза, 230
 бурий залізняк, 177
 бутадієн-ректифікат, 313
 бутадієн-сирець, 313

В

в'язучий матеріал
 автоклавного твердіння, 135
 гідралічний, 135
 повітряний, 135

вагонетка, 275
 вакуум-камера, 114
 вакуум-насос, 27, 345
 вакуум-фільтр, 114, 154, 378
 ванна
 вертикальна, 148
 осаджувальна, 338, 368
 пластифікаційна, 366
 ванна-прес мерсеризаційна, 365

вапно
 гашене, 138
 гідратне, 138
 грудкове негашене, 137
 мелене негашене, 137
 натронне, 163
 хлорне, 167
 вапно-кипілка, 137

вапняне молоко *див. Вапняне тісто*
 вапняне тісто, 137
 веркблей, 227
 вертикал, 277
 визрівання віскози, 365
 викручування, 198
 виливниця, 193
 виморожування, 50, 80, 130
 випарник, 77
 високомолекулярна сполука, 328
 вихід
 за енергією, 160
 за струмом, 159
 практичний, 11

відвал, 114
 відновлювальна плавка, 226
 відпал, 131
 відстійник, 39
 відстійник-пісочниця, 353
 відход, 35
 вініпласт, 343
 вінол, 372
 віскоза, 365
 віскозний погріб, 365
 внутрішнє згоряння, 271

вода 43
 волокно, 362
 ацетатне, 366
 моноволокно, 362
 поліамідне, 368
 поліефірне, 370
 синтетичне, 362
 текстильне, 362
 технічне, 362
 штапельне, 362
 штучне, 362
 волочіння, 170
 вулканізаційний котел, 386

Г

газ
 абгазний, 166
 водяний, 286
 доменний, 184
 колошниковий, 184
 нітрозний, 94
 оборотний, 277
 пічний, 57
 побутовий, 287
 коксівий, 271

газифікація, 274
 газогенератор, 285
 газосепаратор, 283
 галеніт, 226
 галузь, 8
 гальваностегія, 172
 гарнісаж, 204
 гартування, 233
 геленіт, 128
 гель

аерогель, 250
 амбігель, 250
 кріогель, 250
 ксерогель, 250

гематит, 162
 гетинакс, 346

гетит, 177
 гідрататор, 309
 гідратація етену пряма, 308
 гідрогематит, 177
 гідрогенізація, 274
 гідрогенізація вугілля, 281
 гідролізер, 307
 гідроформінг, 295
 гістerezис, 246
 глазур, 133
 глет, 225
 глина
 високопластична, 130
 вогнетривка, 130
 легкоплавка, 130
 малопластична, 130
 пластичність, 130
 тугоплавка, 130
 глинозем, 127
 горизонтальний розкладач, 163
 горн, 178, 227
 гравітаційне осадження, 28
 гранат, 254
 гранично допустима концентрація, 27
 гранулятор, 111
 грохот
 барабанний, 37
 плоский, 37
 хитаючий, 37
 грохочення, 37
 гума, 381
 барвник, 383
 динамічна втома, 383
 зношування, 383
 старіння, 383
 стомлення, 383
 гумозмішувач, 384
 гута, 142
 гутництво, 142

Д

дезінтегратор, 282
 декарбонізація, 156
 декомполит, 198
 декор, 134
 депресор, 41
 деревина балансована, 352
 деструкція, 334
 десульфурізація, 366
 детандер, 26
 деформація високопластична, 329
 дивініл, 360
 дистилат, 26, 290
 дистилляція, 26, 47
 дифузія
 молекулярна, 18
 турбулентна, 18
 діаманетики, 241
 добриво
 азотне, 105
 бактеріальне, 105
 калійне, 105
 комплексне, 105
 мінеральне, 105
 мішане, 105
 непряме, 106
 органічне, 105
 повне, 105
 пряме, 105
 складне, 105
 фізіологічноокисле, 106
 фізіологічнолужне, 106
 фізіологічнонейтральне, 106
 фосфатне, 105
 додекалактама, 370
 доломіт, 129
 доменний процес, 179
 домна див. *Піч доменна*
 дорозчинник, 371
 дрібняк, 369
 дробарка
 валкова, 38

конусна, 38
ударна, 38
ударно-відщetroва, 38
щогова, 38

дроселювання, 77
дросельний вентиль, 26

E

ебоніт, 387
екстракт, 26
екстрактор, 114
екстракційна ректифікація, 326
екстракційна фосфатна кислота, 113
екстракція, 26
екструдер, 351
екструзія, 331
електродіаліз, 50
електроліз, 158
електролізер, 161
електроосмос, 50
електрофільтр, 62
електрошлаковий переплав, 194
енант, 370
епсоміт, 231
етилцелюлоза, 358
етрол, 358
ефект Джоуля, 375

Є

ємність поглинання, 49

Ж

жалюзі, 28

З

закон

Фарадея, 158
Кюрі, 246
Кюрі – Вайсса, 246

залізняк

магнітний див *Магнетит*
шпатовий див *Сидерит*
червоний див *Гематит*

залізо

α -залізо, 176
 γ -залізо, 176
 δ -залізо, 176
аустеніт, 176
губчасте, 180
ледебурит, 176
мартенсит, 176
перліт, 176
ферит, 176
цементит, 176

заплічки, 182

затверднювач, 336

збагачення, 36

гідравлічне, 36
гравітаційне, 36
електромагнітне, 36
повітряне, 36
термічне, 39

зв'язок силосановий, 349

згушення, 390

зливков, 194

змішувач Бенбери, 382

зnezараження, 51

знесолення, 50

золь, 249

зольний компонент, 277

зона

екзотермічна, 140
кальцинування, 140
спікання, 140
сушки, 140

І

ізобара Вант-Гоффа, 21

ізогіпс, 137

ільменіт, 164, 192

ільменітовий концентрат, 192

імпелер, 41
 інгредієнт, 382
 інерційне пиловловлення, 28
 інтенсивність роботи апарату, 11
 іоніт

Cl-аніоніт, 49
 Na-катіоніт, 49
 H-катіоніт, 49
 OH-аніоніт, 49
 пермутит, 49

іоннообмінник, 49

К

каїніт, 117
 каламін, 234
 каландр, 384
 кальцинування, 168
 канал литтєвий, 350
 каолін, 129
 капролактамі, 324
 капрон, 368
 карбамід, 121
 карналіт, 231
 каситерит, 230
 каталізатор
 залізо-хромовий, 323
 стирол-контакт, 323
 Циглера-Натта, 332
 цинк-хромовий, 302
 каталізаторна коробка, 84
 каталітичний крекінг, 295
 каталітична отрута, 80
 католіт, 161
 каупер, 184
 каустифікатор, 157
 каустифікація, 157
 каучук, 308
 акриловий, 314
 бутадієнметилстирольний, 378
 бутадієннітрильний, 379
 бутадієнстирольний, 378
 бутилкаучук, 380
 етилєнпропієновий, 379

ізопрєновий, 376
 лактопрєн *див Акриловий*
 найрит *див Хлоропрєновий*
 натрій бутадієновий, 376
 неопрєн *див Хлоропрєновий*
 полісульфідний, 379
 поліурєтановий, 382
 силіконовий, 380
 силосан *див Силіконовий*
 синтетичний дивініловий, 377
 тіокол *див Полісульфідний*
 фторкаучук, 380
 хлоропрєновий, 379

каучукотерка, 382
 кварц, 126
 кєк, 237
 кераміка, 129
 будівельна, 129
 вогнетривка, 129
 облицювальна, 129
 спеціальна, 129
 тонка, 129
 керамічний човник, 147
 кислий гудрон, 297
 кізерит, 141
 кларк, 35
 клінкєр, 138
 клітковина, 351
 коагулянт, 46
 коагуляція, 44
 ковелін, 202
 коефіцієнт використання, 11
 кокс
 горішок, 279
 дріб'язок, 279
 металургійний, 279
 коксування, 271
 колоксилін, 358
 колона
 барботажна, 98
 вибілювальна, 101
 відпарна, 296

- дистиляційна, 154
- попередньої карбонізації, 155
- промивна, 155
- регенеративна, 296
- ректифікаційна, 292
- синтезу, 83
- колоша, 183
- колошник, 182
- компресор
 - відцентровий, 27
 - осьовий, 27
 - поршневий, 27
 - ротаційний, 27
- конвекція *див. Дифузія*
- конверсія
 - метану, 271
 - чадного газу, 270
- конвертор, 188
- концентрат, 36
- концентратор, 70
- концентрування *див Збагачення*
- корд, 384
- корунд, 127
- котел-утилізатор, 96
- крекінг вуглеводнів, 293
- крекінг-залишок, 294
- кремнезем, 126
- кристалізатор, 214
- кристобаліт, 126
- ксантогенат целюлози, 365
- ксантогенація, 365
- ксантозмішувач, 365
- купоросне масло, 99
- куприт, 202
- Л**
- лавсан, 370
- лангбеніт, 117
- латекс, 376
- леткі речовини, 269
- лимоніт, 177
- лиття, 170
- лігнін, 305
- ліквація, 236
- ліпарит, 208
- логістика, 12
- луг
 - зелений, 354
 - сульфітний, 306
- льотка
 - чавунна, 183
 - шлакова, 183
- М**
- магнезит, 129
- магнітна індукція, 246
- магнітна проникність, 246
- магнітна сприйнятливність, 246
- магнітні матеріали
 - магнітотверді, 243
 - магнітом'які, 243
 - монолітні металеві, 244
 - оксидні, 245
 - порошкові металеві, 244
 - спеціального призначення, 243
- малахіт, 202
- масло
 - індустріальне, 291
 - спеціальне, 291
 - циліндрове, 291
- масопередача, 18
- матеріальний баланс, 12
- маточний розчин, 117
- матриця, 347
- машина
 - папероробна, 356
 - промазувальна, 385
- меланж, 70, 89
- мембранна сепарація, 44
- мергель, 138
- мерсеризація, 365
- метал
 - благородний, 170

- важкий, 170
заурановий, 170
кольоровий, 170
легкий, 170
радіоактивний, 170
рідкісний, 170
рідкоземельний, 170
розсіяний, 170
чорний, 170
- металургія, 170
метанування, 81
метод
амоніачний, 76
арсено-содовий, 81
Бріджмена, 262
Вернейля, 264
відцентровий, 28
Вінклера, 55
випаровування в вакуумі, 260
галургії, 117
горнової плавки, 227
дуговий, 75
зейгерування, 228
золь-гель, 250
Зонна плавка, 262
карбонатний, 81
Карсол, 80
катодного розпилення, 259
керамічний, 248
Печіні, 250
Стокбаргера, 262
термічний, 48
транспортних реакцій, 216
флотації, 40
ціанамідний, 75
цитрат-гель, 250
Чохральського, 261
- мідь чорнова, 206
мішалка, 109, 130, 198, 236, 346
млин
барабанний, 37
вібраційний, 37
кільцевий, 37
- колоїдний, 37
струмінний, 37
- моногідрат, 55
мономер, 328
муліт, 127
мундштук екструдеру, 350
- ## Н
- надсинтез, 390
найлон, 370
напівкоксування, 281
напівфабрикат, 35
наповнений пластик, 335
наповнювач, 355
активний, 355
інертний, 355
- напруженість магнітного поля, 246
насос
динамічний, 27
об'ємний, 27
тертя, 27
- нафта, 288
нейтралізація, 50
некаль, 378
неперервний розлив сталі, 193
нефелін, 197
нитка
комплексна, 362
фіталитна, 362
- нітроза, 70
нітролеум, 100
нітрон *див Акрилонітрил*
нітрофоска, 119
нітроцелюлоза, 358
- ## О
- область реакції
перехідна, 23
дифузійна, 23

кінетична, 23

окатиш, 172

окиснювальне число, 45

оксидування

- анодне, 258
- термічне, 258

октанове число, 290

олеум, 55

олово

- хлорне, 231
- чорнове, 231

орлон *див Акрилонітрил*

очистка етаноламінна, 80

П

палета, 178

паливо, 268

- дизельне, 290
- карбюраторне, 289
- котельне, 290
- легке, 290
- моторне, 289
- реактивне, 290
- робоче, 268
- умовне, 268

парамагнетики, 241

пек, 281

перегонка, 26

перегрівач, 312

перегрупування Бекмана, 324

переддозрівання, 365

перенапряга на електроді, 159

період релаксації, 329

перовскіт, 208

персаніт, 157

пилоосаджувальна камера, 33

пінопласт, 349

піноскло, 148

піноутворювач, 40

пірит, 55

пірогаз, 301

пірокерам, 149

піроксилін, 358

піроліз, 274

піроліз деревини, 275

піч

- барабанна обертова, 139
- в завислому стані, 59
- вакуумна дугова, 214
- ванна, 315
- ватержакетна, 203
- відбивна (полуменева), 25
- горизонтальна, 57
- доменна, 181
- електрична, 25, 191
- електродугова, 317
- з виносними пальниками, 136
- з киплячим шаром, 25, 57
- камерна, 131
- контактна, 313
- мартенівська, 189
- механічна (полична), 25, 57
- непрямого нагрівання, 25
- обертова, 199
- паливна, 25
- промислова, 24
- прямого нагрівання, 25
- трубчаста, 293
- тунельна, 276
- шахтна, 136,

плав полімеру, 369

пластикат, 343

пластикація, 382

пластифікатор, 336

пластифікатор Гордона, 382

пластмаса

- термопластична, 336
- термореактивна, 336

платформінг, 295

плита деревинностружкова, 347

повітронагрівач *див Каупер*

подвійне контактування, 65

подвійний суперфосфат, 112

- полива, 132
- полігаліт, 117
- поліконденсація, 331
- в блоці, 332
 - в емульсії, 335
 - в розплаві, 334
 - в розчині, 334
 - міжфазова, 334
- полімер, 272
- атактичний, 330
 - гетероланцюговий, 329
 - гетерополімер, 229
 - гомополімер, 229
 - еластомер, 330
 - елементорганічний, 329
 - ізотактичний, 330
 - карбланцюговий, 329
 - лінійний, 329
 - нестереорегулярний, 330
 - пластомер, 330
 - розгалужений, 330
 - синдіотактичний, 330
 - синтетичний, 329
 - сітчастий *див. Тривимірний*
 - стереорегулярний, 330
 - термопластичний, 330
 - термореактивний, 330
 - тривимірний, 330
 - штучний, 329
- полімеризація, 331
- бісерна *див. Краплинна*
 - в блоці, 331
 - в емульсії, 331
 - в розчині, 331
 - в суспензії, 331
 - гетеролітичний спосіб, 331
 - гомолітичний спосіб, 331
 - графтополімеризація, 331
 - краплинна, 331
 - ланцюгова, 331
 - співполімеризація, 331
 - ступінчаста, 331
- поліморфізм, 170
- полісилоксан, 349
- поліуретан, 348
- польовий шпат, 130
- пом'якшення води, 48
- вапняковий метод, 48
 - електрохімічний метод, 48
 - іонообмінні методи, 48
 - натронний метод, 48
 - содовий метод, 48
 - термічний метод, 48
 - фосфатний метод, 48
 - хімічний метод, 48
- пороутворювач, 336
- порофор, 349
- портландцемент, 138
- порядок реакції, 18
- потужність, 10
- правило фаз, 21
- преполімер, 332
- прес
- вальцьовий, 210
 - гідравлічний, 346
 - гідравлічний вулканізаційний, 386
- прес-форма, 347
- преципітат, 113
- приманка, 148
- припой, 231
- прискорювач вулканізації, 382
- продуцент, 390
- прокат, 147
- промивник, 154
- промислова водопідготовка, 46
- промисловість, 9
- простий суперфосфат, 119
- процес, 19
- безперервний, 19
 - гетерогенний, 20
 - гідрометалургійний, 171
 - гомогенний, 20
 - електрометалургійний, 171
 - електрохімічний *див. Електрометалургійний*

- замкнутий, 20
 золь-гель, 249
 карбонізації, 152
 Коджі, 395
 консекутивний, 21
 мартенівський, 190
 первинний металургійний, 171
 перехресний, 19
 періодичний, 19
 пірометалургійний, 171
 послідовно-відкритий, 20
 протиточний, 19
 прямоточний, 19
 рудний, 174
 скрапний, 174
 скрапно-рудний, 189
 форкарбонізація, 155
 циркуляційний, 20
- пуансон, 347
 пульпа, 39
 пуста порода, 171
 пусьєра, 233
- Р**
- раймування, 235
 рафінад, 26
 рафінування, 202
 вогняне, 206
 електролітичне, 206
- реагент вулканізуючий, 382
 реактор-нейтралізатор, 120
 реактор-сатуратор, 280
 реакція
 транспортна, 172
 Фриделя-Крафтса, 323
- регенерат, 381
 регулятор, 41
 резит, 347
 резитол, 347
 резол, 347
 ректифікат *див Дистилят*
- ректифікація, 26, 54, 311
 рельєфний декор, 134
 реторта, 212
 ретроградація, 110
 ретур, 112
 риформінг, 295
 розбризкувач, 120
 розкладач, 162
 розпар, 180
 розплав прядильний, 367
 розсіл, 153
 розчин
 маточний, 117
 прядильний, 367
- рольганг, 193
 ротор шипований, 382
 рубильна машина, 352
 руда, 36
 кисла, 171
 основна, 171
 поліметалічна, 171
 середня, 171
- рутил, 208
- С**
- селективність, 11
 сепаратор, 39
 сечовина, 121
 сидерит, 177
 сильвін, 117
 сирий бензен, 279
 сировина, 35
 горюча, 35
 мінеральна, 35
 нерудна, 35
 рослинна, 35
 рудна, 35
 тваринна, 35
 технічна, 35
 харчова, 35
- ситал, 149

- скіп, 183
- склепіння, 109, 163
- скло, 142
- гомогенізація, 145
 - дегазація, 146
 - довге, 142
 - кварцове, 142
 - коротке, 142
 - натрієве, 149
 - органічне, 344
 - освітлення, 144
 - охолодження, 145
 - силікатоутворення, 145
 - склоутворення, 146
 - увіолеве, 143
 - формування, 146
- скловолокно, 148
- склокераміка, 149
- склопластик, 149
- склотекстоліт, 1149, 346
- склофарфор, 149
- скрубєр, 28, 33
- смітсоніт, 234
- смола
- епоксидна, 348
 - кам'яновугільна, 280
 - новолачна, 347
 - поліконденсаційна, 344
 - резольна, 344
- сода, 152
- кальцинована, 152
 - ретортна, 156
 - харчова, 152
- солемісткість, 45
- соленоїд, 214
- солод, 304
- сорбція, 28
- сортування, 36
- спирт
- сульфітний, 306
 - ректифікат, 304
 - сирець, 304, 313
- спікання, 36, 126, 172
- сплав, 170
- спосіб
- Байєра, 198
 - башенний *див Нітрозний*
 - бесмерівський, 188
 - бобінний, 366
 - гідрометалургійний, 220
 - дистиляційний, 234
 - залізопаровий, 270
 - камерний *див Нітрозний*
 - киснево-конверторний, 188
 - купелювання, 229
 - Левіга, 158
 - лужний, 199, 223
 - мартенівський, 189
 - нітрозний, 69
 - Паркеса, 229
 - спалювання, 217
 - сульфатнокислотний, 220, 296
 - томасівський, 195
 - фторидний, 222
 - хлоридний, 217
 - центрифугальний, 366
- стабілізатор, 336
- сталь, 186
- стан
- листопрокатний, 193
 - обжимний, 193
 - сортний, 193
- станин, 230
- ступінь
- вилучення, 36
 - збагачення, 36
 - інверсії, 257
 - перетворення, 11
 - полімеризації, 328
 - свободи, 21
- сублімація, 172
- субстрат, 390
- суперфосфатна камера, 108
- сухий залишок, 43

сушарка барабанна, 118
сфалерит, 57
сфен, 208
сцежа, 353

T

твердість води
 загальна, 45
 постійна, 45
 тимчасова, 45

текстоліт, 346
теломеризація, 370
температура
 склування, 329
 текучості, 329

тенорит, 202
теплове випромінювання, 24
тепловіддача, 24
теплоносій, 24
теплообмін, 24
теплообмінник, 24
 змішування, 25
 пековий, 281
 поверхневий, 25

теплопередача, 24
теплопровідність, 24
теплотворна здатність, 268
терако́т, 129
тери́лен *див Лавсан*
термічна обробка, 170
термічна фосфатна кислота, 115
термоліз, 269
терморелаксація, 368
технологія, 9
титаніт *див Сфен*
титанова губка, 213
титановий шлак, 209
титаномагнетит *див Ільменіт*
томасшлак, 187
точка
 Кюрі, 246

Нееля, 246

тридиміт, 126
триплекс, 148
тужавіння, 135

У

уповільнювач вулканізації, 382

Ф

фаза скловидна, 127
фаоліт, 346
фарфор, 132,
 твердий, 133
 феритовий *див. Художній*
 художній, 133

фенопласт, 344
феримагнетики, 242
ферит, 121, 245
ферментація, 396
феромагнетики, 242
феросплав, 172
 ферованадій, 172
 феровольфрам, 172
 феромарганець, 172
 феросиліцій, 172
 ферохром, 172

філь'єра, 363
фільтр
 піщаний, 47
 сучкоуловлювач, 353

фільтрування, 48
 об'ємне, 47
 опорне *див Поверхневе*
 осадове *див Поверхневе*
 поверхневе, 47

флегма, 26, 292
флокулянт, 47
флокуляція, 44
флотаційна машина

механічна, 41
 пневматична, 41
 пневмомеханічна, 41

флотаційний колчедан, 59
 флотація, 40
 флотореагент, 40
 флюс, 175
 форполімер, 340
 фосфорит, 106
 фракція, 37
 фреза, 108
 фурма, 188
 фурмений пояс, 183
 фус, 280
 футерування, 129, 189

X

халькозин, 202
 халькопірит, 57, 202
 хімічна технологія, 9
 хладагент, 24
 хлоратор
 з киплячим шаром, 212
 шахтний, 210

холодильник
 феросилідовий, 99
 швидкісний, 101
 відстійник, 323
 конденсатор розсільний, 101

холодний байпас, 85
 хроміти, 256

Ц

царга, 155
 цегла
 динасова (вогнетривка), 277
 шамотна, 182

целлон, 358
 целулоїд, 358

целюлоза, 364
 диацетат, 367
 триацетат, 367

цементит, 176
 церусит, 226
 цетанове число, 290
 циклізація внутрішньомолекулярна, 334
 циклон, 28, 62
 ціанамід, 75
 цівка, 363

Ч

чавун, 181
 білий, 186
 ливарний *див Сірий*
 переробний *див Білий*
 сірий, 186

черепиця, 129
 чорний контакт, 291, 297

Ш

шахта, 148, 182
 швидкісна варка, 354
 шеніт, 117
 широка фракція, 283
 шихта, 138, 145, 178, 183, 235, 315
 шлак, 178, 195
 шлам, 138,
 білий, 200
 червоний, 198, 282

шлікер, 131
 шпінель, 252
 шпейза, 226
 шприц-машина, 385
 шприцювання, 385
 штампування, 151, 215, 351
 штейн, 203
 штейн білий, 205
 шуба, 316
 шумівка, 228

Навчальне видання

ДЕНИСЮК Роман Олександрович,
КАМІНСЬКИЙ Олександр Миколайович,
КУЧЕРУК Сніжана Василівна

Хімічна технологія

Підручник

Дизайн обкладинки С. В. Кучерук
Комп'ютерне верстання Р. О. Денисюк

Підп. до друку 07.03.2026.

Формат 60x84/16. Папір офсетний Гарнітура Times New Roman Сут. 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