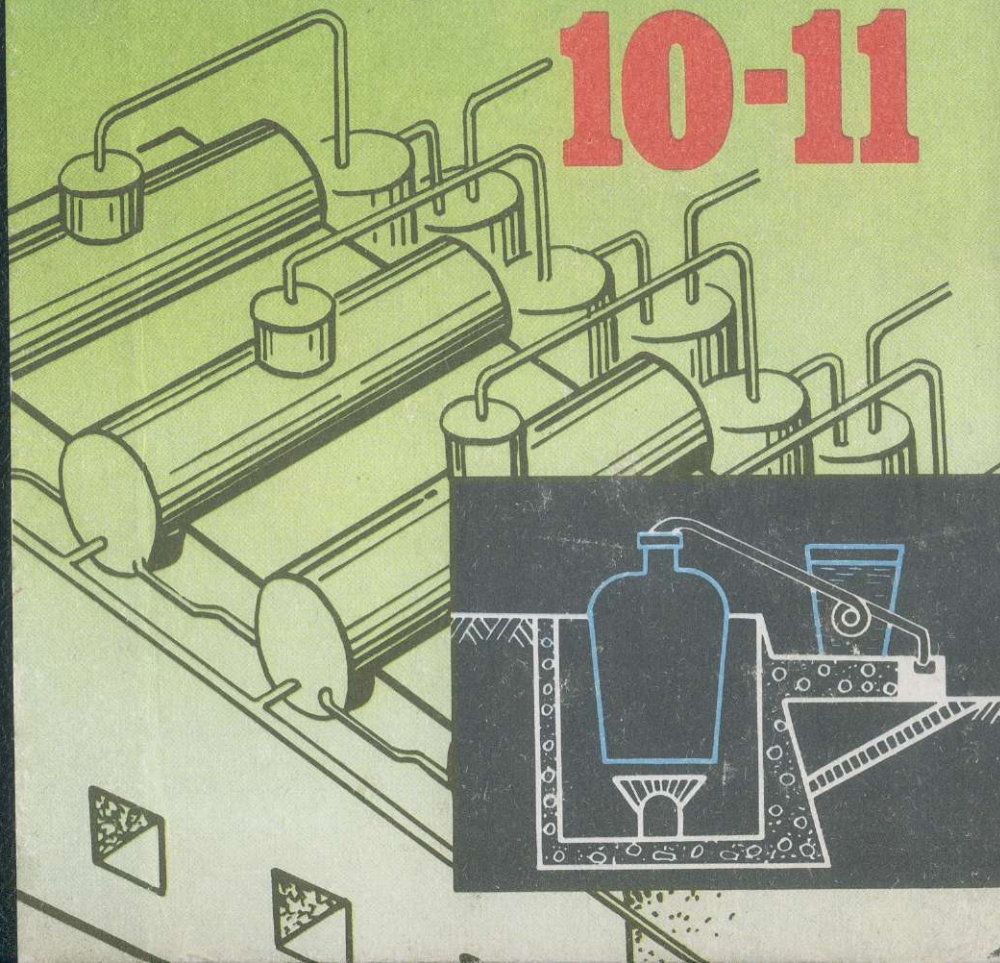


Н. М. БУРИНСЬКА

ОСНОВИ

ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

10-11



Н. М. БУРИНСЬКА

ОСНОВИ

ХІМІЧНОЇ

ТЕХНОЛОГІЇ

10-11

**Пробний підручник для 10—11 класів
спеціалізованих шкіл, ліцеїв, гімназій,
класів поглибленого вивчення природничих
дисциплін середньої школи**

Допущено Міністерством освіти України

КИЇВ «ОСВІТА» 1998

*Допущено Міністерством освіти України
(Лист Міносвіти України № 3/11—176 від 3.01.94 р.)*

Буринська Н. М.
Б91 Основи хімічної технології: Проб. підруч. для 10—11 кл. спеціал. шк., ліцеїв, гімназій, кл. поглиб. вивч. природнич. дисципл. серед. шк.— К.: Освіта, 1998.— 288 с.
ISBN 966-04-0200-7.

ББК 35я73

ISBN 966-04-0200-7

© Н. М. Буринська, 1998

ЮНІ ДРУЗИ!

Якщо ви виявляєте інтерес до хімії і хочете мати поглиблені знання з цього предмета, поставтесь серйозно до вивчення нового навчального курсу «Основи хімічної технології». Він ознайомить вас із питаннями, які хімія розв'язує у промисловості, з її роллю у науково-технічному прогресі. Дізнаєтесь і про важливі напрями розвитку хімічної промисловості в Україні, деякі факти з історії тощо.

Нині кількість продуктів, що їх виробляє хімічна промисловість й споріднені з нею галузі, сягає десятків тисяч. Ознайомити вас із виробництвом кожного з них неможливо та й немає потреби. Достатньо здобути відомості про загальні принципи і закономірності хімічної технології, саме вони становлять стрижень даного курсу.

Відомості про закономірності, притаманні хіміко-технологічним процесам, розглядаються на прикладах невеликої кількості конкретних виробництв неорганічних та органічних продуктів, що мають важливе господарське значення. Приділяється увага енергетиці хімічної промисловості, питанням розвитку її сировинної бази, охорони навколишнього середовища. Усі ці питання розглядаються у взаємозв'язку з основними поняттями, теоріями і законами хімії та інших наук.

Головними завданнями курсу є:

1) поглиблення політехнічної підготовки учнів, ознайомлення їх з основними ідеями хімічної технології, науковими основами сучасного виробництва й провідними тенденціями його розвитку;

2) показ застосування теоретичної хімії для розв'язування практичних проблем, зокрема таких важливих, як сировинна, енергетична, продовольча, екологічна;

3) озброєння випускників інженерно-хімічними знаннями і вміннями на рівні допрофесійної підготовки.

Завершивши вивчення курсу, ви переконаєтесь, що впровадження хімії у різні галузі дуже широке і плідне. Ви зрозумієте, що без удосконалення хімічної промисловості не зможе швидко розвиватися сучасне господарство. Забезпечити ж його розвиток можуть тільки люди, обізнані з теорією і практикою хімічної технології. Ними зможете стати і ви, якщо зорієнтуєтесь на підготовку до набуття вищої хімічної освіти або масової робітничої професії хімічного профілю високої кваліфікації. Допоможе вам у цьому вивчення даного курсу.

Щоб перевірити свої знання з основ хімічної технології, здобуті під час вивчення матеріалу курсу, ви маєте відповісти на запитання і виконати завдання, вміщені у кінці кожного розділу підручника.

10-й клас

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

§ 1. Значення хімічної промисловості

Хімічна промисловість — одна з найважливіших галузей важкої індустрії, яка визначає науково-технічний прогрес у народному господарстві, забезпечує його різноманітними продуктами, без яких було б неможливим життя сучасного суспільства. Адже природа дає нам лише вихідну сировину — деревину, руду, вугілля, торф, сланці, нафту, природний газ та ін. Піддаючи її хімічній переробці, дістають різноманітні речовини, потрібні у промисловості, сільському господарстві, побуті. Це — метали, пластмаси, хімічні волокна, фарби, добрива, сода, мило, парфюмерія та лікарські засоби, моторне паливо, мастила, каучуки, гума тощо.

Хімічна промисловість виробляє також нові матеріали з особливими властивостями, яких немає у природі — надчисті, надміцні, надпровідні, жаростійкі. Вони вкрай необхідні таким галузям техніки, як мікроелектроніка, радіо- та космічна техніка, автоматика й обчислювальна техніка.

Розвиток хімічної науки і промисловості сприяє розв'язанню глобальних загальнолюдських проблем — продовольчої, енергетичної, екологічної.

Виходить, що наше життя тепер немислиме без хімічної продукції. Ще більшою мірою воно залежатиме від хімічних продуктів у майбутньому. Адже хімічна промисловість так чи інакше переплітається майже з усіма галузями народного господарства.

Щоб підкреслити значення хімії, введено поняття «хімізація». Поряд з автоматизацією виробничих процесів і ядерною енергетикою хімізація — характерна риса сьогодення. Вона полягає у всебічному розвитку сучасних видів хімічних виробництв, впровадженні хімічних засобів, речовин, методів і технологічних прийомів у всі галузі промисловості, охорону здоров'я, сільське господарство. Хімізація виробничих процесів має за

мегу найбільш повне, комплексне, раціональне й економне використання речовини та енергії за допомогою хімічних методів.

Отже, хімізація дає можливість розв'язувати багато господарських і соціальних проблем і відіграє важливу роль у системі забезпечення життєдіяльності людини.

Проте хімічні продукти й хімічні процеси можуть бути використані не тільки на користь людству, а й на шкоду йому. Хімізація породжує нові проблеми, пов'язані із загрозою здоров'ю людини і стану природного середовища. Тому дуже важливо на підставі набутих знань розбиратися у кожному конкретному випадку, що зроблено правильно, а що ні, щоб мати змогу оптимально розв'язувати складні проблеми виробничого життя, які весь час постають перед людиною.

§ 2. Хімічна технологія як наука та її зв'язок з іншими науками

Технологія — наука про способи і процеси виробництва промислових продуктів із сировини.

Спосіб виробництва — це сукупність всіх операцій, які проходить сировина до добування з неї продукту. Сировина переробляється у відповідних апаратах і машинах, сукупність яких становить технологічну систему. Послідовний опис або графічне зображення операцій, що здійснюються в машинах і апаратах, називається технологічною схемою, яка є описом (зображенням) технологічної системи.

Завдання технології як науки — виявлення фізичних, хімічних, механічних та інших закономірностей з метою визначення і використання на практиці найбільш ефективних та економічних виробничих процесів.

Поняття «технологія» близьке до поняття «техніка», з яким воно тісно пов'язане. Створення технології обробки кам'яних, бронзових, залізних знарядь було важливим етапом у розвитку суспільства і мало соціально-економічні та інші наслідки. Найбільш яскраво зв'язок технологічних і соціальних факторів виявився з розвитком машинного виробництва (кінець XVIII ст.). З цього часу створення технології набуває цілеспрямованого характеру і дедалі більше спирається на результати науки. З появою великої промисловості технологія сама почала ставати наукою.

Здавна технологію поділяють на *механічну й хімічну*. Механічна розглядає процеси, в яких змінюються форма або зовнішній вигляд і фізичні властивості вихідних матеріалів. Хімічна технологія вивчає процеси докорінної зміни складу, властиво-

стей і внутрішньої будови речовини. Такий поділ значною мірою умовний, бо в багатьох випадках чітко розмежувати галузі механічної й хімічної технології неможливо. Для прикладу можна назвати виробництво металів, будівельних матеріалів, паперу, текстильних виробів тощо, де хімічні й механічні операції тісно поєднуються. Нині значне місце у виробництві посідають принципово нові технології — мембранна, лазерна, плазмава, біотехнологія та ін.

Хімічна технологія розглядає способи і процеси виробництва продуктів, що здійснюються з використанням хімічних реакцій, у багатьох галузях промисловості: хімічній, нафтохімічній, металургійній, целюлозно-паперовій, харчовій, текстильній, легкій, а також у виробництві будівельних матеріалів.

Історично хімічна технологія умовно поділяється на технологію неорганічних і органічних речовин, незважаючи на те, що обидва розділи технології об'єднуються загальними принципами й закономірностями. Спираючись на знання з курсів хімії і фізики, хімічна технологія показує зв'язок хімічних та фізичних процесів, розглядає закономірності окремих хіміко-технологічних процесів і способів виробництва хімічних продуктів у цілому. Використовуючи закони хімії, хімічної кінетики й термодинаміки та інших наук, хімічна технологія відкриває загальні закономірності керування хімічними реакціями, принципи проектування реакційних апаратів.

Із суміжних наук хімічна технологія найбільше пов'язана з металургією, вченням про корозію металів, тепло- й електротехнікою.

Зв'язок хімічної технології з кібернетикою дає можливість розглядати загальні принципи створення систем керування хіміко-технологічними процесами, впроваджувати автоматичні регулятори тощо. Нині виникла нова наука — хімічна кібернетика, яка дає змогу значно скоротити час від дослідження фізико-хімічних властивостей речовин до створення промислової установки їх добування.

У своїй еволюції хімічна технологія спирається на всю сукупність природничо-наукових знань.

Хімічна технологія — одна з основоположних дисциплін у підготовці хіміків-технологів. Адже недостатня кваліфікація працівника, низький рівень загальнокультурної підготовки зумовлює низький ступінь усвідомлення відповідальності, що впливає із слабкого уявлення про сутність тих процесів, з якими він має справу, а це може призвести до катастроф і втрат величезного, інколи глобального масштабу. Тому сумлінне ставлення до вивчення даного предмета має не лише навчальне, а й соціальне значення.

§ 3. Коротка історія розвитку хімічної промисловості

Виникнення хімії і хімічних ремесел сягає у глибочинь століть. Хімією у далекій давнині називали мистецтво перетворювати звичайні метали в золото і срібло та їх сплави. Назва ця, напевно, походить від єгипетського слова «хемі», що означало Єгипет. З тих часів і дотепер хімія служить людині в її практичній діяльності. Люди навчилися використовувати різні хімічні реакції для добування потрібних їм речовин. Роботу проводили вручну на основі випадкових спостережень і удосконалень, секрети виробництва передавались від майстра до майстра.

Першим виникло виробництво керамічного посуду з глини, уламки якого зустрічаються при розкопках селищ, що існували в кам'яному віці.

Важливим кроком було створення виробництва металів з руд: спочатку (близько 8 тис. років тому) — бронзовий вік — вік міді і бронзи, а потім і заліза (близько 5 тис. років тому) — залізний вік. Вперше виробництво заліза виникло в Малій Азії та Вірменії. У Месопотамії за 3 тис. років до н. е. з руд добували мідь, залізо, срібло, олово, свинець. Уміли переробляти золото й срібло у прикраси і монети.

За давніх-давен виникли й інші ремесла, в основі яких лежать хімічні процеси. У Стародавньому Єгипті, Вавилоні, Ассирії, Індії з'являються виробництва цегли, вапна, скла, мила, мінеральних фарб, а також органічних барвників, добутих з рослин, дубителів, лікарських засобів, олій. Вже тоді вміли вилучати кухонну сіль із природних розсолів у місцях їх виходу на поверхню, добувати вино бродінням соку винограду та інших плодів, а скисанням вина — оцет. Багато виробництв — цукру, паперу (II ст.), порцеляни (VI ст.), чорного пороху (XIII ст.) — зародилося в Китаї.

У перші століття нашої ери хімічні знання почали розповсюджуватися з країн Сходу в Грецію і Рим, дещо пізніше хімія досягла значного розвитку в арабів: були добуті й вивчені багато речовин, наприклад сульфатна, нітратна, фосфатна кислоти, стибій, селітра та ін.

Цей донауковий напрям у розвитку хімії, що виник у Єгипті ще до початку нашої ери, називають алхімією. Завоювання арабами Іспанії (711 р.) сприяло проникненню алхімії в Західну Європу, де протягом IX — XVII століть вона набула особливо широкого розповсюдження. Головні завдання алхіміків зводилися до відкриття філософського каменя, здатного перетворювати неблагородні метали у золото і срібло, і добування еліксиру довголіття. У цих пошуках алхіміки дуже розвинули хіміч-

ний експеримент. Проте їхні досягнення звелися до відкриття нових речовин і розробки методик деяких хімічних операцій — фільтрування, перегонки тощо.

У стародавній Русі алхімія не набула широкого розповсюдження, бо хімічні знання надходили в Русь не з Заходу, а зі Сходу, через стародавню Вірменію. На Русі розвивалася аж до XVII ст. практична, реміснична хімія.

Промислове виробництво виникає лише в XVII ст. внаслідок розвитку капіталізму. В Англії і Росії створюється виробництво чавуну, для випалення якого використовується паливо (в Англії — кокс, в Росії — деревне вугілля). Хімічна промисловість починає розвиватися пізніше — наприкінці XVIII ст., під час промислового перевороту, що викликає велику потребу в хімічних продуктах. Отже, виникнення хімічної технології, як і інших технологічних наук, пов'язане з появою машинного виробництва. На відміну від ремісничого воно являє собою не що інше, як технічне застосування природничих наук.

З хімічних виробництв першим виникло виробництво соди (Англія, 1823 р.). Воно спричинило розвиток виробництва сульфатної кислоти, потім — хлоридної, хлору, хлорного вапна для вибілювання тканин, із соди — їдкого натру та ін. Так з одного виробництва виник цілий ряд взаємопов'язаних виробництв основної хімічної промисловості, яка досягла найбільшого розвитку в передовій на той час капіталістичній країні — Англії.

У цей самий період (початок XIX ст.) відбувається становлення хімії як науки: з'являється можливість застосовувати наукові методи при організації нових виробництв, розвивається хімічна технологія. В Україні під впливом потреб промисловості також активізується наукова думка, основним центром якої був тоді Харківський університет (1805 р.)¹. Розвиток теоретичної хімії відбувався у нерозривній єдності з практикою, почали створюватися окремі хімічні підприємства. Бурхливого розвитку набуває чорна металургія у зв'язку із зростанням потреби в металі для машинобудування і залізничного транспорту. Впроваджується виробництво рідкої сталі в конвертерах за способом Г. Бессемера (1856 р.) і в сталеплавильних печах за способом П. Мартена (1864 р.).

З середини XIX ст. завдяки великим успіхам, досягнутим в органічній хімії, починає розвиватися промисловість органічного синтезу, що використовувала як сировину кам'яновугільну

¹ Пізніше — Київський (1834 р.) і Одеський (1865 р.), а далі Харківський технологічний (1885 р.), Київський політехнічний (1899 р.) і Катеринославський (Дніпропетровський) гірничий (1912 р.) інститути.

смолу, яка утворюється при коксуванні вугілля. Створюються виробництва органічних барвників, синтетичних лікарських засобів, запашних, вибухових речовин тощо. З цього часу провідна роль у галузі хімічної промисловості належить Німеччині, яка стала майже монополістом у виробництві та експорті багатьох хімічних продуктів. Щодо створення в Україні окремих хімічних підприємств доводилося звертатися за допомогою до Німеччини. На Донбасі був створений центр хімічної промисловості України.

На початку ХХ ст. хімічна промисловість України складалася з Донецького (тепер Лисичанський) і Слов'янського содових заводів, Одеського і Вінницького суперфосфатних заводів, Костянтинівського хімічного заводу, Юзівського азотного заводу (тепер Донецький завод хімічних реактивів), анілінофарбного заводу в Рубіжному (тепер Рубіжанський хімічний комбінат), Одеського і Харківського лакофарбних заводів, Маріупольського ультрамаринового заводу, Сакського бромного заводу (тепер Сакський хімічний завод) і 20 невеликих коксових заводів у Донбасі. Крім того, з галузей важкої промисловості, які базуються на хімічній технології, найбільш розвиненою в ті часи була ще чорна металургія.

Проте засилля іноземного капіталу в Україні мало й негативний вплив: багато які винаходи українських вчених, що збагатили світову науку і сприяли розвитку хімічної промисловості в усьому світі, реалізовувались на батьківщині дуже повільно. Так, розроблений (1879 р.) професором першого в Україні Харківського університету М. М. Бекетовим метод добування сірки з гіпсу багатьох Артемівських родовищ вперше був практично використаний у Німеччині. У період першої світової війни саме цей метод був покладений в Німеччині в основу виробництва сульфатної кислоти з гіпсу. Такі приклади не поодинокі. З цієї та багатьох інших причин хімічна промисловість в Україні, як і в Росії на той час, була відсталою за випуском продукції і за технічним оснащенням. Власного хімічного машинобудування в країні не було. Взагалі багато галузей хімічної промисловості зовсім не існувало.

Але з часом розвиток науки і техніки, зв'язок теорії і практики об'єктивно приносили свої наслідки. В Україні створювалися нові галузі хімічної промисловості, будувалися нові великі підприємства, реконструювалися старі. Так, на Горлівському хімічному комбінаті вперше в країні добуто синтетичний аміак з коксового газу (1933 р.). У Києві (1937 р.) споруджено фабрику віскозного шовку «Київволокно», що започаткувала розвиток промисловості хімічних волокон в Україні, та ін. Поряд

із Донбасом був створений новий великий центр хімічної індустрії на базі мінеральних і нафтових родовищ Прикарпаття. У передгір'ях Карпат став до ладу великий хіміко-металургійний комбінат (м. Калущ, Івано-Франківська область). З'явилися Роздольський і Яворівський гірничо-хімічні комбінати, Сокальський завод штучного волокна та багато інших.

Тепер в хімічній промисловості України діє багато науково-виробничих і виробничих об'єднань.

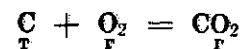
Дальший розвиток хімічної промисловості України вбачається у впровадженні найновіших досягнень науки й техніки у виробництво нових прогресивних матеріалів, енергозберігаючих та екологічно чистих технологій, тіснішому поєднанні виробництва органічних і неорганічних продуктів та комбінуванні хімічної промисловості з іншими галузями важкої індустрії, а також з виробництвами, що належать до легкої і харчової промисловості.

§ 4. Хіміко-технологічний процес

Технологічні процеси в хімічному виробництві складаються з ряду хімічних, фізичних, фізико-хімічних, механічних, гідродинамічних явищ і операцій. Сумарний хіміко-технологічний процес можна поділити на такі взаємопов'язані елементарні процеси (стадії): 1) підведення реагуючих компонентів до зони реакції; 2) хімічні реакції; 3) відведення добутих продуктів із зони реакції.

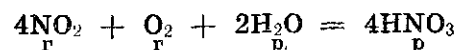
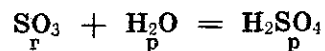
1. Підведення реагуючих компонентів до зони реакції здійснюється за допомогою молекулярної дифузії (за рахунок безладного руху молекул) або конвекції (за рахунок перенесення маси рухомих середовищем — водою, газом).

Більшість хімічних процесів — багатофазні. Фаза — це сукупність однорідних частин системи з однаковим складом, фізичними і хімічними властивостями, що відмежована від інших частин системи поверхнею поділу. Речовини, які беруть участь у реакції, можуть бути в твердій (т), газовій (г) або рідкій (р) фазах. Прикладом багатофазного процесу може бути спалювання вугілля:



У газовій фазі перебуває вихідний реагент — кисень і продукт реакції — вуглекислий газ, а в твердій фазі — другий реагент — вугілля. Прикладом реакції з участю газу і рідини

(г — р) може бути процес вбирання оксиду сульфуру (VI) водою або оксиду нітрогену (IV) водою за наявності кисню повітря:



У багатофазних системах підведення реагуючих компонентів може здійснюватися за допомогою абсорбції, адсорбції, конденсацією пари, плавленням твердих речовин, розчиненням їх у рідинах, випарюванням тощо.

2. Хімічні реакції відбуваються через ряд послідовних (інколи паралельних) хімічних перетворень речовин, внаслідок чого утворюється основний продукт і побічні продукти або відходи виробництва.

3. Відведення добутих продуктів із зони реакції може здійснюватися також за допомогою дифузії або конвекцією, які в основному визначають перехід речовини з однієї фази в іншу.

Сумарна швидкість хіміко-технологічного процесу визначається швидкістю названих елементарних стадій. Як правило, ці процеси відбуваються з різною швидкістю. Тому загальна швидкість обмежується швидкістю найповільнішої стадії.

Якщо дуже повільною є сама хімічна реакція, вважають, що процес відбувається у *кінетичній зоні*. У таких випадках для прискорення процесу змінюють ті фактори, які найбільше впливають на швидкість хімічної реакції — збільшують концентрацію вихідних реагентів, температуру, тиск, застосовують катализатор.

Якщо загальну швидкість процесу обмежує підведення реагуючих компонентів або відведення продуктів реакції, то вважають, що процес відбувається у *дифузійній зоні*. Для прискорення таких процесів намагаються збільшити швидкість дифузії посиленням перемішуванням речовин, диспергуванням фаз (тонким подрібненням речовин), підвищенням температури і концентрації, гомогенізацією системи, тобто переведенням багатофазної системи в однофазну.

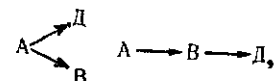
Якщо швидкості всіх стадій технологічного процесу порівнянні — процес відбувається у так званій *перехідній зоні*. На такі процеси впливають факторами, що прискорюють дифузцію і реакції, тобто підвищують концентрацію вихідних речовин і температуру.

Будь-який хіміко-технологічний процес повинен відповідати певним вимогам. Передусім його намагаються проводити в таких умовах, які забезпечують максимальний вихід продукту

з узятій сировини. Це значною мірою залежить від швидкості процесу. Тому намагаються проводити реакції з високою швидкістю. Чим вища швидкість, тим більше вихідних речовин можна переробити в апараті за годину його роботи, тобто з підвищенням швидкості процесу збільшується продуктивність апаратури. До того ж дуже важливо, щоб добутий продукт був дешевим і високоякісним. Для задоволення таких вимог процес необхідно проводити за оптимальних умов.

Оптимальні умови ведення процесу — це найбільш вигідне поєднання основних показників процесу (температури, тиску, концентрації вихідних реагентів та ін.), чим досягається найбільший вихід продукту з великою швидкістю і зниженням витрат сировини, енергії, палива, витрат на будівництво і експлуатацію апаратури, витрат праці на виробництво продукту. Обрати оптимальні умови неможливо без знання основних закономірностей, яким підпорядковуються хіміко-технологічні процеси.

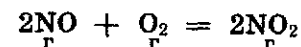
Класифікація хіміко-технологічних процесів різноманітна. Вони можуть бути фізичними й хімічними. За видами хімічних реакцій процеси поділяють на *прості* і *складні*. Складні процеси включають кілька хімічних реакцій, що відбуваються паралельно або послідовно:



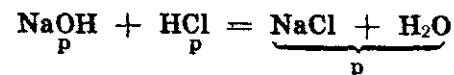
де А, В, Д — символи речовин.

За фазовим складом всі системи взаємодіючих речовин і відповідні процеси поділяють на *однорідні (гомогенні)* й *неоднорідні (гетерогенні)*.

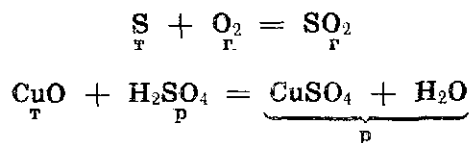
Гомогенними називають такі процеси, в яких реагуючі речовини перебувають в одній фазі. Прикладом гомогенної реакції, що відбувається в газовій фазі, є окислення оксиду нітрогену (II) киснем:



У рідкій фазі відбувається гомогенний процес нейтралізації розчину луку кислотою:



Гетерогенні процеси включають дві або більше фаз:



Фазовий склад реагуючих речовин впливає на вибір способу їх технологічної переробки, у тому числі способів перемішування і принципів конструювання апаратів.

Хіміко-технологічний процес відбувається за певним технологічним режимом — сукупністю основних факторів (параметрів), які впливають на швидкість процесу, вихід і якість продукту. Для більшості процесів основні параметри технологічного режиму такі: температура, тиск, концентрація реагентів, застосування каталізатора і його активність, спосіб та ступінь перемішування речовин. Оптимальному значенню параметрів режиму відповідає максимальна продуктивність апаратів.

За значенням параметрів технологічного режиму процеси можна поділити на *низько- і високотемпературні, каталітичні і некаталітичні, такі, що відбуваються під вакуумом, при нормальному й високому тиску, з високою чи низькою концентрацією вихідних речовин*. За часом перебігу процеси й апарати поділяють на *періодичні та безперервні. Безперервно діючі апарати називають проточними*, бо через них постійно проходять потоки реагуючих мас. У промислових проточних реакторах ступінь перемішування реагентів менший, ніж в інших апаратах.

За тепловим ефектом процеси поділяють на *екзо- та ендотермічні*. У сучасних енерготехнологічних виробництвах намагаються повністю використовувати теплоту екзотермічних процесів для підігрівання вихідних речовин до температури, необхідної для реакції, а також для вироблення водяної пари. При ендотермічних процесах прагнуть раціонально використовувати підведену теплоту для компенсації ендотермічного ефекту, знижуючи витрати палива і електроенергії.

Процеси можуть бути *необоротними, які відбуваються в одному напрямі до повного перетворення вихідних речовин у продукт, та оборотними, що відбуваються до стану рівноваги*. Найбільша частина хімічних реакцій і процесів масопередачі¹ з однієї фази в іншу — це оборотні процеси.

Перелічені ознаки — фазовий стан реагуючих речовин,

характеристика теплового ефекту, оборотність реакції, а також зони перебігу процесів — є основними. Вони дають можливість відокремлювати однотипні хіміко-технологічні процеси, з однаковими закономірностями керування технологічним режимом.

§ 5. Техніко-економічні показники хіміко-технологічного процесу

Мета хімічної технології — здійснити хіміко-технологічний процес якомога вигідніше, вихідну сировину перетворити на продукти реакції повніше, добути максимальну кількість продуктів з узяті сировини, виробляючи їх з більшою швидкістю за одиницю часу. І при цьому добути продукт високої якості та ще й звести до мінімуму всі види витрат на його виробництво.

Економічна ефективність і практична доцільність хімічного виробництва визначаються техніко-економічними показниками. Коротко розглянемо деякі з них.

Собівартість продукції. *Грошовий вираз усіх витрат даного підприємства на виготовлення і збут продукції називається повною собівартістю. Витрати підприємства, які безпосередньо пов'язані з виробництвом продукції, називаються фабрично-заводською, або виробничою собівартістю.*

Виробнича собівартість складається з таких головних статей, що враховують вартість: 1) сировини, напівфабрикатів і основних матеріалів, які безпосередньо беруть участь у хімічних реакціях; 2) палива і енергії на технологічні цілі; 3) заробітної плати основних виробничників; 4) амортизації — відшкодування на покриття зносу устаткування, споруд, будівель; 5) цехових витрат (на утримання і ремонт основних виробничих фондів, зарплату адміністративно-управлінського персоналу цеху, допоміжних і ремонтних робітників, охорону праці й техніку безпеки); 6) загальнозаводські витрати.

Співвідношення окремих статей витрат у собівартості продукції дуже коливається на різних хімічних підприємствах. Як правило, найбільше значення при цьому має сировина. У середньому в хімічній промисловості вона становить 60—70 % собівартості, паливо й енергія — близько 15 %. Проте в електротермічних і електрохімічних виробництвах витрати на електроенергію є головними.

Заробітна плата основних робітників у хімічній промисловості завдяки високому ступеню механізації безперервних виробничих процесів становить у середньому близько 4 % собівартості. Але є й такі хімічні виробництва, де частка зарплати перевищує 20 % від собівартості продукції. Амортизація становить

¹ *Масопередача* — масообмін через поверхню розмежування або проникну стінку між двома речовинами чи фазами.

найчастіше 3—4 % собівартості. Решта витрат припадає на цехові видатки, які становлять значну статтю собівартості.

Як ви гадаєте, які фактори можуть сприяти зниженню собівартості продукції і поліпшенню економічних показників виробництва?

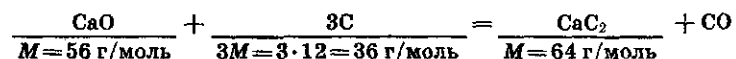
Видаткові коефіцієнти — це кількість сировини, палива, електроенергії, водяної пари та інших матеріалів, витрачених на добування одиниці готового продукту (на 1 т, рідше на 1 кг). Розрізняють теоретичні і практичні видаткові коефіцієнти.

Теоретичний видатковий коефіцієнт обчислюють за стехіометричним рівнянням основної реакції з урахуванням вмісту вихідного реагенту в сировині. Практичний видатковий коефіцієнт завжди вищий за теоретичний. Чому? Найбільш цінними вважаються такі способи виробництва, які забезпечують низькі видаткові коефіцієнти, особливо за сировиною й паливом.

Як ви гадаєте, чому саме за сировиною й паливом порівнюють видаткові коефіцієнти?

Приклад 1. Визначте видаткові коефіцієнти у виробництві карбіду кальцію, масова частка CaC_2 в якому становить 90 %, якщо сировина — антрацит марки АК з масовою часткою вуглецю 96 % і негашене вапно з масовою часткою оксиду кальцію 85 %.

Розв'язання. 1) Складаємо рівняння реакції добування карбіду кальцію і обчислюємо молярні маси потрібних речовин:



2) Визначаємо масу карбіду кальцію, який треба добути. За умовою задачі (масова частка CaC_2 90 %) кожна тонна (1000 кг) добутого продукту містить 900 кг CaC_2 .

3) Визначаємо масу оксиду кальцію, необхідного для добування 900 кг CaC_2 (теоретичний видатковий коефіцієнт):

$$m_{\text{теор.}}(\text{CaO}) = \frac{900 \text{ кг} \cdot 56 \text{ г/моль}}{64 \text{ г/моль}} = 787,5 \text{ кг}$$

4) Обчислюємо практичний видатковий коефіцієнт вапна з урахуванням його чистоти (масова частка CaO 85 %):

$$m_{\text{практ.}}(\text{вапна}) = \frac{787,5 \text{ кг}}{0,85} = 926,47 \text{ кг}$$

5) Обчислюємо масу Карбону, потрібного для утворення 900 кг карбіду кальцію (теоретичний видатковий коефіцієнт):

$$m_{\text{теор.}}(\text{C}) = \frac{900 \text{ кг} \cdot 36 \text{ г/моль}}{64 \text{ г/моль}} = 506,25 \text{ кг}$$

Визначаємо практичний видатковий коефіцієнт антрациту з урахуванням його чистоти (масова частка C — 96 %).

$$m_{\text{практ.}}(\text{антрацит}) = \frac{506,25 \text{ кг}}{0,96} = 562,5 \text{ кг}$$

Відповідь: для добування 1 т карбіду кальцію з масовою часткою CaC_2 90 % треба витратити 926,47 кг негашеного вапна і 562,5 кг антрациту марки АК.

Вихід продукту — важливий показник ефективності процесу виробництва — це відношення фактично добутого продукту до максимально можливого, обчисленого за стехіометричним рівнянням реакції. Такі обчислення можна робити в одиницях кількості речовини (в молях) і в звичайних одиницях маси або об'єму (кілограмах, тоннах або кубічних метрах, літрах).

На виробництві не одержують стехіометричний вихід продукту, а менший, інколи значно менший (чому?). Його називають *практичним виходом і виражають у масових частках або відсотках від стехіометричного, тобто такого, який міг би утворитися згідно з рівнянням хімічної реакції.*

Основні причини, що заважають одержати на виробництві стехіометричний вихід продукту, такі:

1. **Оборотність хімічних реакцій.** Дуже важко, а інколи неможливо повністю змістити рівновагу хімічної реакції у бік утворення потрібних продуктів. Отже, ступінь перетворення вихідних речовин зменшується, частина сировини лишається не використаною.

Пригадайте, які саме умови сприяють зміщенню хімічної рівноваги.

2. **Зменшення швидкості хімічної реакції під час її перебігу.** Багато процесів під кінець відбуваються настільки повільно, що нема рації доводити їх до кінця. Частина сировини втрачається.

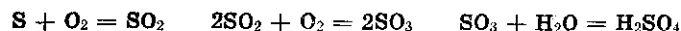
Пригадайте, яка залежність існує між швидкістю хімічної реакції і концентрацією реагуючих речовин.

3. **Утворення побічних продуктів і відходів.** Адже багато реакцій, особливо з участю органічних речовин, відбувається не в одному, а в двох або кількох напрямках. Як наслідок, поряд з цільовим продуктом утворюються побічні продукти й відходи. Часто буває, що запобігти утворенню небажаних продуктів або не вдається, або це дуже дорого коштує.

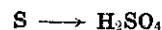
4. **Втрати сировини та інших матеріалів при транспортуванні, навантаженні і розвантаженні, а також внаслідок недостатньої герметизації апаратури.**

Приклад 2. З сірчаного колчедану масою 320 т, масова частка Сульфуру в якому 45 %, добули 414,5 т сульфатної кислоти (розрахунок на безводну кислоту). Обчисліть практичний вихід сульфатної кислоти.

Розв'язання: 1) Можна скласти рівняння, які відбуваються у процесі виробництва:



Сумарне рівняння: $2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$, тобто 1 моль S утворює 1 моль H_2SO_4 . А можна скласти схему:



2) Обчислюємо масу Сульфуру в сірчаному колчедані:

$$m(S) = 320 \text{ т} \cdot 0,45 = 144 \text{ т}$$

3) Обчислюємо масу сульфатної кислоти, яку теоретично можна добути з сірки масою 144 т:

$$\frac{S}{M=32 \text{ г/моль}} \longrightarrow \frac{H_2SO_4}{M=98 \text{ г/моль}}$$

$$m(H_2SO_4) = \frac{144 \text{ т} \cdot 98 \text{ г/моль}}{32 \text{ г/моль}} = 441 \text{ т}$$

4) Обчислюємо практичний вихід сульфатної кислоти:

$$\eta(H_2SO_4) = \frac{414,5 \text{ т}}{441 \text{ т}} = 0,94 = 94 \%$$

Відповідь: практичний вихід H_2SO_4 становить 94 %.

На виробництві, щоб визначити практичний вихід продукту, аналізують склад сировини, визначають вміст в ній основної речовини і домішок (та їх склад). Далі простежують зміни складу речовин на кожній стадії виробництва. З цією метою беруть аналізи всіх проміжних продуктів, визначають масу сировини, напівпродуктів, продуктів, об'єми газів, що проходять за одиницю часу через систему (витрати), і складають матеріальний баланс.

Матеріальний баланс технологічного процесу (або якоїсь частини його) складається на підставі закону збереження маси речовини. Це означає, що маса речовин, які надходять на технологічну операцію (прибуток), дорівнює масі добутих речовин (видаток). Він показує всі кількісні зміни маси речовин, що відбуваються протягом процесу. Матеріальний баланс складають за рівнянням основної сумарної реакції з урахуванням паралельних і побічних процесів. Його обчислюють, як правило, на одиницю добутого продукту (кг, т, m^3). Результати зводять у таблицю, ліва частина якої — прибуток, права — видаток. На

підставі матеріального балансу складають тепловий та економічний баланси, обчислюють практичні видаткові коефіцієнти на сировину, визначають вихід продукту.

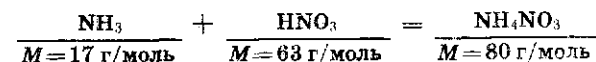
Для прикладу розглянемо матеріальний баланс виробництва етанолу прямою гідратацією етилену (табл. 1).

Таблиця 1. Матеріальний баланс виробництва етанолу

Прибуток			Видаток		
Вихідні речовини	m , кг	V , m^3	Продукти	m , кг	V , m^3
Етилен	12174	9739,2	Етанол	1000	476,1
Водяна пара	5217,5	6492,4	Непрореагований етилен	11565,3	9252,3
			Надлишок водяної пари	4826,2	6503,2
Разом:	17391,5	16231,6	Разом:	17391,5	16231,6

Приклад 3. Складіть матеріальний баланс процесу нейтралізації нітратної кислоти аміаком на 1 т нітрату амонію. Масова частка нітратної кислоти в розчині — 55 %, а нітрату амонію — 85 %. Газоподібний аміак вважати 100 %-вим. Втрати аміаку й нітратної кислоти у виробництві — 1 %.

Розв'язання: 1) Складаємо рівняння реакції нейтралізації нітратної кислоти аміаком і обчислюємо молярні маси потрібних речовин:



2) Знаходимо масу аміаку, необхідного для виробництва 1 т нітрату амонію (теоретичні витрати аміаку):

$$m_{\text{теор.}}(NH_3) = \frac{17 \text{ г/моль} \cdot 1000 \text{ кг}}{80 \text{ г/моль}} = 212,5 \text{ кг}$$

3) Знаходимо практичні витрати аміаку з урахуванням втрат виробництва — 1 %; втрати NH_3 від 212,5 кг становлять 2,125 кг, отже, практично аміаку потрібно:

$$m_{\text{практ.}}(NH_3) = 212,5 \text{ кг} + 2,125 \text{ кг} = 214,625 \text{ кг}, \text{ або } 101 \%, \text{ інакше — це } 100 \% + 1 \% = 101 \%, \text{ тобто}$$

$$212,5 \text{ кг} \cdot 1,01 = 214,625 \text{ кг}$$

4) Знаходимо масу нітратної кислоти, необхідної для виробництва 1 т нітрату амонію (теоретичні витрати нітратної кислоти):

$$m_{\text{теор.}}(HNO_3) = \frac{63 \text{ г/моль} \cdot 1000 \text{ кг}}{80 \text{ г/моль}} = 787,5 \text{ кг}$$

5) Знаходимо масу нітратної кислоти з урахуванням втрат виробництва:

$$m_{\text{факт.}}(\text{HNO}_3) = 787,5 \text{ кг} \cdot 1,01 = 795,4 \text{ кг}$$

6) Знаходимо масу розчину нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 — 55 %:

$$m(\text{розч. HNO}_3) = \frac{795,5 \text{ кг}}{0,55} = 1446,2 \text{ кг}$$

7) Знаходимо масу води, яка надходить з розчином нітратної кислоти:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1446,2 \text{ кг} - 795,4 \text{ кг} = 650,8 \text{ кг}$$

8) Знаходимо загальну масу реагентів, що надійшли на нейтралізацію:

$$m(\text{реагентів}) = 214,6 \text{ кг} + 1446,2 \text{ кг} = 1660,8 \text{ кг}$$

9) Знаходимо масу розчину нітрату амонію, масова частка NH_4NO_3 в якому становить 85 %:

$$m_{\text{теор.}}(\text{розч. NH}_4\text{NO}_3) = \frac{1000 \text{ кг}}{0,85} = 1176,47 \text{ кг}$$

10) Знаходимо втрати нітратної кислоти:

$$m(\text{HNO}_3) = 795,4 \text{ кг} - 787,5 \text{ кг} = 7,9 \text{ кг}$$

11) Знаходимо масу води, яка випарилася (сокова пара):

$$1660,8 \text{ кг} - (1176,47 \text{ кг} + 2,1 \text{ кг} + 7,9 \text{ кг}) = 474,33 \text{ кг}$$

Результати розрахунків зводимо в таблицю 2.

Т а б л и ц я 2. Матеріальний баланс процесу нейтралізації нітратної кислоти аміаком

Прибуток		Видаток	
Вихідні речовини	m, кг	Продукти	m, кг
HNO_3	795,4	NH_4NO_3 (у перерахунку на 100 %)	1000
H_2O	650,8	H_2O (сокова пара)	→ 176,47 → 474,33
NH_3	214,6	Втрати NH_3	2,1
		Втрати HNO_3	7,9
Разом:	1660,8	Разом:	1660,8

Не менш важливе значення для виробництва мають і такі техніко-економічні показники, як продуктивність та інтенсивність апарата (процесу).

Продуктивність апарата визначається масою добутого продукту або переробленої сировини за одиницю часу. Максимально можливу продуктивність апарата (за оптимальних умов) називають потужністю. Якщо продуктивність віднести до одиниці корисного об'єму апарата або до одиниці корисної площі, то можна одержати відомості про ще один важливий показник — інтенсивність апарата (процесу). Наприклад:

а) інтенсивність печей випалювання колчедану виражається масою колчедану в кілограмах, який випалюється за добу на 1 м^2 поду печі, наприклад $300 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{доб}$;

б) інтенсивність процесу синтезу аміаку виражається масою аміаку в кілограмах, який добувається за годину з 1 м^3 колони синтезу, заповненої каталізатором, наприклад $6000 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{год}$.

Економічна ефективність — найважливіший показник, що свідчить про досконалість хіміко-технологічного процесу. Вона характеризується капітальними витратами, собівартістю продукції і продуктивністю праці.

§ 6. Продукт виробництва

Продукти виробництва бувають проміжними й готовими (цільовий продукт). Поряд із готовим продуктом часто утворюються відходи виробництва. *Ті відходи, які можуть бути сировиною для іншого виробництва, називають побічними продуктами, напівпродуктами, напівфабрикатами, а відходи, що далі не переробляються, — покидьками.* Різні види хімічних продуктів показано у таблиці 3.

Як видно з таблиці, поняття «хімічний продукт» значно ширше, ніж поняття «продукт хімічної промисловості», бо охоплює низку продуктів, що виробляються на заводах, які не належать до хімічної промисловості. Наприклад, виробництво чавуну, сталі, алюмінію ґрунтується на хімічних перетвореннях сировинних матеріалів у готовий продукт, але жодне з цих виробництв не належить до хімічної промисловості.

Хімічні продукти класифікують:

а) за галузями застосування — хімічні реактиви, мінеральні добрива, засоби захисту рослин, види рідкого палива, барвники, лікарські препарати, вибухові речовини, парфюмерні засоби, продукти, що використовуються в текстильній промисловості, медицині, виробництві полімерів та ін.;

Таблиця 3. Види хімічних продуктів

Виробництво	Вид продуктів			
	Цільові	Проміжні	Відходи виробництва	
			Побічні	Повидьки
Виробництво кисню (й азоту) з повітря	O ₂ , N ₂	—	CO ₂ , Ar, Kr, гелієво-неонова суміш	Волога
Виробництво сульфатної кислоти	H ₂ SO ₄	SO ₂ , SO ₃	Fe ₂ O ₃	—
Синтез аміаку	NH ₃	—	Водяна пара	—
Виробництво нітратної кислоти	HNO ₃	NO, NO ₂	—	N ₂
Виробництво чавуну	Чавун	CO, CO ₂ Fe ₃ O ₄ , FeO	Шлак, доменний газ, колошниковий пил	—
Електролітичне добування алюмінію	Al	—	—	CO, CO ₂
Виробництво сталі	Сталь	—	Шлак	—
Переробка нафти	Бензин, гас, лігроїн, газойль, мазут, мастила	Гази крекінгу	Водень, сажа, гудрон	—
Коксування кам'яного вугілля	Кокс	Коксовий газ, аміачна вода, кам'яновугільна смола	Ароматичні вуглеводні, феноли, цек	—
Добування ацетилену з метану	C ₂ H ₂	—	Водень, сажа	CO, CO ₂
Синтез етилового спирту	C ₂ H ₅ OH	—	Діетиловий етер	—

б) за снільністю сировинної бази — коксохімічні продукти, нафтохімічні тощо;

в) за хімічними властивостями — прості речовини, мінеральні кислоти, основи, солі, спирти, альдегіди, карбонові кислоти, етери, жири, вуглеводи, білки.

Якість хімічних продуктів визначається їх чистотою, вмістом основної речовини. *Продуктами вищого і першого ґатунку вважаються матеріали, які містять максимальну кількість основної речовини і мінімум домішок.*

Виробництво чистих і концентрованих продуктів необхідне не лише для якісної цільової продукції, що йде на споживання, а й для інтенсифікації тих процесів, в яких вони беруть участь як сировина або засоби виробництва. Хімічна продукція рідко буває безпосереднім продуктом споживання. Значною мірою вона використовується саме як сировина або засіб виробництва, через що дуже важливо підвищити вміст корисного компонента у ній. Особливо це необхідно для продуктів багатотоннажного виробництва з метою розвантаження транспорту. Наприклад, масова частка корисного компонента в мінеральних добривах становить від 20 до 50 %. Отже, при виробництві добрив понад 100 млн. тонн на рік транспорт перевозить на сотні кілометрів майже 60 млн. тонн баласту. Через це у виробництві мінеральних добрив і багатьох інших продуктів спостерігається тенденція до підвищення вмісту корисного компонента в продукті виробництва.

Якість кожного хімічного продукту, тобто його склад і властивості, мають задовольняти вимогам, викладеним у державних стандартах. При встановленні стандартів враховують вимоги споживача: на продукцію якогось виробництва може бути встановлено кілька стандартів. Вимоги до нових видів продукції, на які ще не встановлені стандарти, визначаються відомчими технічними умовами (ТУ).

Запитання і завдання для самоконтролю

1. Яке значення має хімічна промисловість для інших галузей промисловості, сільського господарства, охорони здоров'я, побуту?
2. Який зміст вкладається у поняття «хімізація народного господарства»? Розкрийте діалектичний характер хімізації.
3. Що таке хімічна технологія і чим вона відрізняється від механічної?
4. Розкрийте зв'язок хімічної технології з іншими науками.
5. Схарактеризуйте в загальних рисах, як виникла і розвивалась хімічна технологія.
6. За якими напрямками відбувається дальший розвиток хімічної технології?

РОЗДІЛ 2

СИРОВИНА І ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

7. Що розуміють під хіміко-технологічним процесом і на які стадії його можна поділити?

8. Яким вимогам має відповідати будь-який хіміко-технологічний процес?

9. Як ви розумієте вираз «оптимальні умови перебігу процесу»?

10. Як класифікують хіміко-технологічні процеси?

11. Що таке стехіометричний і практичний виходи продуктів?

12. Чому практичний вихід продукту менший за теоретичний (стехіометричний)?

13. Чому виробничники змушені відмовлятися від повного використання реагентів і часто не доводять реакцію до кінця?

14. Чому на виробництві не можна одержати стехіометричний вихід продукту?

15. Обчисліть, скільки аміаку витрачається на добування нітратної кислоти масою 6,3 т, якщо втрати виробництва становлять 5 %.

16. Обчисліть практичний вихід фтороводню, якщо відомо, що під час дії сульфатної кислоти на фторид кальцію масою 390 кг добуто фтороводень об'ємом 201,6 м³.

17. При прожарюванні з піском і вугіллям у спеціальних печах природного фосфориту масою 1033,3 кг, масова частка домішок в якому становить 40 %, добуто 111,6 кг фосфору. Обчисліть практичний вихід фосфору.

18. Проаналізуйте зміст поняття «собівартість продукції» і на цій підставі зробіть висновок про можливі способи зниження собівартості.

19. Що таке матеріальний баланс і як він складається?

20. Що ви розумієте під продуктивністю апарата?

21. Що таке економічна ефективність хіміко-технологічного процесу?

22. Як ви розумієте поняття «хімічна продукція» і «продукція хімічної промисловості»?

23. Які види хімічних продуктів ви знаєте?

24. Чим визначається якість продукту виробництва?

§ 7. Сировина хімічної промисловості

Сировина — це вихідні матеріали, які використовуються у виробництві промислових продуктів.

Види й запаси сировини. Сировина хімічної промисловості дуже різноманітна: природні матеріали, напівпродукти, відходи виробництва тощо. Спрощену класифікацію хімічної сировини показано на малюнку 1.

Сировину хімічної промисловості класифікують за походженням на мінеральну, рослинну й тваринну; за хімічним складом — на неорганічну й органічну; за агрегатним станом — на тверду, рідку й газоподібну.

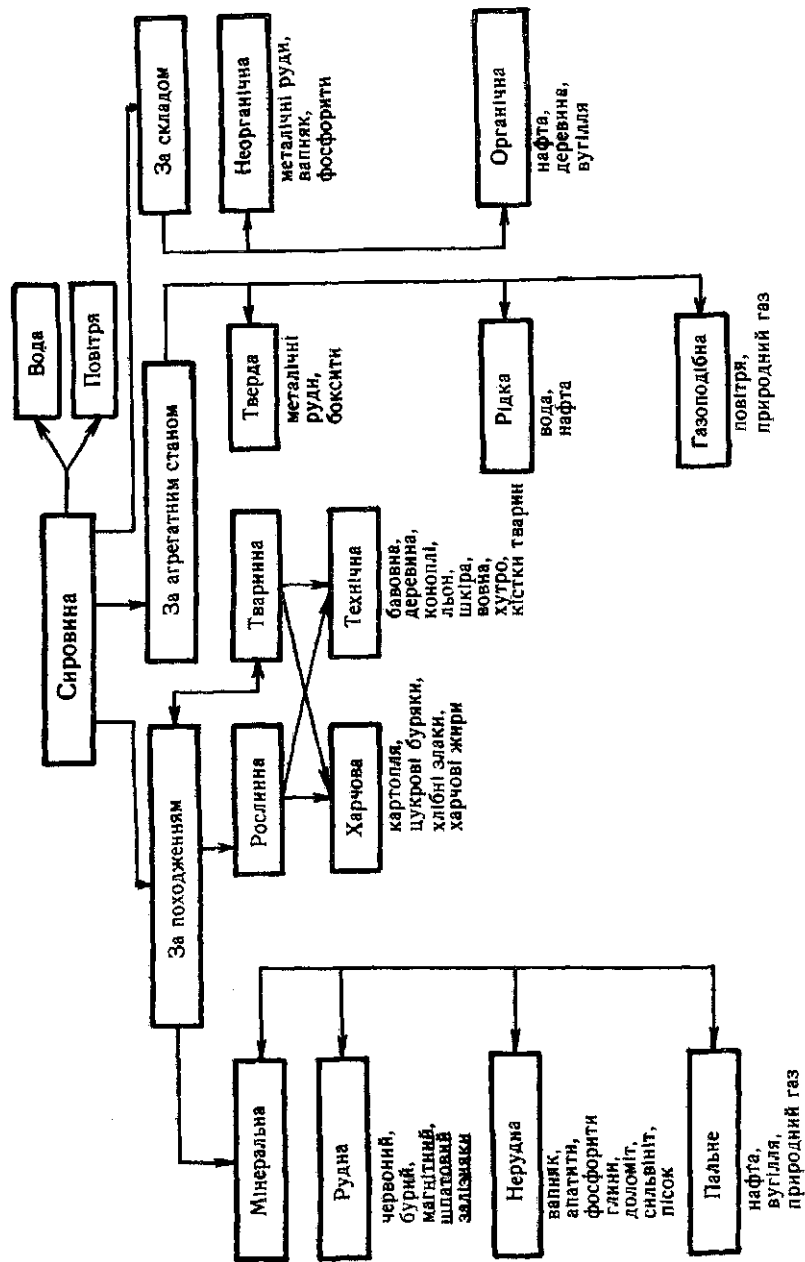
Мінеральна сировина поділяється на рудну, нерудну й органічні компоненти — пальне. Рудна мінеральна сировина складається з природних мінералів і використовується для добування металів. В основному це оксиди й сульфідні металів — Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cu_2S , CuS , ZnS та ін.

Нерудна мінеральна сировина має різноманітний хімічний склад. Вона використовується або безпосередньо (пісок, глина, азбест, слюда та ін.), або надходить на хімічну переробку (фосфорити, апатити, калійні солі та ін.) для добування сульфатів, фосфатів, карбонатів, хлоридів тощо.

Органічні мінеральні копалини (пальне) — це торф, буре та кам'яне вугілля, сланці, а також нафта і природний газ. Вони використовуються як джерела сировини або енергії.

У хімічній промисловості широко застосовуються доступні і дешеві джерела сировини — повітря і вода.

Рослинна й тваринна сировина за своїм призначенням поділяється на харчову (цукрові буряки, картопля, соняшник, молоко та ін.) і технічну (деревина, лікарські рослини, каучуконоси, водорості, коноплі, льон, бавовна, кістки тварин, хутро та ін.).



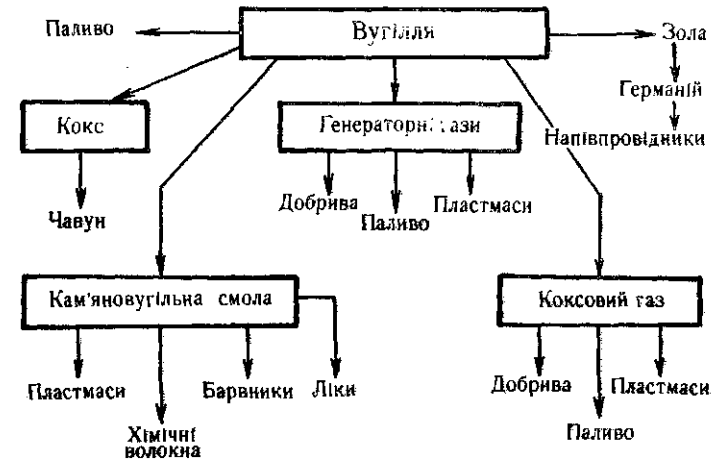
Мал. 1. Класифікація хімічної сировини.

За походженням сировину можна ще поділяти на природну (натуральну) і штучну (кокс, хімічні волокна, промислові гази). Крім того, сировина поділяється на первинну (мінеральна, рослинна, тваринна, горючі копалини, вода, повітря) і вторинну (промислові і споживацькі відходи). За запасами сировина поділяється на невідновну (руди, мінерали, горючі копалини) і відновну (вода, повітря, рослинна й тваринна сировина).

Протягом свого розвитку людство споживає нові й нові види сировини. Якщо в першій чверті нашого століття найважливішим видом сировини для технології неорганічних речовин була кухонна сіль, а для органічних — кам'яновугільна смола, то пізніше дедалі ширше почали застосовувати нафту, нафтопродукти, природні суцутні і промислові гази. А запаси сировини, особливо невідновної, обмежені.

Україна має значні запаси вугілля у Донбасі, залізної руди у Кривбасі, сірки в Західній Україні й взагалі мінеральних і нафтових родовищ у Прикарпатті. Вони інтенсивно використовуються, але всьому є межа. Тому вже сьогодні потрібно дбати про майбутнє, змінювати технічну політику в промисловості, енергетиці, на транспорті, вишукувати нові джерела сировини.

Комплексне використання сировини набуває особливого значення у розв'язанні сировинної проблеми. Ставиться завдання використовувати всі основні частини сировини для виробництва різних продуктів і матеріалів, щоб запобігти утворенню відходів. Прикладом комплексного використання сировини може бути переробка вугілля (мал. 2) або апатито-нефелінової породи.



Мал. 2. Схема комплексного використання вугілля.

Наведена схема показує, що з одного виду сировини можна добути велику кількість продуктів, а це сприяє здешевленню виробництва. Так, наприклад, виробництво добрив із природного газу дає можливість одночасно, без додаткових витрат сировини, добувати каучук, оцтову кислоту, пластмаси, хімічні волокна та інші продукти. Крім того, під час комплексної переробки сировини використовуються відходи виробництва, що завдають непоправної шкоди навколишній природі, здоров'ю людини. Отже, комплексне використання сировини має велике народногосподарське значення.

У процесі розв'язання сировинної проблеми ставляться й інші завдання: 1) використання дешевшої і доступнішої сировини; 2) застосування відходів як вторинних матеріальних ресурсів; 3) використання концентрованої сировини; 4) заміна харчової сировини нехарчовою; 5) пошуки нових способів використання відновлюваної сировини.

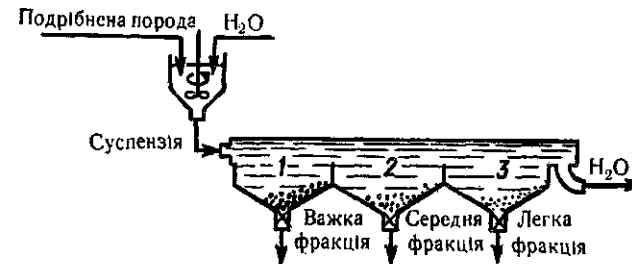
§ 8. Підготовка сировини до переробки

Природна сировина після видобування завжди містить якусь кількість води, непотрібних або малоцінних речовин — пусту породу, інколи й шкідливі для даного виробництва домішки. У твердій сировині, наприклад, це кремнезем, вапняк, глини, сульфідні залізо; в рідкій — тверді частинки, вода і розчинні в ній солі; в газоподібній — сірководень. У виробництві намагаються застосовувати концентровану сировину, вільну від пустої породи.

Збагачення сировини. Процес підготовки сировини, спрямований на підвищення в ній корисних компонентів, називається збагаченням. Сировину збагачують, як правило, там, де її видобувають, з метою зменшення транспортних витрат на перевезення до місця переробки.

Основні принципи збагачення сировини ґрунтуються на відмінності фізичних і хімічних властивостей її компонентів: густини, твердості, розчинності, температур плавлення і сублімації, електричної провідності, магнітної проникності, змочуваності окремими рідинами тощо.

Перед збагаченням гірську породу подрібнюють, якщо треба — зневоднюють. Подрібнена гірська порода поділяється на фракції. Продукт, збагачений одним із корисних компонентів сировини, називають концентратом. Фракції, що містять пусту породу, називають хвостами. Збагачення сировини поділяють на механічне, хімічне й термічне. Звичайно використовують такі способи збагачення:

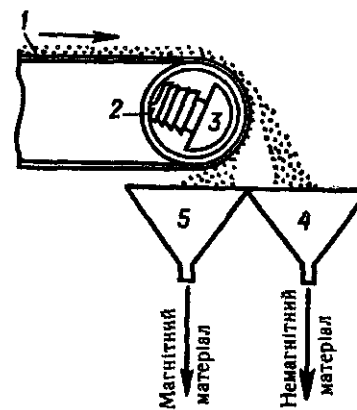


Мал. 3. Принципова схема мокрого гравітаційного збагачення: 1—3 — осаджувальні камери.

1. Просіювання через сито у спеціальних грохотах, оснащених механізмами для трясіння, вібрації, коливання.

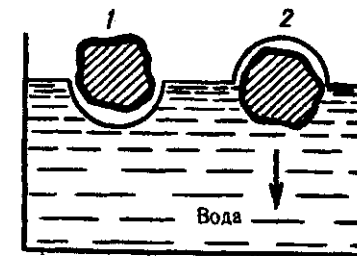
2. Гравітаційне збагачення ґрунтується на здатності частинок падати в потоці рідини або газу з різною швидкістю залежно від їх густини і розмірів (мал. 3).

3. Електромагнітне й електростатичне збагачення (сепарація) застосовуються для розділення магніточутливих частин сировини від немагнітних (мал. 4) або електропровідних від діелектриків. Наприклад, сірчаний і мідний колчедан, свинцевий блиск, золото, срібло (мають високу електричну провідність) можна відокремити від вапняку, гіпсу, піску (струм не проводять).



Мал. 4. Схема електромагнітного сепаратора:

1 — стрічна транспортера; 2 — барабан; 3 — електромагніт; 4, 5 — бункери.



Мал. 5. Принцип розділення частинок гідрофобного і гідрофільного матеріалів:

1 — гідрофобний мінерал (що не змочується); 2 — гідрофільний мінерал (змочується).

4. Флотація — широко розповсюджений спосіб збагачення, що ґрунтується на різній змочуваності водою (іншою рідиною) зерен окремих мінералів (мал. 5). Частинки незмочуваного (гідрофобного) мінералу 1 ніби утискаються в рідину. Але вони не можуть подолати сили поверхневого натягу рідини, через що залишаються на її поверхні, а частинки мінералу 2, що змочуються (гідрофільного), обволікаються плівкою рідини і, подолавши сили поверхневого натягу, опускаються на дно апарата. Щоб прискорити флотацію, додають флотаційні реагенти — хімічні сполуки, які вибірково посилюють або послаблюють змочуваність окремих компонентів породи.

5. Термічне збагачення ґрунтується на відмінності у плавкості компонентів твердої сировини. Так, нагріванням сіркової породи відокремлюють легкоплавку рідку сірку від пустої породи, яка складається з більш тугоплавких вапняків, гіпсу тощо.

6. Рідку сировину, наприклад розчин різних речовин, концентрують різними способами — випарюванням розчинника, донасиченням розчину корисними компонентами, виморожуванням, осадженням домішок та ін.

7. Газові суміші розділяють конденсацією, ректифікацією, абсорбцією і адсорбцією, розчиненням. Наприклад, з коксового газу відокремлюють водень за допомогою переведення в рідкий стан усіх інших компонентів.

§ 9. Вода в хімічній промисловості

Воду в хімічній промисловості застосовують досить часто. У багатьох виробництвах вона використовується: 1) як сировина і реагент (добування сульфатної і нітратної кислот, азоту, водню, соди Na_2CO_3); 2) для нагрівання або охолодження речовин, що беруть участь в реакції — холодоагент і теплоносій; 3) як розчинник твердих, рідких і газоподібних речовин; 4) для добування водних сумішей, пульпи (при гравітаційному й флотаційному збагаченні); 5) для очищення твердих і газоподібних матеріалів від забруднень.

Основним джерелом, що задовольняє технічні і побутові потреби у воді, є природні води — атмосферні води опадів (поверхневі), води річок, озер, морів (підземні), води колодезні (джерельні, артезіанські, мінеральні).

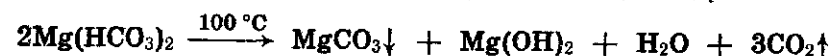
Природні води містять завислі частинки органічного і неорганічного походження, розчинені гази й солі. У них присутні різні бактерії, мікроорганізми, що шкідливо впливає на окремі реакції, може викликати корозію апаратури, сприяти утворенню

накипу, засміченню трубопроводів і апаратів, погіршенню процесів флотації тощо. Ось чому до води, що використовується у промисловості і побуті, ставляться певні вимоги щодо вмісту механічних домішок, розчинених солей, газів.

Характеристика води. Якість води визначається її фізичними й хімічними характеристиками.

Прозорість, колір, запах, температура, загальний солевміст, твердість, окиснюваність і реакція води показують наявність або відсутність тих чи інших домішок у воді.

Загальний солевміст характеризує присутність у воді мінеральних і органічних домішок. Для більшості виробництв основним показником є твердість води. Вона зумовлюється наявністю у воді розчинних солей кальцію і магнію. Розрізняють *тимчасову, постійну й загальну твердість*. Тимчасову твердість викликають гідрокарбонати кальцію і магнію, які при кип'ятінні води переходять у нерозчинні карбонати, що випадають з розчину у вигляді щільного осаду (накипу):



Постійна твердість зумовлена наявністю у воді інших солей кальцію і магнію (хлоридів, сульфатів, нітратів тощо), які кип'ятінням з води не видаляються. Сума тимчасової і постійної твердості називається *загальною твердістю води*. Вона вимірюється у мілімолях на літр або кілограм.

За твердістю природні води поділяються на *м'які* (загальна твердість менша 2 ммоль/л), *середньої твердості* (2—10 ммоль/л) і *дуже тверді* (більше 10 ммоль/л).

Твердість води створює великі труднощі в роботі: на внутрішній поверхні труб і парових котлів утворюється накип, який погіршує теплопередачу й тим самим спричиняє перегрівання та завчасне їх спрацювання, призводить до перевитрати палива. Тому солі, що викликають твердість води, мають бути видалені.

Окиснюваність води зумовлюється наявністю в ній органічних домішок. Від їх вмісту залежить придатність води для пиття, можливість тривалого зберігання і використання для технічних потреб.

Реакція води — це ступінь її кислотності або лужності, що характеризується величиною рН — водневим показником. У чистій воді, як і в будь-яких інших нейтральних розчинах, $\text{pH} \approx 7$. При додаванні кислоти рН стає менше 7, при додаванні

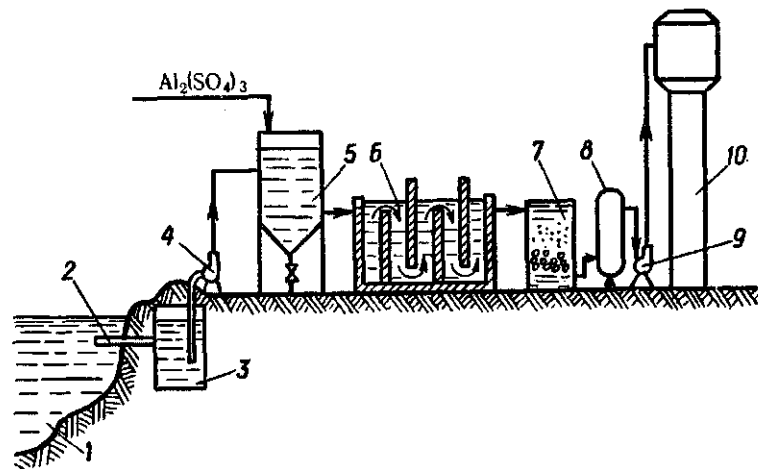
лугу — більше 7. Реакція природних вод близька до нейтральної. Вода, що використовується в промисловості, при $\text{pH} = 6,5-7,5$ вважається нейтральною, при $\text{pH} = 6,5$ — кислою, при $\text{pH} = 7,5$ — лужною.

Вода для промислових потреб має бути вільною і від газів (O_2 й CO_2), які викликають корозію труб, апаратів, будь-якої металевої поверхні. Тому природну воду без попереднього очищення, як правило, не використовують.

§ 10. Водопідготовка

Водопідготовка питної води. До питної води ставлять особливі вимоги щодо каламутності, смаку, запаху, хімічної та бактеріальної забрудненості. Вода річок і озер таким вимогам не відповідає, тому її перед подачею у водопровідну мережу попередньо очищають на водоочисних станціях. Підготовка питної води — це безперервний процес, що складається з чотирьох стадій: відстоювання, коагуляції, фільтрації і знезаражування. Принципова схема водопідготовки наведена на малюнку 6.

Воду беруть безпосередньо з водойми 1. У грубий відстійник 3 (проміжний колодезь) вода надходить самопливом. Тут завдяки невеликій швидкості вона звільняється від грубодисперсних частинок завдяки відстоюванню. Водозабірний пристрій

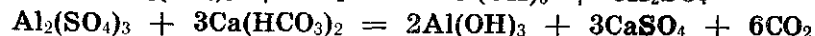
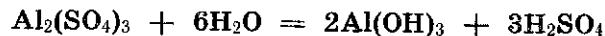


Мал. 6. Схема водопідготовки питної води:

1 — вододжерело; 2 — водозабір; 3 — грубий відстійник; 4 — насос першого підйому; 5 — змішувач-коагулятор; 6 — відстійник; 7 — фільтр; 8 — хлоратор; 9 — насос другого підйому; 10 — водонапірна башта.

2 обладнаний захисною сіткою, що запобігає попаданню в систему великих предметів, в тому числі й риби. За допомогою насоса 4 далі вода надходить у змішувач-коагулятор 5, куди одночасно подається розчин електроліту $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 або інших сполук-коагулянтів.

Коагуляція — високоефективний процес розділення гетерогенних систем. Суть процесу коагуляції у спрощеному вигляді полягає в тому, що електроліт, наприклад $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, у дуже розведених розчинах гідролізується з утворенням позитивно заряджених частинок, які адсорбуються на поверхні негативно заряджених колоїдних частинок і нейтралізують їх заряди. Це спричиняє злипання частинок, вони укрупнюються й осаджуються. Чим вищий заряд йона коагулянта (Al^{3+} , Fe^{3+}), тим менше електроліту витрачається на коагуляцію. Одночасно $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ істотно знижує тимчасову твердість за рахунок переведення її у постійну:



Пластівці твердих частинок, що утворилися у процесі коагуляції, злипаються з легкою зависсю, адсорбуються на поверхні забарвлених речовин і тим самим освітлюють воду.

З коагулятора вода надходить у відстійник 6, де завершується коагуляція і випадають в осад великі частинки. Система перегородок збільшує час перебування води у відстійнику і сприяє її освітленню. Але повне освітлення досягається лише після фільтрації води через піщаний фільтр 7. Освітлена вода з фільтра спрямовується у хлоратор 8 для видалення з неї мікроорганізмів і бактерій, після чого вона надходить у водонапірну башту або пневматичну установку, звідти — у водопровідну мережу.

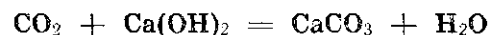
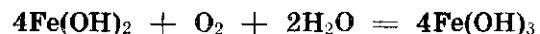
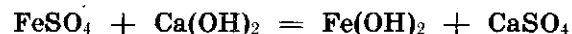
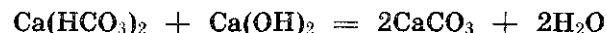
Одним з перспективних методів поліпшення якості питної води є обробка її озonom. Озонувальні установки споруджені в Донбасі — в Горлівці і Часовому Ярі (1961 р.) та в Києві (1974 р.). Останнім часом питну воду знезаражують також фтором, ультрафіолетовими променями, ультразвуковими коливаннями, йонами аргентуму.

Водопідготовка промислових вод. Основні види водопідготовки промислових вод: коагуляція, відокремлення змулених домішок відстоюванням і фільтруванням, пом'якшення, знесолення, дистиляція, деаерація.

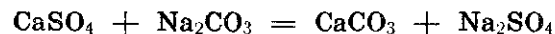
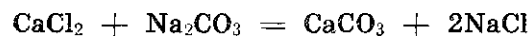
Процеси коагуляції, відстоювання і фільтрації аналогічні тим, що використовуються для водопідготовки питної води. Відмінність полягає у тому, що на промислових підприємствах застосовують фільтри, в яких необхідний напір води створюється насосами.

Пом'якшення води полягає в частковому або повному видаленні з неї йонів Ca^{2+} й Mg^{2+} . Якщо з води видаляють усі солі, процес називають знесолюванням. Застосовуються різні способи пом'якшення води — вапняковий, содовий, натронний, фосфатний.

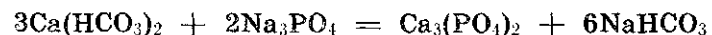
Вапняковий спосіб. Обробляючи воду гашеним вапном, усувають тимчасову твердість, одночасно видаляють йони феруму і зв'язують оксид карбону (IV):



Содовий і натронний спосіб. При дії на воду кальцинованою содою або їдким натром (каустичною содою) досягають усунення як тимчасової, так і постійної твердості:



Фосфатний спосіб. Обробкою води фосфатом натрію переводять солі кальцію і магнію з розчину у нерозчинний осад фосфатів кальцію й магнію (усувається тимчасова і постійна твердість):



Ефективність пом'якшення води зростає від вапнякового до фосфатного способів при одночасному істотному збільшенні вартості процесу. Тому на практиці застосовують комбіновані способи, в яких основна частина йонів, які викликають твердість, зв'язується дешевими реагентами — вапном, содою, а подальше пом'якшення, якщо потрібно, здійснюють фосфатом натрію.

Останнім часом завдяки простоті, високій ефективності та економічності широко застосовують фізико-хімічний спосіб водопідготовки — й о н о о б м і н н и й. Він ґрунтується на здатності деяких важкорозчинних синтетичних матеріалів — йоні-

тів — обмінювати свої йони на йони солей, розчинних у воді, і вода очищається від цих йонів.

Дегазація (деаерація) води полягає у видаленні з неї шкідливих газів: сірководню, оксиду сульфуру (IV), оксиду карбону (IV), кисню та ін., які спричиняють корозію апаратури і трубопроводів. З цією метою воду нагрівають до кипіння, що викликає сильне зменшення розчинності газів і видалення їх, або додають до води реагенти, які зв'язують розчинені в ній гази.

Дистиляція води забезпечує повне знесолювання, дегазацію й знезаражування води. Дистильовану воду використовують у виробництві особливо чистих реактивів, лабораторній практиці, фармакології, для заряджування акумуляторів.

Загальносвітове споживання води на промислові і побутові потреби становить майже 9 % сумарного стоку річок, або 600—700 км³ на рік. З цього об'єму безповоротно втрачається близько 150 км³, а майже 500 км³ стічних вод на рік скидається в річки, озера, моря. До кінця століття прогнозується десятикратне збільшення викиду стічних вод. Людство стоїть перед значним вичерпанням ресурсів прісної води. Постало завдання — раціонально витратити водні ресурси. У хімічній промисловості воно розв'язується за такими напрямками: 1) широке застосування оборотного водопостачання (безстічна схема та очищення стічних вод і їх повторне використання); 2) заміна водяного охолодження повітряним.

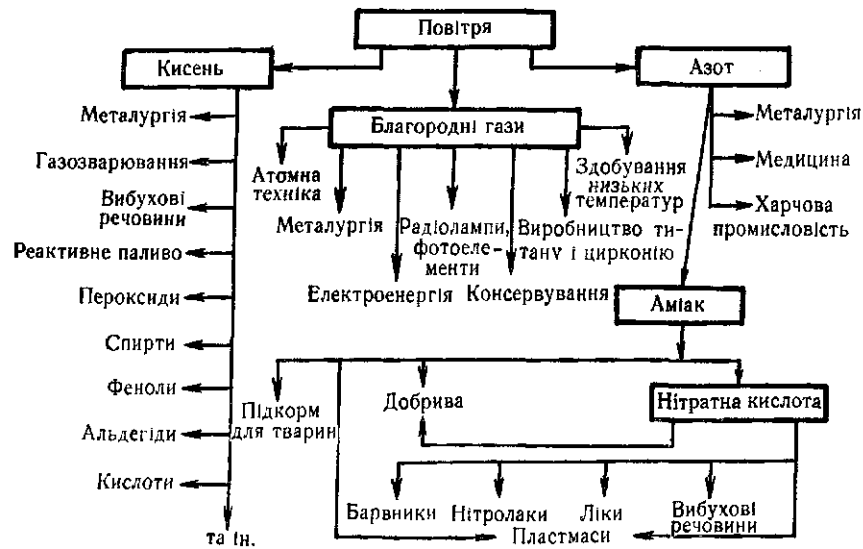
§ 11. Повітря в хімічній промисловості

Повітря використовують як сировину і як реагент в технологічних процесах, а також для енергетичних цілей. Його широке використання зумовлено хімічним складом. Сухе чисте повітря містить (об'ємна частка у відсотках): N_2 — 78, O_2 — 21, Ar — 0,93, $\text{CO}_2 \approx 0,03$, незначні кількості He , Ne , Kr , Xe , H_2 , CH_4 , O_3 , NO .

Як сировина повітря використовується для добування азоту, кисню та інертних газів.

Пригадайте, яке застосування знаходять ці продукти в промисловості.

Як реагент використовується кисень повітря. Він є окисником при випалюванні сульфідних руд у виробництві кольорових металів, сірчаного колчедану у виробництві сульфатної кислоти, при неповному окисненні вуглеводнів у виробництві спиртів, альдегідів, кислот та ін.



Мал. 7. Схема використання повітря.

Енергетичне використання повітря пов'язане передусім з використанням кисню як окисника для добування теплової енергії при спалюванні різних палив. Повітря є холодо- й теплоносієм у теплообмінних процесах. У пневматичних змішувачах стиснене повітря використовують для перемішування рідин та суспензій, у форсунках — для розпилення рідин у реакторах і топках. Використання в народному господарстві всіх складових частин повітря показано на малюнку 7.

§ 12. Енергетика хімічної промисловості

Хімічні виробництва споживають значну кількість енергії, яка витрачається як на проведення хімічних реакцій, так і на транспортування матеріалів та готової продукції, подрібнення речовин, фільтрацію, охолодження, стиснення газів, контрольно-вимірвальне обслуговування тощо. Тому хімічна промисловість порівняно з іншими галузями є однією з найенергоємніших. Наприклад, для добування 1 т карбиду кальцію або хлору потрібно не менше 3500 кВт електроенергії. Витрати на енергію становлять приблизно половину собівартості цих продуктів. На виробництво 1 т нітратних добрив потрібно 14 000 кВт, фосфору — 17 000 кВт. Отже, енергетика для хімії має велике значення.

Джерела та форми енергії. У виробництві хімічних продуктів як джерела енергії використовують вугілля, нафту, горючі сланці, природні гази, енергію гідро- та атомних електростанцій. Найбільш вживаними формами енергії є електромагнітна, внутрішня та їх різні види — електрична, енергія випромінювання, хімічна, ядерна тощо (поділ умовний).

Електрична енергія (один з видів електромагнітної форми енергії) використовується для проведення електролізу розчинів і розплавів, нагрівання, електромагнітного збагачення руд, осадження пилу й туману в електрофільтрах, електрокрекінгу вуглеводнів, тобто для різних електрохімічних, електро-термічних, електромагнітних процесів тощо. Багато електроенергії витрачається на подрібнення речовин, перемішування, центрифугування, транспортування, роботу вентиляторів, компресорів. Електричну енергію виробляють головним чином теплові електростанції (ТЕС), гідроелектростанції (ГЕС) й атомні електростанції (АЕС).

Енергія випромінювання (ультрафіолетове, інфрачервоне, лазерне випромінювання) також належить до електромагнітної форми енергії. Вона використовується для синтезу хлороводню, галогенування органічних сполук, ізомеризації, знезаражування води, для направленої зміни властивостей полімерних плівок і волокон тощо. Фотоелектричні пристрої, що перетворюють енергію видимого світла в електричну, застосовуються для автоматичного контролю й керування технологічними процесами. Розробляються фотохімічні способи використання енергії Сонця, наприклад фотохімічний розклад води.

Зовсім новим способом впливу на речовину є лазерне випромінювання. Його застосовують для ініціювання високотемпературних і плазмохімічних процесів, випаровування та розкладання нелетких речовин. Вплив його може бути фотохімічним і чисто термічним. За допомогою енергії лазерного випромінювання здійснено синтез сполук з графіту та багато інших процесів.

Внутрішня енергія. Кожна речовина має певний запас енергії, що складається з енергії хаотичного (теплового) руху всіх її мікрочастинок (молекул, атомів, йонів, ядер, електронів, протонів, нейтронів та ін.), з енергії взаємодії цих частинок тощо. Сума всіх видів енергії, які включає речовина, називається внутрішньою енергією. Її величина залежить від природи речовини, хімічного складу і внутрішнього стану. Абсолютну величину внутрішньої енергії розрахувати не можна.

Для хіміко-технологічних процесів у цьому немає й потреби, бо для їх перебігу має значення тільки зміна внутрішньої енергії. Вона може мати додатне і від'ємне значення. У першому

випадку це відповідає збільшенню внутрішньої енергії, у другому — зменшенню. Зовнішнім проявом такої зміни є тепловий ефект реакції як різниця внутрішньої енергії продуктів реакції і вихідних речовин (при однаковій їх температурі і постійному тиску). Адже хімічні процеси завжди супроводжуються виділенням чи вбиранням теплоти (реакції екзо- й ендотермічні).

Хімічна енергія як один із видів внутрішньої енергії являє собою енергію хімічних зв'язків, яка вивільнюється під час перетворень речовин (біохімічні й екзотермічні процеси). Вона використовується при виплавлянні металів, випалюванні колчедану, карбонатної і силікатної сировини, для нагрівання, сушіння, випарювання, спікання тощо. Джерелом енергії найчастіше є толкові гази, що утворюються при спалюванні твердого, рідкого або газоподібного палива. Однією з форм виявлення хімічної енергії є перетворення її на електричну. *Установки, в яких енергія хімічних реакцій безпосередньо перетворюється на електричну, називаються хімічними джерелами струму (гальванічні елементи, акумулятори, паливні елементи).*

Ядерна енергія — це внутрішня енергія атомних ядер, зв'язана з рухом і взаємодією частинок, що утворюють ядро (нуклонів). Вона використовується для проведення реакцій під впливом радіоактивного опромінення. Наприклад, опромінення речовин гамма-променями, потоком нейтронів використовується для синтезу високомолекулярних сполук (зшивання макромолекул), здійснення процесів полімеризації, добування фенолу, аніліну, аміаку та інших продуктів за допомогою так званих радіаційно-хімічних процесів. Проте ядерна енергія використовується головним чином для добування електроенергії.

У технологічних процесах широко застосовуються вторинні енергетичні ресурси. Це енергетичні відходи або продукти виробництва, які мають високу температуру і використовуються для потреб підприємств, щоб скоротити витрати енергії.

Раціональне використання енергії. Хімічна промисловість споживає великі кількості енергії, тому найважливішою проблемою є економне її витрачання. *Критерієм раціонального використання енергії є коефіцієнт її використання — відношення кількості енергії, яку теоретично треба витратити на добування одиниці продукту, до кількості практично витраченої енергії.*

На хімічних підприємствах з усіх форм енергії найбільше споживається внутрішня. Ступінь її використання характеризується *тепловим коефіцієнтом корисної дії, який дорівнює відношенню кількості теплоти, що йде на здійснення основних хімічних реакцій, до загальної кількості витраченої теплоти.*

На багатьох підприємствах цей коефіцієнт невисокий. Так, у процесі випалювання вапняку при 900 °С:



коефіцієнт використання внутрішньої енергії становить близько 65 %, бо при цьому 25 % теплоти втрачається з продуктами, що виходять з печі, а 10 % потрапляє у навколишнє середовище. Ось чому перед хімічними підприємствами постає завдання про використання енергії речовин, що виходять з реакційних апаратів, енергії стиснених газів і рідин (регенерація енергії). Для цього використовують різні теплообмінні апарати і котли-утилізатори.

Підвищення коефіцієнта використання енергії досягають різними способами: створенням реакційних апаратів великої одиничної потужності, використанням високих концентрацій вихідних компонентів, зниженням теплових втрат у навколишнє середовище за допомогою вдосконалення теплоізоляції і конструкції апаратури, утилізацією вторинних енергетичних ресурсів, добуванням водяної пари, яка спрямовується на вироблення електроенергії або на технологічні потреби (енерго-технологічні процеси).

Заняття і завдання для самоконтролю

25. Який зміст вкладається у поняття «сировина»?
26. На які групи поділяється сировина для хімічної промисловості?
27. Назвіть основні центри хімічної сировини в Україні і напрями її економного використання.
28. У чому суть комплексного використання сировини? Яке значення має цей принцип у розв'язанні сировинної проблеми й охорони навколишнього середовища?
29. Як здійснюється підготовка сировини до переробки? Чому сировину необхідно збагачувати?
30. На якому фізичному явищі ґрунтується спосіб збагачення сировини флотоцією? В чому він полягає?
31. Яке застосування в хімічній промисловості знаходить вода?
32. Схарактеризуйте твердість води як показник її якості.
33. Як можна зменшити твердість води?
34. Як здійснюється очищення питної води?
35. Які способи підготовки промислових вод ви знаєте? В чому полягає їх хімічна суть? Відповідь ілюструйте рівняннями хімічних реакцій.
36. Що являє собою повітря і як воно використовується в хімічній промисловості?
37. Які форми енергії використовують в хімічній промисловості?
38. Що є критерієм раціонального використання енергії на виробництві?
39. Які заходи сприяють економному витрачання енергії у виробництві хімічних продуктів?

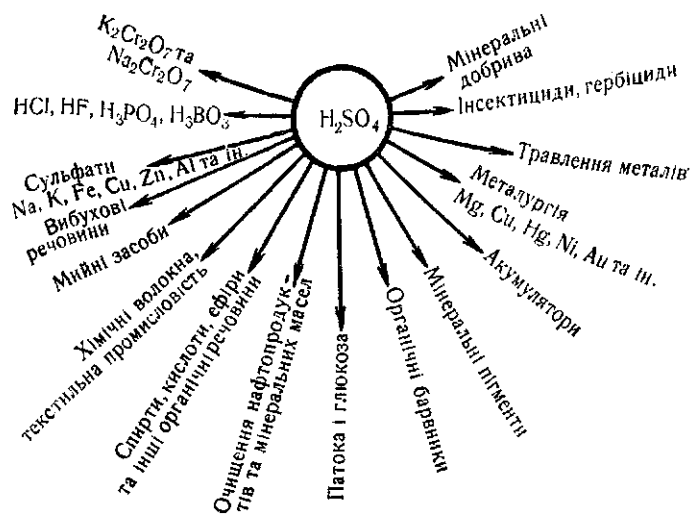
РОЗДІЛ 3

ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Сульфатна кислота — один із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Завдяки своїм властивостям вона використовується майже в усіх хімічних (і нехімічних!) галузях народного господарства, через що її називають «хлібом хімії».

Пригадайте властивості сульфатної кислоти та її застосування, розглянувши малюнок 8.

Велика потреба в сульфатній кислоті зумовила масштаби її виробництва. Щороку в світі її добувають близько 150 млн. тонн.



Мал. 8. Галузі застосування сульфатної кислоти.

§ 13. Сировина сульфатнокислотного виробництва

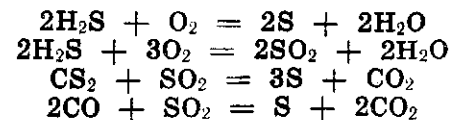
Своєрідністю виробництва хімічних продуктів є те, що їх можна добувати з різних видів сировини. Так, для виробництва сульфатної кислоти як сировину використовують сірчаний колчедан, сірку, відхідні гази, що містять оксид сульфару (IV), та сірководень.

Сірчаний колчедан. Використовують природний колчедан, що містить мінерал пірит FeS_2 . Масова частка Сульфуру в ньому коливається від 35 до 50 %, а Феруму — від 30 до 43 %. Решту становлять домішки — сполуки Купруму, Цинку, Плюмбуму, Арсену, Селену та ін. Видобутий на рудниках колчедан у вигляді шматків різного розміру поставляють на хімічні заводи.

Частіше використовують колчедан, добутий у вигляді відходів при збагаченні руд кольорових металів, особливо таких, як мідний колчедан $CuFeS_2$ і мідний блиск Cu_2S . На збагачувальних фабриках утворюється мідний концентрат і відхід виробництва — флотаційний колчедан, який у вигляді порошку надходить на сульфатнокислотні заводи. Масова частка Сульфуру в ньому становить від 35 до 40 %, а після повторної флотації — від 45 до 50 % (пригадайте, у чому полягає суть процесу флотації).

Сірка є найкращою сировиною у даному разі. Її видобувають із самородних руд, як побічний продукт у виробництві міді, при очищенні газів від сполук Сульфуру та ін. Як сировина сірка цінна тим, що вона легко згоряє у потоці повітря без утворення відходів або побічних продуктів. Проте сірка набагато дорожча за колчедан і до того ж являє собою цінну хімічну сировину для інших виробництв.

Відхідні гази утворюються при випалюванні руд кольорових металів і містять оксид сульфуру (IV). Масова частка SO_2 в них становить 3—16 %, а якщо застосовують кисневу плавку мідних і мідно-цинкових концентратів, то масова частка SO_2 у відхідних газах підвищується до 70—90 %. Такі гази забруднюють атмосферне повітря, згубно впливають на рослинність і завдають шкоди здоров'ю людини. Ось чому гази, що виходять з печей кольорової металургії, намагаються переробляти. Передусім з них добувають сірку:



Використання відхідних газів кольорової металургії має велике народногосподарське значення, бо дає можливість одночасно розв'язувати два завдання: 1) добувати сульфатну кислоту

без витрат колчедану або сірки; 2) захищати навколишнє середовище від забруднення.

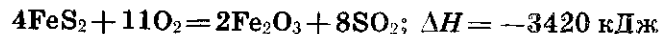
Сірководень. При переробці нафтопродуктів, коксуванні вугілля, добуванні генераторного газу, очищенні природних та інших промислових газів як побічний продукт утворюється сірководень. Його вловлюють, концентрують, потім спалюють і добувають оксид сульфуру (IV), який далі переробляють на сульфатну кислоту.

Перспективною сировиною для сульфатнокислотної промисловості є сульфати кальцію, в тому числі гіпс — відхід виробництва фосфатної кислоти. У цьому випадку відходи одного виробництва стають сировиною для іншого, тобто здійснюється принцип комплексного використання сировини: сульфатнокислотне виробництво комбінується з виробництвами кольорових металів, нафтопродуктів, мінеральних добрив та ін. Наприклад, на металургійному заводі будують сульфатнокислотний цех, і завод перетворюється на хіміко-металургійний комбінат.

Отже, сировиною для сульфатнокислотної промисловості можуть бути як природні матеріали, так і відходи виробництва, причому частка відходів у сировині дедалі зростає, що значно знижує собівартість сульфатної кислоти й капітальні витрати. Таким чином, вибираючи сировину для виробництва сульфатної кислоти, керуються економічними і санітарно-гігієнічними міркуваннями, тобто дбають про економічність використання сировини та про зменшення викидання в атмосферу речовин, що згубно впливають на людину, тварин, рослини, будівлі тощо.

§ 14. Випалювання сірчаного колчедану

Сірчаний колчедан випалюють для добування оксиду сульфуру (IV). Відбувається окиснювальне випалювання¹ — нагрівання колчедану до високої температури з метою видалення домішок. Цей процес складається з кількох реакцій. Сумарно його можна виразити таким рівнянням:



До яких реакцій належить випалювання колчедану: оборотних чи необоротних, екзотермічних чи ендотермічних, каталітичних чи некаталітичних, гомогенних чи гетерогенних?

¹ Залежно від середовища, в якому відбувається випалювання, розрізняють окиснювальне (у повітрі або кисні), відновне (у середовищі H_2 , CH_4 , CO) і хлоруюче (з Cl_2) випалювання.

Випалювання колчедану відбувається інтенсивно при високих температурах, бо при цьому збільшується швидкість реакції. Проте надто підвищувати температуру не можна. Адже при окисненні піриту FeS_2 , що входить до складу колчедану, киснем повітря виділяється велика кількість теплоти, і температура в колчеданній печі підвищується до $850\text{--}1000^\circ\text{C}$. А це призводить до спікання сировинного матеріалу у великі агломерати, і реакційна поверхня його різко зменшується. Тому випалювання колчедану проводять при температурі $750\text{--}800^\circ\text{C}$.

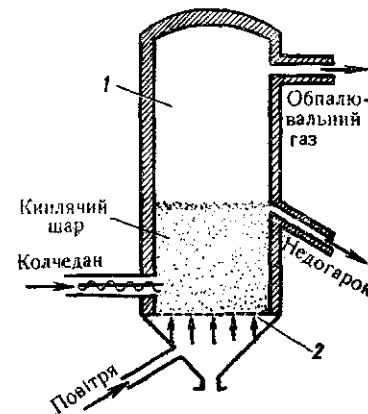
Як же збільшити швидкість процесу?

Випалювання колчедану — це гетерогенний процес, тому для його інтенсифікації необхідно мати якомога більшу поверхню дотику між частинками колчедану й повітря. Цього можна досягти подрібненням колчедану і перемішуванням його в потоці повітря у процесі випалювання.

Для інтенсифікації процесу підвищують також концентрацію реагуючих речовин — вміст піриту в колчедані і кисню в зоні випалювання. Для підвищення концентрації піриту використовують флотаційне збагачення сировини, а для підвищення концентрації кисню — надлишок повітря проти стехіометричного у два рази або кисневе дуття.

Випалюють колчедан у печак різної конструкції: механічних, поличних, пилловодного випалювання тощо. Більшого розповсюдження набули печі випалювання в киплячому шарі колчедану (мал. 9).

Випалювальна піч являє собою циліндрично-конічну порожнисту камеру 1, в нижній частині якої укріплена газорозподільна решітка 2. На цю решітку безперервно подається колчедан. Під решітку вдувається повітря з такою швидкістю, щоб забезпечити перехід частинок колчедану у завислий стан, але не допустити винесення їх із печі. Частинки перебувають у безперервному пульсаційному русі і весь час омиваються потоком повітря, що забезпечує добрі умови для вигорання сірки з піриту. Завислий шар на вигляд нагадує киплячу рідину (звідси назва — піч киплячого шару), його височина визначається патрубком, через який недогарок вільно впливає з печі (внаслідок високої рухливості твердого завислого матеріалу) у збірник.



Мал. 9. Піч для випалювання колчедану в киплячому шарі: 1 — камера; 2 — решітка.

Недогарок — червоно-коричневий побічний продукт, який в основному складається з оксиду феруму (III). Масова частка Феруму в ньому сягає до 50 %. На 1 т сульфатної кислоти утворюється майже 0,6 т недогарка. Отже, маса недогарка становить мільйони тонн на рік, і він може бути використаний для виробництва чавуну. Проте недогарок, що видаляється з печей випалювання, непридатний безпосередньо для доменного процесу — він дуже дрібний, і вміст у ньому сірки і кольорових металів перевищує припустимі для доменного процесу норми. Ось чому перед тим як передати недогарок на доменне плавлення, його піддають попередній обробці. Крім того, недогарок може бути використаний у виробництві цементу, для добування мінеральних фарб (сурику, мумії, вохри) та ін. Отже, необхідність комплексного використання сировини висуває нові вимоги до печей випалювання: потрібні такі печі, в яких утворюваний недогарок був би придатним для дальшої переробки і процес випалювання проводився б інтенсивно.

З верхньої частини колчеданної печі виходить випалювальний, або пічний, газ. Він містить за об'ємом близько 14 % SO_2 , 10—11 % кисню, решта — азот, який потрапив у піч з повітрям, і частково пиловидний колчеданний недогарок.

Теплота реакції випалювання колчедану використовується для добування водяної пари. З цією метою в зоні випалювання розміщують теплообмінник, в який подають воду і відбирають з нього водяну пару. На 1 т колчедану добувають майже 1,3 т водяної пари. Таке просте використання теплоти можливе завдяки високій теплопровідності киплячого шару.

Інтенсивність роботи печей киплячого шару більш як у 10 раз вища, ніж інших печей, і становить в середньому 1800 кг/м^3 на добу. Вона досягається: а) безперервністю виробничого процесу; б) оптимальною температурою в печі; в) збільшенням поверхні стикання реагуючих речовин; г) заміною повітряного дуття кисневим; д) корисним застосуванням надлишкової теплоти реакції.

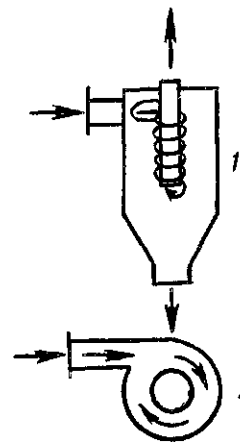
Процес випалювання колчедану повністю механізований і автоматизований. Сучасні печі обладнані численними контрольно-вимірвальними приладами, за показаннями яких невпинно стежить апаратник випалювання. Він у будь-який момент має потрібну інформацію про хід процесу. До обов'язків апаратника входить не тільки контроль за процесом випалювання колчедану, а й постійне підтримання оптимального режиму. За допомогою автоматичних пристроїв він може знизити чи підвищити температуру в зоні реакції, збільшити або зменшити подавання повітря тощо.

§ 15. Очищення випального газу

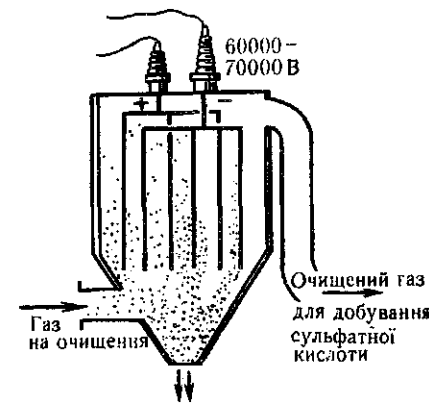
Газ, що виходить з колчеданової печі, виносить дрібні частинки недогарка. А каталізатор, який у наступній стадії прискорює процес, дуже чутливий до будь-яких домішок, особливо таких, як оксид арсену (III) As_2O_3 , оксид селену (IV) SeO_2 , що містяться в недогарку, водяна пара тощо. Він втрачає свою активність і не може прискорювати хімічну реакцію. Відбувається «отруєння» каталізатора, і його треба замінити свіжим. За умови максимального очищення випального газу каталізатор може працювати тривалий час. Отже, щоб не отруювати каталізатор, а також не засмічувати апаратуру і не забруднювати кислоту, що утворюється, пічний газ ретельно очищають від пилу. З цією метою його спочатку подають в циклони (мал. 10).

Циклон-апарат складається з двох циліндрів, вставлених один в один. Нижня частина зовнішнього циліндра утворює конічний бункер, куди збирається пил і звідки він вивантажується. Запилені гази з великою швидкістю надходять у корпус циклона через патрубок, вісь якого спрямована по дотичній до корпусу апарата і рухається крученою лінією між циліндрами. Під дією відцентрової сили, що виникає при цьому, тверді частинки відкидаються до зовнішніх стінок циліндра і зсипаються в бункер, а очищений газ виходить через внутрішній циліндр.

Далі він очищається в електрофільтрах (мал. 11).



Мал. 10. Схема циклон-апарата:
1 — вигляд збоку; 2 — вигляд зверху.



Мал. 11. Схема електрофільтра.

Електрофільтр живиться постійним струмом високої напруги 60000—70000 В. У полі постійного струму такої напруги порошинки набувають негативного електричного заряду і рухаються до позитивно зарядженого електрода, розряджаються на ньому і падають.

Як циклон, так і електрофільтр — на відміну, наприклад, від печей випалювання — є типовими апаратами, тобто такими, що застосовуються у найрізноманітніших виробництвах без істотної зміни конструкції.

Очищений від пилу газ надходить у котел-утилізатор. Усі апарати розміщені в пічному відділенні, поряд із печами. З печей газ виходить із вмістом пилу до 200 г/см³, після циклонів його лишається близько 20 г/м³. В електрофільтрах відбувається очищення газу від дрібного пилу до 0,1 г/м³ газу.

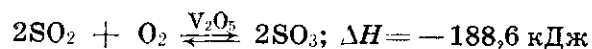
Для остаточного звільнення газу від залишкових частинок пилу і якомога повнішого видалення сполук Арсену та Селену, які є сильною контактною сірчатою, що необоротно руйнує каталізатор, застосовують очищення в промивних баштах і мокрих електрофільтрах. Після очищення від отрути газ висушують в сушильних баштах, які зрошуються концентрованою сульфатною кислотою (масова частка H₂SO₄ становить 93—95 %).

Але навіть при додержанні умов найретельнішого очищення газу каталізатор поступово втрачає свою активність, особливо при високій температурі (змінюється структура його поверхні, пористість, хімічний склад), руйнується і замінюється свіжим в середньому один раз за 4 роки. Цю роботу виконує каталізаторник. Для успішного виконання своїх функцій він повинен знати як склад різних каталізаторів, їх властивості, вимоги, що ставляться до них, так і закономірності перебігу каталітичних процесів. До обов'язків каталізаторника входить виготовлення й заміна відпрацьованого каталізатора. Ось чому він повинен: а) знати технологію його виготовлення; б) вміти готувати контактну масу; в) знати технологію заміни каталізатора; г) мати навичку замінити його.

Після багаторазового очищення випальний газ подають турбокомпресором у контактне відділення для взаємодії оксиду сульфуру (IV) і кисню, які містяться в газі.

§ 16. Контактне окиснення оксиду сульфуру (IV)

Окиснення оксиду сульфуру (IV) в оксид сульфуру (VI) — головна стадія сульфатнокислотного виробництва:



У звичайних умовах ця реакція не відбувається, бо швидкість її надто мала. Для прискорення реакції використовують каталізатор — контактну масу, що містить в своєму складі оксид ванадію (V) V₂O₅ з активаторами.

Як показує рівняння реакції, окиснення оксиду сульфуру (IV) — реакція оборотна, гетерогенно-каталітична, екзотермічна, відбувається із зменшенням об'єму газу.

Якщо це так, то згідно з принципом Ле Шательє для зміщення рівноваги реакції праворуч, у бік утворення SO₃, доцільно проводити її при меншій температурі і збільшеному тиску. Але в сульфатнокислотному виробництві підвищений тиск не застосовують через невелику концентрацію оксиду сульфуру (IV) і кисню у випальному газі (там міститься понад 80 % баластного азоту). У зв'язку з цим енергетичні витрати на стиснення газів значно перевищують вигоду від застосування тиску.

У даному разі регулятором рівноваги стає температура. Але проводити реакцію при низькій температурі не можна, бо каталізатор стає активним лише при температурі 400 °С і вище. Тоді реакція відбувається з помітною швидкістю. Отже, температуру треба підвищувати. Проте згідно з принципом Ле Шательє при підвищеній температурі рівновага реакції зміщується вліво, в бік посилення зворотної ендотермічної реакції розкладу оксиду сірки (VI), і вихід SO₃ знижується.

Ступінь перетворення залежить не тільки від температури. На основі закону діючих мас вихід SO₃ залежить і від концентрацій оксиду сірки (IV) і кисню у випалювальному газі. Підвищення концентрації газів веде до збільшення виходу SO₃, бо при цьому рівновага зміщується у протилежний бік. Ось чому випалювальний газ після очищення розводять повітрям, збагаченим киснем, до досягнення приблизно такого складу за об'ємом: 7 % SO₂, 11 % O₂, 82 % N₂, який вважається оптимальним. При цьому газ містить кисню у три рази більше теоретичної кількості (згідно із законом Авогадро треба 3,5 %). Для такого газу при атмосферному тиску рівноважний ступінь перетворення SO₂ на SO₃ залежно від температури становить:

	Температура, °С					
	400	440	480	500	650	1000
Ступінь перетворення SO ₂ на SO ₃ , %	99,2	98,0	95,4	93,4	58,5	5,0

Як бачимо, при температурі 400 °С ступінь перетворення найвищий (99,2 %), але швидкість процесу і відповідно продуктивність його при цьому надто малі.

Отже, для найповнішого окиснення оксиду сульфуру (IV) в оксид сульфуру (VI) реакцію треба проводити при якомога нижчій температурі, враховуючи, що чим вона нижча, тим менша швидкість процесу. Це типовий приклад суперечливості оборотних екзотермічних реакцій між зміною швидкості реакції, яка зростає з підвищенням температури, і зміною рівноважного виходу продукту, який при цьому зменшується (відповідно до принципу Ле Шательє).

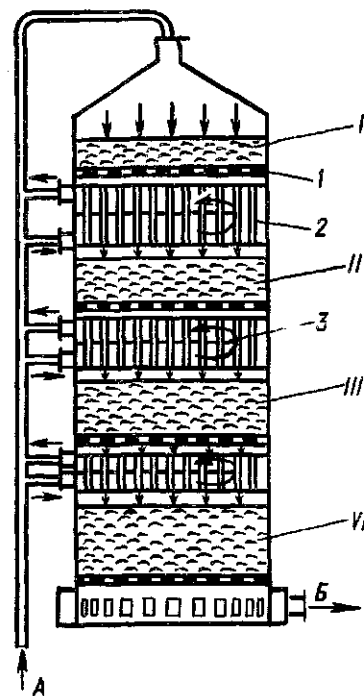
Вихід з такої суперечливості було знайдено в проведенні контактування у кілька стадій, що забезпечує максимальний вихід SO_3 при високій продуктивності.

Окиснення оксиду сульфуру (IV) проводять у контактних апаратах спеціальної конструкції, що дає змогу починати процес при високій температурі для забезпечення високої швидкості процесу і поступово знижувати її для зміщення рівноваги в бік утворення оксиду сульфуру (VI).

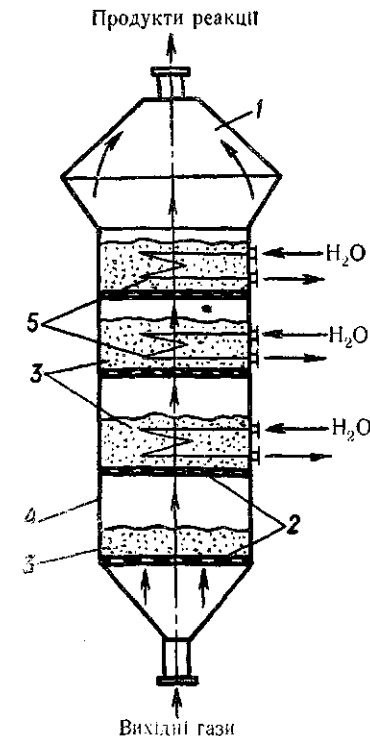
Розглянемо будову й роботу поличного контактного апарата (мал. 12). Контактна маса розміщена у вигляді чотирьох шарів на решітках, між якими розміщені трубчасті теплообмінники. Випалювальний газ, що містить SO_2 , надходить у контактний апарат знизу і послідовно проходить через міжтрубний простір теплообмінників, піднімаючись вгору. При цьому він охолоджує продукти реакції, а сам нагрівається до 450 °С, тобто до температури початку реакції. Цей принцип використання теплоти реакції — принцип теплообміну — широко застосовується в хімічній технології, бо дає можливість економити паливо і підтримувати оптимальну температуру газу. Теплообмін здійснюється за принципом протитечії: знизу вгору піднімається свіжий випалювальний газ, а зверху вниз просуваються продукти реакції.

Нагрітий до температури 450 °С випалювальний газ надходить у перший шар контактної маси. Тут відбувається реакція утворення оксиду сульфуру (VI), під час якої виділяється теплота, і температура піднімається майже до 600 °С. Газ, що виходить з першого шару контактної маси I, потрапляє в трубки верхнього теплообмінника 2, де охолоджується свіжим газом, що міститься в міжтрубному просторі і лише подається на контактування. Після цього газ проходить у другий шар контактної маси II, де все повторюється, і так далі. Так створюється необхідний температурний режим окиснення SO_2 в SO_3 .

Сучасні поличні контактні апарати мають циліндричний корпус діаметром біля 12 м і заввишки 25 м. Продуктивність



Мал. 12. Принципова схема поличного контактного апарата з теплообмінниками між шарами: 1 — решітка; 2 — внутрішній теплообмінник; 3 — перегородка; I, II, III, IV — шари каталізатора за рухом газу.



Мал. 13. Схема контактної апарата з киплячими шарами каталізатора.

1 — пилевловлювач; 2 — газорозподільна решітка; 3 — киплячий шар каталізатора; 4 — корпус апарата; 5 — водяні холодильники (теплообмінники).

їх у перерахунку на сульфатну кислоту становить 1200 т на добу. Такі апарати добре зарекомендували себе при тривалій роботі. Проте через невеликий коефіцієнт теплопередачі від газу до газу внутрішні теплообмінники являють собою громіздкі й металоемні споруди.

Найкращі температурні умови каталітичного процесу окиснення SO_2 і максимальна активність контактної маси досягаються в апаратах з киплячим (завислим) шаром каталізатора (мал. 13). Реагуюча газова суміш проходить знизу вгору, утворюючи над кожною полицею киплячий шар каталізатора 3. Продукти реакції видаляються з верхньої розширеної частини апарата 1, за допомогою якого зменшується винесення каталізатора, бо його частинки внаслідок падіння швидкості потоку

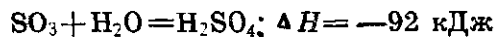
випадають з газової суміші. Теплообмін здійснюється за допомогою вбудованих у кожний шар теплообмінників 5. Такий прийом теплообміну дає змогу, підбираючи відповідну теплообмінну поверхню в кожному шарі, максимально наблизити тепловий режим процесу до оптимального. Це відбувається через високу теплопровідність завислого шару твердих частинок і швидкого вирівнювання температури по всьому об'єму контактної маси. У цих апаратах повністю використовуються такі важливі властивості киплячого шару, як висока теплопровідність, можливість застосовувати частинки контактної маси будь-якого малого розміру, створювати який завгодно температурний режим.

У сучасних системах виробництва сульфатної кислоти ступінь окиснення оксиду сульфуру (IV) в оксид сульфуру (VI) становить 99 %.

§ 17. Абсорбція оксиду сульфуру (VI)

Завершальною стадією виробництва сульфатної кислоти контактним способом є абсорбція¹ оксиду сульфуру (VI) з утворенням концентрованої сульфатної кислоти і олеуму².

Оксид сульфуру (VI) взаємодіє з водою:



Чистий оксид сульфуру (VI) добре сполучається з водою з виділенням великої кількості теплоти. Але пара оксиду сульфуру (VI), розведена газами (азотом, киснем), водою повністю не вбирається, а утворює туман сульфатної кислоти (навіть за наявності невеликої кількості водяної пари). Цей туман майже не вбирається водою. Аналогічне явище спостерігається, якщо замість води використовувати розведену сульфатну кислоту. Тому газова суміш, що надходить на абсорбцію, практично не повинна містити водяної пари. Тоді парціальний тиск³ водяної пари над вбирною рідиною буде мінімальним.

Таку умову можна забезпечити, якщо для абсорбції використовувати концентровану сульфатну кислоту, масова частка H_2SO_4 в якій становить 98,3 %. Така кислота практично повністю (понад 99 %) вбирає SO_3 . Реакція здійснюється у спеціальних апаратах — абсорберах.

¹ Абсорбція — об'ємне вбирання газів і пари рідиною в утворенням розчину.

² Олеум — розчин SO_3 у безводній сульфатній кислоті.

³ Парціальний тиск — тиск газу, що входить до складу газової суміші, який він створював би, якби сам займав об'єм всієї суміші.

Абсорбери являють собою циліндричні вбирні башти (колони) заввишки до 30 м. Виготовлені вони з вуглецевої сталі і викладені (футеровані) зсередини спеціальною цеглою або плитками, стійкими проти агресивного середовища (мал. 14). Башти заповнені керамічними кільцями, які зрошуються кислотою, що стікає зверху.

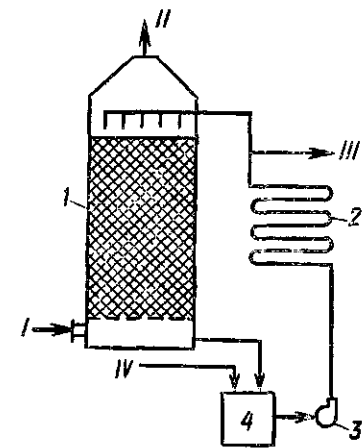
Для абсорбції необхідна знижена температура. Тому після останнього шару каталізатора газ, що виходить із контактного апарата, охолоджується у теплообміннику і надходить в абсорбер знизу. Він піднімається вгору назустріч кислоті за принципом протитечі. У першому абсорбері оксид сульфуру (VI) реагує з водою, що міститься в концентрованому розчині сульфатної кислоти, утворюючи безводну 100 %-ву сульфатну кислоту — моногідрат. Останній надходить у другий абсорбер, де в моногідраті розчиняється ще деяка кількість SO_3 , і утворюється олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot m\text{SO}_3$. Масова частка оксиду сульфуру (VI) в олеумі, як правило, становить 20 %.

Разом з олеумом відводиться частково і теплота абсорбції. Після охолодження в холодильниках одна частина олеуму надходить на склад у вигляді готової продукції, а інша після розведення й охолодження повертається на абсорбцію.

У контактному способі виробництва сульфатної кислоти, крім зазначених принципів, використовуються ще принципи безперервності процесу виробництва, розподілу процесу на окремі стадії, створення оптимальних умов для кожної стадії.

Вбирання оксиду сульфуру (VI) з утворенням сульфатної кислоти здійснює апаратник абсорбції. В його обов'язки входить готувати абсорбційну кислоту, що йде на зрошування, подавати її в абсорбер, контролювати й регулювати параметри процесу за контрольно-вимірвальними приладами і результатами аналізів, які здійснюють лаборанти, передавати готовий продукт на склад, зливати його в цистерну для зберігання або передачі споживачам.

Апаратник повинен знати технологічну схему всього виробництва й фізико-хімічні основи процесу абсорбції, правила взяття проб і методику проведення аналізу, будову та принцип



Мал. 14. Схема циркуляції сульфатної кислоти в абсорбері:

1 — башта з насадкою; 2 — холодильник; 3 — відцентровий пасос; 4 — збірник кислоти; I — вхід газу; II — вхід газу; III — кислота-продукт; IV — зрошувальна кислота.

роботи основного й допоміжного устаткування, схему арматури та комунікацій на ділянці, яку обслуговує. Він повинен уміти обчислювати продуктивність абсорбера, кількість готового продукту, визначати концентрацію кислоти за показаннями приладів і перераховувати її за таблицями, брати проби й робити аналізи. Апаратникові треба вміти керувати технологічним процесом абсорбції вручну за допомогою приладів і дистанційно за допомогою автоматичних пристроїв та з переходом (у разі потреби) на ручне керування.

Зберігання і транспортування сульфатної кислоти. На складі сульфатну кислоту зберігають у сталених баках, розміщених у будівлях або під навісом, що охороняє верхню частину баків від атмосферних опадів. На далекі відстані сульфатну кислоту перевозять у залізничних цистернах місткістю до 60 т. При відправленні невеликих партій сульфатної кислоти користуються автоцистернами, контейнерами, сталеними бочками місткістю від 0,2 до 1 т або скляними сульями на 30—45 л, які вміщуються у плетені кошики. Проміжки між сулією і кошиком заповнюють деревною стружкою.

§ 18. З історії сульфатнокислотного виробництва в Україні

Сульфатна кислота відома давно. Вперше згадується про неї у творах перських алхіміків у 940 р. Проте в Україні сульфатну кислоту почали виготовляти приблизно в XVII ст. Збереглися твори українських алхіміків (1644 р.), які працювали в аптеках, де серед прописів виготовлення вітчизняних ліків згадується й про сульфатну кислоту. Але до кінця XVIII ст. промисловим виробництвом сульфатної кислоти в Україні не займалися, її привозили з-за кордону.

Першим підприємством, де вироблялася сульфатна кислота із залізного купоросу, був завод Шульца (1843 р.) в с. Іванівці Харківського повіту. За ним почали виробляти сульфатну кислоту на чотирьох заводах у Києві і на одному — в Чернігівській губернії. Вже тоді на цих заводах були механічні колчеданні печі, які подекуди збереглися й досі. Пізніше сульфатнокислотні відділення з'явилися й на інших заводах: у Костянтинівці (1895 р.), Одесі (1896 р.), Вінниці (1912 р.), Кадіївці (1912 р.) та ін.

Нині сульфатну кислоту в Україні добувають на Горлівському, Дніпродзержинському, Костянтинівському, Кримському, Рівненському, Сумському хімомбінатах та Алчевському, Криворізькому, Рутченківському коксохімічних заводах.

§ 19. Перспективи розвитку виробництва сульфатної кислоти та охорона природи

Сучасне виробництво сульфатної кислоти — це великомасштабне, безперервне, механізоване і значною мірою автоматизоване виробництво. Воно розвивається на основі досконалої науково-технічної бази. Наприклад, досліджується застосування електронних машин для повної автоматизації сульфатнокислотних цехів. Проводяться пошуки нової контактної маси: активнішої, міцнішої, з нижчою температурою запалювання каталізатора.

Ефективним напрямом розвитку виробництва сульфатної кислоти є підвищення концентрації оксиду сульфуру (IV) у випалювальному газі, що дасть змогу пропорційно збільшити продуктивність контактного апарата і абсорберів при зниженні енерговитрат. Добування ж концентрованого газу можливе лише при збагаченні повітряного дуття киснем або при повній заміні повітря технічним киснем (кисневе дуття). За такої умови інтенсивність основних апаратів може збільшитися у 5—7 раз і з'явиться можливість замінити багатостадійні схеми на одностадійну з циркуляцією непрореагованого газу, що значно зменшить металоемність системи.

Менш ефективним, але все-таки доцільним є застосування підвищеного тиску, що дасть змогу збільшити швидкість усіх процесів, використати вищу температуру, забезпечити ефективніше використання теплоти внаслідок зменшення об'ємів газу, пропорційно зменшити розміри усіх основних апаратів.

Не менш важливим напрямом є даліше вдосконалення засобів захисту людини і навколишнього середовища від шкідливих відходів сульфатнокислотного виробництва. Адже у виробничих умовах завжди можливі втрати якоїсь кількості оксиду сульфуру (IV), оксиду сульфуру (VI) і викидання їх в атмосферу. При цьому часто утворюється кислотний туман, зумовлений перетворенням оксидів у сульфатну кислоту, сульфати й сульфіди амонію. Цей туман у сухому повітрі стійкий протягом 2—4 тижнів. Він токсичний для всього живого. Щоб цьому запобігти, необхідно своєчасно ремонтувати апаратуру, встановлювати в цехах вентиляцію, вловлювачі пилу й шкідливих речовин із відхідних газів, неухильно дотримувати технологічний режим, широко застосовувати засоби індивідуального захисту.

Для очищення відхідних газів від SO_2 їх пропускають через башту з насадкою, що зрошується розчинами луку, соди за принципом протитечії (з утворенням сульфатів і гідросульфатів). Такий спосіб очищення відхідних газів від SO_2 дає змогу не тільки охороняти здоров'я людей, чистоту навколишнього середовища, а й істотно збільшувати вихід хімічних продуктів,

потрібних народному господарству. Для вловлювання SO_3 відхідні гази пропускають через електрофільтр.

Важливими напрямками розвитку сульфатнокислотного виробництва є створення герметичної апаратури, дальша розробка досконаліших вбирних апаратів, фільтрів, пилогазоуловлювачів, що дасть можливість максимально звільнити відхідні гази від оксидів сульфуру і туману сульфатної кислоти.

Усі зазначені способи інтенсифікації виробництва сульфатної кислоти передбачені в його циклічній схемі, впровадження якої є найперспективнішим напрямом дальшого розвитку виробництва. Циклічна схема дає можливість знизити викиди оксиду сульфуру (IV) в 50 раз порівняно навіть із системою подвійного контактування й подвійної абсорбції і максимально використати теплоту хімічних реакцій для вироблення водяної пари. В результаті цього виробництво стає практично безвідхідним та енерготехнологічним.

Перспективним напрямом є також використання сульфуристих відходів інших виробництв як сировини. В майбутньому значна кількість сульфатної кислоти вироблятиметься з оксидів сульфуру (IV) відхідних газів ТЕС, що працюють на вугіллі, та інших енергетичних установок. Це необхідно як для поліпшення санітарно-гігієнічних умов життя та праці у промислових районах, так і для усунення підвищеної корозії металів на підприємствах, розташованих у прилеглих до ТЕС районах.

Не менш важливим напрямом є розробка нових технологій переробки колчеданних недогарків як сировини для добування деяких металів, у тому числі дорогоцінних.

Запитання і завдання для самоконтролю

40. Пригадайте фізичні й хімічні властивості сульфатної кислоти. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

41. Розкрийте зв'язок між властивостями сульфатної кислоти і її застосуванням.

42. Яка сировина використовується в сульфатнокислотному виробництві? Якими критеріями користуються, добираючи її?

43. Напишіть рівняння реакції випалювання сірчаного колчедану й дайте фізико-хімічну характеристику цієї реакції.

44. Як залежить швидкість реакції випалювання колчедану від умов її проведення?

45. Як побудована і працює піч випалювання колчедану в кинлячому шарі?

46. Які закономірності процесу випалювання сприяють підвищенню продуктивності колчеданної печі?

47. При випалюванні 1 т сірчаного колчедану, масова частка Сульфуру в якому становить 45 %, утворюється оксид сульфуру (IV) масою 882 кг. Обчисліть вихід оксиду.

48. Скільки потрібно сірчаного колчедану, масова частка домішок в якому 15 %, для добування 100 т концентрованої сульфатної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 98 %, якщо масова частка втрати сірки становить 3 %.

49. З якою метою і як здійснюється очищення випалювального газу від пилу?

50. Напишіть рівняння і схарактеризуйте реакцію окиснення оксиду сульфуру (IV) в оксид сульфуру (VI).

51. Які фактори впливають на ступінь перетворення оксиду сульфуру (IV) в оксид сульфуру (VI)?

52. Обґрунтуйте оптимальні умови окиснення SO_2 в SO_3 , за яких реакція відбувається з такою повнотою і швидкістю, що задовольняють вимоги економічної доцільності.

53. Чому не можна підвищувати температуру в контактному апараті вище певної граничної (якої?) для конкретного каталізатора, наприклад ванадієвого?

54. Пригадайте будову контактного апарата і обґрунтуйте залежність його будови від особливостей реакції, яка в ньому відбувається.

55. Тепловий ефект реакції окиснення оксиду сульфуру (IV) становить 94,3 кДж/моль. Обчисліть кількість теплоти, що виділиться при окисненні оксиду сульфуру (IV) об'ємом 224 л (н. у.).

56. Напишіть рівняння і дайте фізико-хімічну характеристику взаємодії оксиду сульфуру (VI) з водою.

57. Чому для абсорбції оксиду сульфуру (VI) використовується не вода, а концентрована сульфатна кислота?

58. Як побудований і працює абсорбер?

59. Які принципи сучасної хімічної технології використовуються у виробництві сульфатної кислоти контактним способом? Яка їх суть? В яких апаратах і з якою метою вони застосовуються?

60. Обчисліть масу сульфатної кислоти, яку можна добути, переробляючи за добу 800 т сірчаного колчедану з масовою часткою сірки 45 %.

61. Яких заходів вживають на сульфатнокислотних підприємствах, щоб захистити здоров'я людей?

62. Назвіть основні напрями інтенсифікації сульфатнокислотного виробництва і розкрийте їх значення.

РОЗДІЛ 4

ВИРОБНИЦТВО АМІАКУ

§ 20. Значення Нітрогену і методи фіксації азоту з повітря

Нітроген — життєво важливий елемент, бо входить до складу білків і нуклеїнових кислот. Без Нітрогену (як і без Карбону, Гідрогену, Оксигену) неможливе існування тваринних і рослинних клітин. Він бере участь майже в усіх біохімічних процесах, що відбуваються в живій природі. Адаже ферменти та багато гормонів — біологічних каталізаторів хімічних процесів — це білкові речовини. Перетворення, яких зазнають білки в клітинах організмів, становлять основу всіх життєвих процесів.

Більша частина Нітрогену перебуває в природі у вільному стані, як азот N_2 . Азот є основною складовою частиною повітря, об'ємна частка N_2 в якому становить 78,1%. Але безпосередньо з повітря азот засвоюють лише деякі бактерії, а всі інші організми здатні засвоювати тільки сполуки Нітрогену. Так, тварини засвоюють органічно зв'язаний Нітроген при вживанні тваринної або рослинної їжі. Рослини живляться Нітрогеном ґрунту, де він міститься у незначній кількості переважно у вигляді нітратів. Поповнення запасів Нітрогену в ґрунті у вигляді мінеральних добрив становить виключно важливе завдання, яке сприяє розв'язанню продовольчої проблеми.

Крім того, сполуки Нітрогену широко використовуються в різних галузях промисловості: у виробництві вибухових, горючих речовин, багатьох проміжних продуктів основного органічного синтезу, для виготовлення барвників, пластмас (амінопластів, органічного скла, целулоїду), хімічних волокон (капрону, найлону), деяких синтетичних каучуків, медикаментів, лакофарбових покриттів та інших продуктів, необхідних народному господарству (мал. 15). Отже, Нітроген має велике значення в житті людини, природи й суспільства.

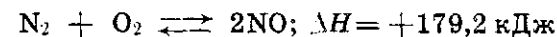


Мал. 15. Схема використання азоту.

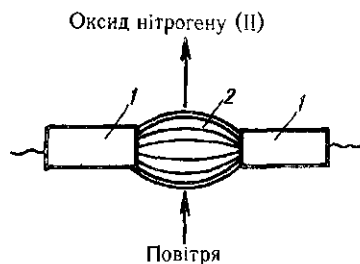
Проте неорганічних сполук Нітрогену в природі не так уже й багато. Природні джерела зв'язаного Нітрогену, які мали б промислове значення, дуже обмежені. Поклади натрієвої селітри в Чилі і Південній Африці майже виснажені внаслідок інтенсивного видобування $NaNO_3$. Цим пояснюється виникнення нітрогенної проблеми.

Постійно зростаюча потреба в сполуках Нітрогену змусила людство звернутися до такого невичерпного джерела азоту, як атмосферне повітря. Над кожним гектаром земної поверхні є майже 80 000 т азоту. Наприкінці XIX ст. розпочалися пошуки способів фіксації атмосферного азоту. Розв'язанню проблеми заважала інертність азоту. Його молекулам властивий виключно міцний зв'язок між атомами ($N \equiv N$), внаслідок чого енергія дисоціації молекули азоту надто велика (940,5 кДж/моль). Через це для реалізації хімічних реакцій з участю азоту необхідно створювати особливі промислові установки, які могли б забезпечити використання високих температур, тисків, каталізаторів.

На початку XX ст. з'явився плазмовий (дуговий) метод фіксації атмосферного азоту. В його основі лежить пряме окиснення атмосферного азоту киснем у низькотемпературній плазмі при температурі 2200—2500 °С:

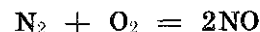


В електричній печі (мал. 16) містяться електроди, по яких проходить струм високої напруги. У зв'язку з тим, що між електродами є деяка відстань, між ними утворюється електрична дуга, в якій температура досягає 2200—2500 °С. Через дугу



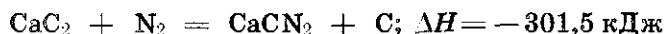
Мал. 16. Схема плазмового методу фіксації азоту:
1 — електроди; 2 — дуга.

прсдувається повітря. Саме в електричній дузі виникає плазмовий стан повітря — воно стає йонізованим і містить заряджені частинки: йони та вільні електрони. При високій температурі в електричній дузі відбувається реакція між азотом і киснем повітря з утворенням безбарвного газу — оксиду нітрогену (II).



Перший завод, що виробляв сполуки Нітрогену за цим методом, став до ладу у 1904 р. в Норвегії. Але через велике витрачання електроенергії (60—70 000 кВт·год на 1 т зв'язаного азоту) і низький вихід NO (до 5 %) цей спосіб тепер не застосовується, хоча дослідження з використанням плазмотрона показали можливість значного зниження витрат енергії.

Майже у цей самий час (1905—1910 рр.) впроваджується в практику більш економічний ціанамідний спосіб фіксації атмосферного азоту. Він полягає у взаємодії тонкоподрібненого карбиду кальцію з азотом при температурі близько 1000 °С з утворенням ціанаміду кальцію¹:



Ціанамід кальцію — сірий порошок із слабким запахом аміаку й ацетилену. Більша частина його використовується як нітратне добриво, частина переробляється на карбамід і ціаністі сполуки. Застосовують його і як дефоліант, тобто речовину, яка спричинює обпадання листя рослин, що полегшує збирання врожаю машинами (наприклад, бавовни), і як гербіцид для зернових та деяких овочевих культур.

Перший завод по виробництву ціанаміду кальцію потужністю 4 тис. тонн на рік побудовано в Італії у 1906 р. У 1921 р. світове виробництво його досягло 500 тис. тонн на рік. Але потім будівництво нових заводів майже припинилося (витрачання енергії за цим методом значне — 10 000 кВт·год на 1 т зв'язаного азоту), оскільки переважного значення набув більш економічний спосіб фіксації азоту — синтез аміаку. Тепер ціанамідний спосіб використовується у невеликих масштабах і є лише джерелом добування ціанаміду кальцію — вихідного матеріалу

для синтезу деяких органічних сполук та для безпосереднього застосування.

Перша промислова установка синтезу аміаку була створена в Німеччині у 1913 р. Ф. Габером і К. Бошем. Вона відзначалась порівняно малим витрачанням енергії — 5000 кВт·год на 1 т зв'язаного азоту. Нині фіксація атмосферного азоту здійснюється аміачним способом, бо йому властиві найкращі економічні показники. Перший завод синтетичного аміаку в Україні було збудовано у 30-ті рр. в Донбасі. Тепер у нас працюють десятки таких заводів.

§ 21. Сировина для синтезу аміаку

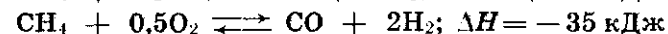
Для добування аміаку потрібно виготовити суміш азоту і водню. Джерелом азоту є повітря, ресурси якого практично невичерпні. Добування азоту з повітря полягає у відокремленні його від кисню та інших газів. В основі цього процесу лежить різниця в температурах кипіння азоту (−196 °С) і кисню (−183 °С) при атмосферному тиску.

Промисловий процес розділення повітря складається з трьох стадій: 1) ретельне очищення й осушення повітря; 2) зрідження повітря за допомогою глибокого охолодження і підвищеного тиску; 3) розділення повітря ректифікацією у спеціальних типових апаратах для розділення рідких сумішей — ректифікаційних колонах.

При нагріванні рідкого повітря з нього випаровується азот, а кисень залишається у вигляді рідини. Відбувається ректифікація повітря. Добутий кисень використовується в металургійній, хімічній та інших галузях промисловості, а азот в основному йде на виробництво аміаку.

Водень, як правило, в природі зустрічається дуже рідко (чому?). Його добувають у промисловості різними методами: електролізом води, конверсією¹ оксиду карбону (II), конверсією метану, розділенням коксового газу та ін.

Провідним у сучасній промисловості для добування азотно-водневої суміші є спосіб каталітичної конверсії метану. Як сировину використовують природний газ, масова частка CH₄ в якому становить 90—98 %. Суть конверсії полягає в окисненні метану водяною парою і киснем:

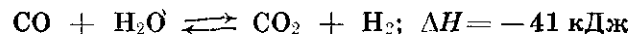


¹ Конверсія (від лат. змінення, перетворення) — переробка газів для зміни складу вихідної газової суміші.

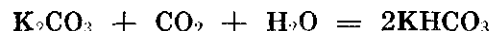
¹ Ціанамід кальцію Ca = N — C ≡ N можна розглядати як похідне ціанаміду NH₂CN.

Спочатку в результаті конверсії метану утворюється синтез-газ — суміш оксиду карбону (II) з воднем $m\text{CO} + n\text{H}_2$. Синтез-газ широко використовується не тільки для добування азотно-водневої суміші, а й для виробництва метилового спирту, синтетичної оліфи, мийних засобів та ін.

Добутий синтез-газ піддають повторній обробці водяною парою з метою конверсії оксиду карбону (II):



Утворений CO_2 видаляють, пропускаючи газову суміш протитечією крізь воду, але частіше CO_2 вбирають розчином карбонату калію при тиску 3 МПа:



На практиці широко впроваджується двоступінчаста каталітична конверсія метану із застосуванням таких окисників, як водяна пара і повітря (замість чистого кисню).

Спочатку (перший ступінь) конверсію проводять водяною парою в трубчастому реакторі при 800°C зі ступенем конверсії метану 90%. Далі (другий ступінь) здійснюють конверсію залишкового метану з повітрям в шахтному реакторі при 1000°C .

За таким способом (двоступінчаста конверсія) відпадає необхідність у спорудженні дуже енергоємної установки для добування кисню, яка до того ж дорого коштує. Це значною мірою поліпшує економічні показники виробництва порівняно з одноступінчастою каталітичною і високотемпературною конверсією, де витрачається багато енергії лише на створення високих температур $1350\text{—}1400^\circ\text{C}$. Крім того, використання повітря як окисника дає можливість добути конвертерний газ з об'ємною часткою азоту, що надходить з повітрям, необхідною для добування азотно-водневої суміші — сировини для синтезу аміаку: 75% водню і 25% азоту. Для синтезу аміаку необхідне якомога повніше очищення азотно-водневої суміші від сполук, що містять кисень і сірку, бо вони є каталітичною отрутою. Очищення здійснюють різними способами: абсорбційним, адсорбційним, каталітичним та ін.

§ 22. Фізико-хімічні основи синтезу аміаку

Синтез аміаку — один із досконаліших хіміко-технологічних процесів, який може бути прикладом використання наукових закономірностей для промислового втілення хімічної реакції:



Це оборотний гетерогенно-каталітичний процес, що відбувається з виділенням теплоти і значним зменшенням об'єму (з 4 об'ємів азотно-водневої суміші утворюється 2 об'єми аміаку). Отже, за принципом Ле Шательє, щоб збільшити вихід аміаку (змістити рівновагу управо), необхідно проводити процес при високих тисках і низьких температурах. Тут проявляються загальні закономірності зміщення рівноваги:

якщо реакція відбувається з виділенням теплоти, то при зниженні температури рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції;

якщо реакція відбувається із зменшенням об'єму, то при підвищенні тиску рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції.

Таблиця 4. Вміст аміаку в рівноважній газовій суміші

Температура, $^\circ\text{C}$	Вміст NH_3 (об. %) при різному тиску		
	10 МПа	30 МПа	100 МПа
200	—	89,9	98,3
300	—	71,0	92,5
400	25,1	47,0	79,8
500	10,6	26,4	57,5
600	4,5	13,8	32,4

Із таблиці видно, що чим вищий тиск і нижча температура, тим більше аміаку в рівноважній газовій суміші. Навіть при тиску в 100 МПа високий вміст аміаку в рівноважному газі може бути досягнутий лише при порівняно низьких температурах — менше за 400°C . Але при цьому швидкість процесу дуже мала.

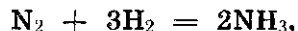
Щоб реакція відбувалася з вигідною для промисловості швидкістю, її необхідно починати при високій температурі, а потім знижувати для досягнення великого ступеня перетворення азотно-водневої суміші. Проте й цього не досить для проведення процесу з великою швидкістю. У даному разі, як і в багатьох інших випадках (наприклад, при окисненні оксиду сульфору (IV) SO_2), прискорити реакцію можна за допомогою каталізатора — пористого заліза з добавками оксидів алюмінію, калію, кальцію, силіцію, які надають каталізатору високої і стабільної активності. Але під впливом високої температури й каталітичної отрути (сполуки Сульфору, кисень, водяна пара, оксиди

карбону) залізний каталізатор швидко втрачає свою активність. Ось чому для підвищення строку служби каталізатора азотно-водневу суміш перед синтезом ретельно очищають. Строк служби залізного каталізатора становить два роки.

Проте й при підвищеній температурі, високому тиску, наявності каталізатора не весь азот і водень реагують між собою. Об'ємна частка аміаку в газовій суміші, що виходить з реакційного апарата, становить в середньому 15 %, а решта — непрореагована суміш азоту й водню. Цим обумовлене використання принципу циркуляції, за яким непрореагована азотно-воднева суміш знову повертається на синтез після відокремлення з неї утвореного аміаку.

§ 23. Промисловий спосіб синтезу аміаку

Виходячи з рівняння реакції синтезу аміаку



суміш азоту і водню з оптимальним співвідношенням $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 1 : 3$ після очищення стискується до 30 МПа, змішується з циркуляційним газом і подається в колону синтезу (мал. 17).

Колона синтезу аміаку — основний апарат у процесі його виробництва. Вона являє собою складну конструктивну споруду, що має забезпечити високу інтенсивність каталітичного процесу, а також надійну й тривалу роботу в умовах високих тисків і температур. Корпус колони зроблений зі спеціальної високолегованої сталі (хромованадієвої або хромонікелемолібденової) високої міцності (враховуються агресивні властивості водню та аміаку при високих температурах).

Колона синтезу аміаку трубчастого типу має вигляд товсто-стінного циліндра заввишки 22 м, діаметром до 2,5 м. Всередині корпусу колони 1 міститься теплообмінник 2 і каталізаторна коробочка 3, діаметр яких трохи менший, ніж внутрішній діаметр корпусу колони.

Для захисту корпусу колони від впливу високої температури, яка сприяє дифузії водню в сталь, холодна азотно-воднева суміш подається в колону зверху, проходить між корпусом колони і внутрішніми апаратами (каталізаторною коробочкою й теплообмінником) зверху вниз, безперервно омиваючи корпус колони й охолоджуючи його. У просторі між трубками теплообмінника 2 газова суміш піднімається і нагрівається за рахунок теплоти газів, що прореагували та рухаються вниз всередині трубок теплообмінника. Нагріта у теплообміннику до 400—

450 °С газова суміш по центральній трубці 4 надходить у каталізаторну коробочку. Через екзотермічність реакції синтезу аміаку температура тут досягає 500—550 °С. Щоб не допускати перегрівання каталізатора і підтримувати на ньому необхідну температуру, в шар каталізатора занурюють теплообмінні трубки 6.

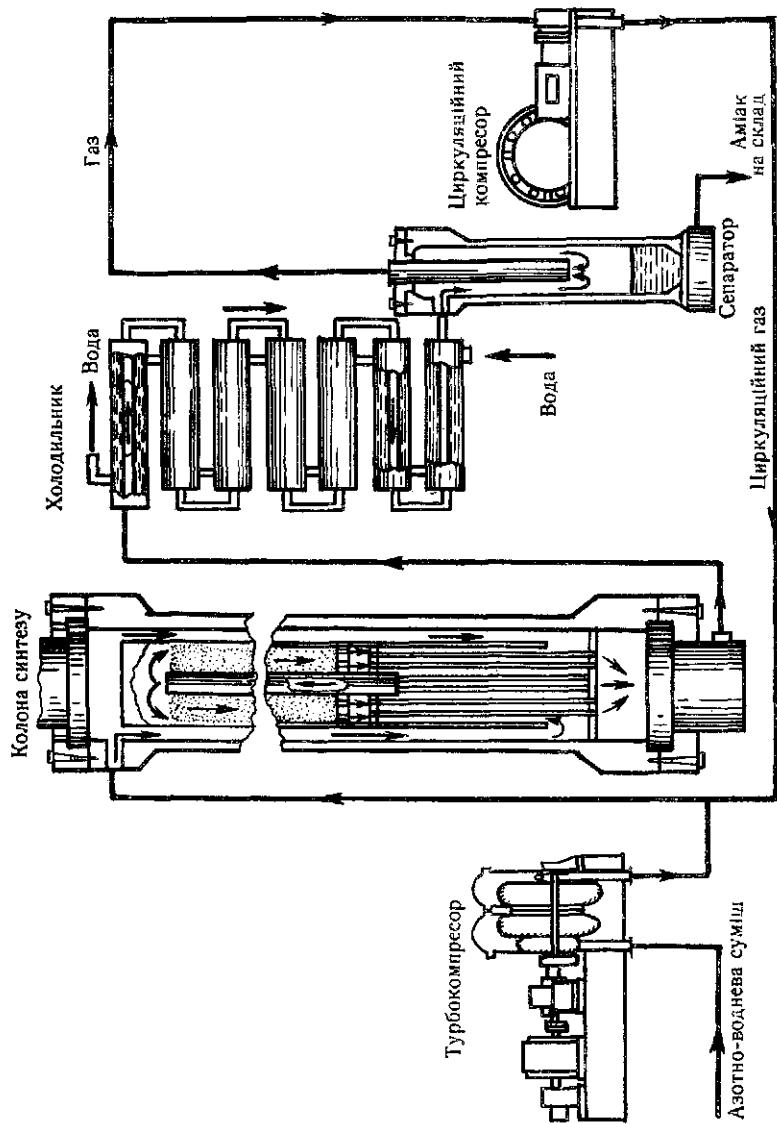
Утворена гаряча газова суміш аміаку, азоту і водню з каталізатора спрямовується у трубки теплообмінника 2, віддає свою теплоту, нагріваючи свіжий газ, що надходить на синтез.

З колони синтезу виходить газова суміш (15 % NH_3 , 85 % $\text{N}_2 + \text{H}_2$) з температурою 200 °С. Вона подається у холодильник-конденсатор, де охолоджується до -100 °С. За таких умов аміак зріджується. Рідкий аміак відокремлюється від азоту і водню, що не прореагували, в сепараторі, а залишок (суміш N_2 та H_2) додатково стискується у циркуляційному компресорі, змішується із свіжою азотно-водневою сумішшю і повертається в реактор синтезу аміаку (мал. 17). Завдяки багаторазовій циркуляції (замкнена схема) синтез аміаку може бути прикладом маловідхідного виробництва, бо воно майже не дає викидів у навколишнє середовище.

До цього часу промисловий синтез аміаку залишається одним із передових процесів хімічної технології. Саме тут працюють агрегати великої одиничної потужності, які дають можливість в одному контактному апараті (колоні синтезу) виробляти до 1360—1500 т аміаку на добу. При цьому технологічний процес реалізується за енерготехнологічними схемами, які дають змогу за рахунок використання теплоти хімічної реакції здійснювати процес без витрачання електроенергії ззовні.

Керування таким складним процесом потребує найстараннішого контролю та регулювання. Саме тому установки для синтезу аміаку оснащені численними контрольно-вимірвальними приладами, які безперервно дають інформацію про всі параметри: склад азотно-водневої суміші, температуру, тиск, швидкість руху газів та їх склад тощо. Усі показання приладів безперервно передаються на загальний щит і записуються на стрічку самописцем. На щиті зосереджені всі автоматично діючі регулятори дистанційного керування процесом.

Тепер усі цехи синтезу аміаку переведено на автоматичне керування. Працівник, який веде технологічний процес із центрального пульта керування, називається оператором. До його обов'язків входить контролювати й координувати роботу окремих вузлів виробництва. За допомогою контрольно-вимірвальних приладів він безперервно дістає інформацію про витрачання сировини, про температуру і тиск у колоні синтезу, рівень рідкого аміаку в сепараторі, склад газової суміші,



Мал. 17. Виробництво аміаку.

швидкість пересування речовин тощо, записує потрібні дані, аналізує їх і керує роботою автоматичних регуляторів. Він уважно стежить за технологічною ситуацією і готовий в будь-який момент прийняти відповідне рішення.

Оператор повинен знати хімічну будову речовин, їх стан, густину, відносні атомну й молекулярну маси, основні закони хімії, хімічні формули, склад і властивості усіх речовин, з якими працює. Крім того, йому треба знати будову, принцип дії та правила експлуатації устаткування, призначення контрольно-вимірвальних приладів.

Оператор повинен бути спостережливим, уміти розподіляти свою увагу, мати добру пам'ять, кмітливість, швидко орієнтуватися в технологічній ситуації, що склалася, приймати екстрені рішення в аварійних умовах і разом з тим бути врівноваженим, спокійним, дисциплінованим, бо йому доводиться мати справу з вибухонебезпечною сумішшю речовин (суміш аміаку з повітрям, в якій об'ємна частка NH_3 становить від 15,5 до 27,5 %, вибухонебезпечна). Праця оператора напружена, відповідальна, але творча й цікава.

Рідкий аміак зберігають при підвищеному тиску до 2 МПа або при атмосферному тиску -33°C в танках і циліндричних посудинах місткістю від 50 до 100 m^3 . Первозять рідкий аміак у сталевих балонах, залізничних та автомобільних цистернах. Аміачні цистерни пофарбовані у білий колір і мають на боковій поверхні жовту смугу з написами «Рідкий аміак», «Газ — отрута». Аміачні балони пофарбовані в жовтий колір і мають напис «Аміак» чорним кольором. Балони, заповнені аміаком, забороняється зберігати на сонці і встановлювати поблизу джерел теплоти.

§ 24. З історії виробництва синтетичного аміаку

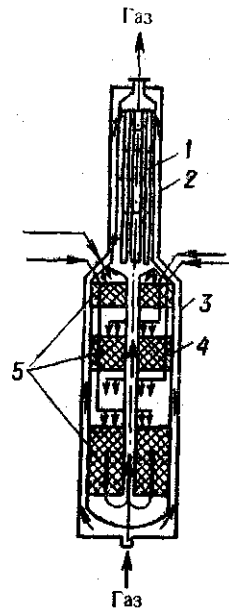
Прямий синтез аміаку з простих речовин азоту і водню вперше здійснив німецький вчений Ф. Габер у 1905—1910 рр. У 1916 р. за участю німецького технолога К. Боша синтез аміаку був уже практично реалізований у промислових умовах.

В Україні перший завод по виробництву синтетичного аміаку з використанням водню коксового газу став до ладу в Горлівці у 1933 р., збудований за німецьким проектом. Перший завод синтетичного аміаку в Україні, оснащений вітчизняним обладнанням, змонтований і освоєний без іноземної допомоги, був збудований за вітчизняним проектом у Дніпродзержинську в 1938 р. Наступне будівництво нових агрегатів синтезу аміаку відбувалося у післявоєнні роки — в Северодонецьку (1958 р.), Черкасах (1962 р.), Рівному (1965 р.) та ін.

Спочатку промисловість синтетичного аміаку створювалася на базі коксохімічного виробництва. Коксовий газ використовувався як основна сировина для добування синтетичного аміаку. Пізніше (у 50-ті роки) як сировину починають використовувати генераторний газ, що утворювався під час газифікації коксу, а з кінця 60-х років — природний газ. Нині на природному газі працюють усі хімічні комбінати України, що випускають аміак. Триває робота по вдосконаленню технології аміачного виробництва.

§ 25. Перспективи розвитку виробництва аміаку

Потреба народного господарства в аміаку дедалі зростає (чому?), тому виробництво його має збільшуватися. А це можливо при постійному його розвитку, вдосконаленні. Так, наприклад, колона синтезу аміаку (трубчастий каталітичний реактор) не забезпечує найкращого температурного режиму оборотного екзотермічного процесу, яким є синтез аміаку. Тому в сучасних умовах ширше впроваджуються поличні колони синтезу, в яких каталізатор розміщується на полицях у каталізаторній коробці (мал. 18). У таких колонах температурний режим ближчий до оптимального, тому продуктивність каталізатора вища. Проходять випробування у промисловості поличні колони з киплячими (завислими) шарами каталізатора. Вони мають значно вищу інтенсивність.



Мал. 18. Полична колона синтезу аміаку: 1 — теплообмінник; 2 — кожух теплообмінника; 3 — корпус; 4 — кожух каталізаторної коробки; 5 — шари каталізатора.

Розробляються нові каталізатори синтезу аміаку, високоефективні й стійкі проти дії контактної отрути і перегрівання. Ставиться завдання щодо зменшення видаткових коефіцієнтів по природному газу, повнішого використання теплоти всіх хімічних реакцій, що беруть участь у процесі виробництва аміаку, переходу на збільшені агрегати, зниження норм витрачання палива. Нині створюються і стають до ладу енерготехнологічні системи синтезу аміаку великої потужності. Якщо тепер потужність стандартних установок становить на добу 1360—1500 тонн NH_3 , то розробляються системи близько 3000 тонн NH_3 на добу.

Важливим напрямом розвитку виробництва аміаку є повна автоматизація його із застосуванням ЕОМ, що дає можливість вести процес в оптимальних і стабільних умовах.

Перспективним завданням є пошуки нових способів зв'язування азоту: а) спалювання природного газу в повітрі, при якому азот повітря окиснюється до NO ; б) добування оксиду нітрогену (II) з повітря при високих температурах (плазмохімічний спосіб); в) відтворення в штучних умовах процесу зв'язування азоту повітря бульбачковими бактеріями.

Запитання і завдання для самоконтролю

63. Розкрийте значення Нітрогену в житті людини і природи, застосування азоту в промисловості.
64. Пригадайте фізичні й хімічні властивості азоту, зобразіть схематично будову його молекули і поясніть, чим зумовлюється інертність азоту.
65. Які природні джерела Нітрогену (незв'язаного і зв'язаного в хімічні сполуки) ви знаєте? Схарактеризуйте їх.
66. Як розв'язувалася проблема фіксації атмосферного азоту? Розкрийте суть відомих вам способів зв'язування азоту.
67. Порівняйте економічну ефективність плазмового, ціанамідного й аміачного способів фіксації атмосферного азоту та обґрунтуйте її.
68. Як добувають азот, необхідний для утворення азотно-водневої суміші для синтезу аміаку?
69. Розкрийте суть конверсії метану, яка використовується для добування водню.
70. Що являє собою синтез-газ? Для чого він використовується?
71. Обґрунтуйте, чому двоступінчаста конверсія метану — прогресивніший спосіб добування водню для синтезу аміаку, ніж одноступінчаста.
72. Обчисліть об'ємні співвідношення азоту і водню, потрібні для синтезу аміаку.
73. Як впливають тиск і температура на процес синтезу аміаку?
74. Чому при синтезі аміаку прийнято циклічну схему виробництва?
75. Назвіть оптимальні умови синтезу й обґрунтуйте їх на основі закономірностей перебігу процесу.
76. Як побудована і працює колона синтезу аміаку?
77. Поясніть призначення всіх апаратів за схемою синтезу аміаку (мал. 17) і загальний хід технологічного процесу.
78. Які загальні принципи хімічного виробництва застосовуються в промисловому синтезі аміаку?
79. Як здійснюється керування процесом синтезу аміаку?
80. Яких правил техніки безпеки треба дотримувати при роботі з аміаком і чому?
81. За якими перспективними напрямами розвивається виробництво аміаку?

РОЗДІЛ 5

ВИРОБНИЦТВО НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Нітратна кислота — один із важливих продуктів хімічної промисловості. За значенням та обсягом виробництва вона посідає друге місце після сульфатної кислоти.

Пригадайте властивості нітратної кислоти та галузі її використання.

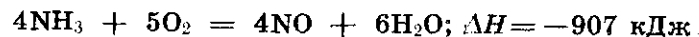
Приблизно 75 % нітратної кислоти, яку добувають у промисловості, використовується для виробництва добрив, 15 % — для виробництва вибухових речовин і 10 % — для інших цілей. Основні хімічні продукти, які виробляються із застосуванням нітратної кислоти, способи їх добування і галузі використання показані на малюнку 19.

Промисловість випускає розведену нітратну кислоту кількох ґатунків, масова частка HNO_3 в яких становить від 45 до 60 %, і концентровану нітратну кислоту з масовою часткою HNO_3 97—98 %.

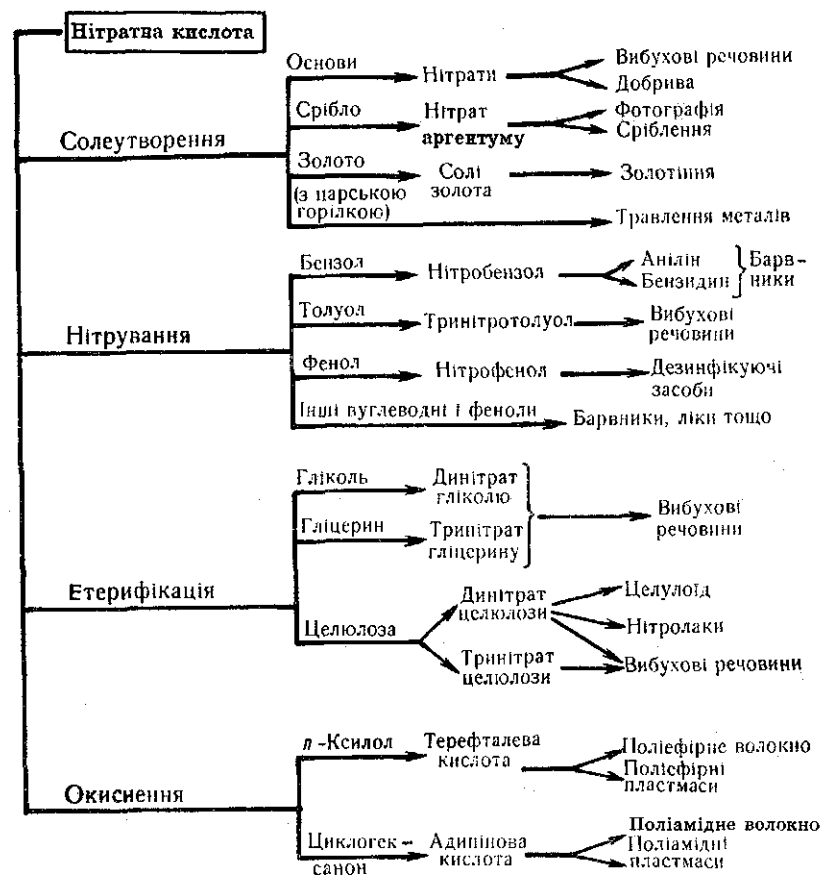
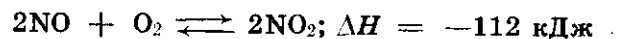
§ 26. Фізико-хімічні основи виробництва нітратної кислоти

Хімічні реакції, що лежать в основі виробництва. На сучасних заводах нітратну кислоту добувають каталітичним окисненням аміаку. Процес складається з трьох стадій:

1) окиснення аміаку киснем повітря до NO:

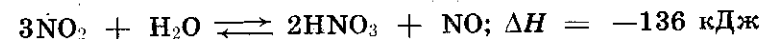


2) окиснення оксиду нітрогену (II) в оксид нітрогену (IV):



Мал. 19. Схема використання нітратної кислоти.

3) абсорбція оксиду нітрогену (IV) водою з утворенням розведеної нітратної кислоти:



Кожне з наведених рівнянь є сумарним, бо фактично процеси складаються з кількох послідовних або паралельних реакцій, тобто є складними.

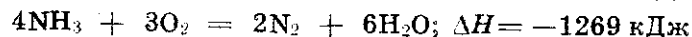
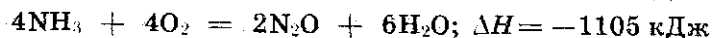
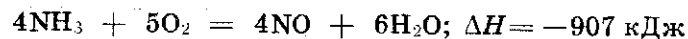
Сировиною для виробництва нітратної кислоти є синтетичний аміак, повітря і вода. До чистоти сировини ставляться високі вимоги.

Аміак, який надходить з цеху синтезу, попередньо очищають від каталізаторного пилу та інших домішок, щоб запобігти отруєнню каталізатора на першій стадії окиснення аміаку до оксиду нітрогену (II).

Повітря, що використовують для окиснення аміаку, також очищають від пилу та газоподібних домішок, які потрапляють в нього від газових викидів з цехів, розташованих на території заводу. Ці домішки є каталітичною отрутою на стадії окиснення аміаку до оксиду нітрогену (II).

Воду, необхідну для абсорбції оксиду нітрогену (IV) і добування нітратної кислоти, піддають знесолюванню.

Перша стадія процесу — контактне окиснення аміаку. При окисненні аміаку, крім основної реакції, відбуваються й супутні:



Для добування нітратної кислоти необхідно якомога повніше окиснити аміак до NO. Щоб здійснити саме цю реакцію і загальмувати інші, використовують каталізатор, який виявляє селективну (вибіркову) дію: він прискорює лише одну з трьох можливих реакцій. Найбільш селективним і активним є платиновий каталізатор (сплав платини з паладієм і родієм). Чиста платина при високих температурах швидше руйнується.

Окиснення аміаку — необоротний процес, екзотермічний, гетерогенно-каталітичний.

Підвищення температури — ефективний засіб збільшення швидкості процесу, але при температурі, вищій за 800—850 °С, вихід NO знижується, а вихід азоту й дисоціація NH_3 зростають. Отже, температуру підтримують на рівні 800 °С ($P=0,1$ МПа), а для систем, що працюють під тиском, — 900 °С ($P=0,8$ МПа).

Підвищення тиску також прискорює процес окиснення NH_3 і збільшує вихід NO, але при цьому можливе й підвищення температури. Крім того, збільшується витрачання каталізатора внаслідок винесення його найдрібніших частинок з газами і підвищуються вимоги до міцності апаратури, що веде до її подорожчання.

Друга стадія процесу — окиснення оксиду нітрогену (II) в оксид нітрогену (IV). Найповільніша з усіх реакцій у виробництві нітратної кислоти — вона лімітує загальну швидкість виробничого процесу:

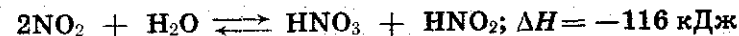


Ця реакція оборотна, екзотермічна, гомогенна, некаталітична, відбувається із зменшенням газового об'єму (кількості молекул). Згідно з принципом Ле Шательє для зміщення хімічної рівноваги праворуч необхідне зниження температури і підвищення тиску.

До 100 °С реакція практично повністю іде в бік утворення NO_2 . При вищій температурі рівновага зміщується вліво, а при температурі 700 °С і вище реакція зовсім не відбувається. Отже, гарячі гази, що виходять із контактного апарата, необхідно охолодити до температури, меншої за 100 °С.

При підвищеному тиску збільшується ступінь перетворення NO в NO_2 і швидкість реакції. На установках, які працюють при підвищеному тиску, NO практично повністю окиснюється до NO_2 . При цьому об'єм апаратури зменшується в сотні разів порівняно з процесом окиснення при атмосферному тиску.

Третя стадія — абсорбція оксиду нітрогену (IV) водою. Під час взаємодії NO_2 з водою спочатку утворюється суміш нітратної і нітритної кислот:



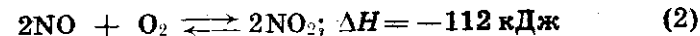
Утворена нітритна кислота в кислих розчинах нестійка і розкладається:



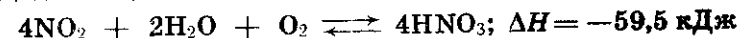
Складаючи рівняння, маємо:



У разі надлишку кисню в газовій суміші (а він завжди є) NO знову окиснюється:



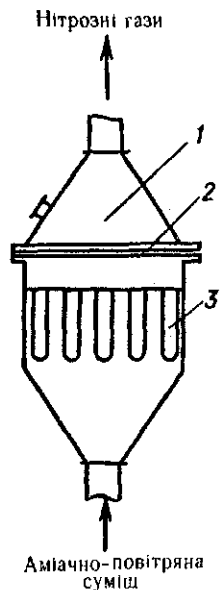
Додаючи рівняння (1) та (2), дістаємо:



Дана реакція проста, оборотна, екзотермічна, гетерогенна, некаталітична. Для зміщення рівноваги праворуч треба знижувати температуру і підвищувати тиск.

§ 27. Виробництво розведеної нітратної кислоти

Залежно від тиску, що застосовується, технологічні схеми виробництва розведеної нітратної кислоти поділяють на три групи: а) системи, що працюють при атмосферному тиску; б) системи, що працюють при підвищеному тиску; в) комбіновані



Мал. 20. Контактний апарат для окиснення аміаку: 1 — корпус; 2 — каталізатор; 3 — поролітові трубки.

Маленькі частинки дорожчих металів виносяться з потоком газу. Висока вартість платини, паладію, родію, їх дефіцитність і неминучі втрати вимагають застосування дешевих каталізаторів.

Гарячі газу, що виходять з контактного апарату, надходять в котел-утилізатор (мал. 21) на охолодження і далі в окиснювальні й абсорбційні башти (барботажи¹ колони). Тут оксид нітрогену (II) за наявності надлишку кисню перетворюється на оксид нітрогену (IV), який при 0,8—1,0 МПа вбирається водою з утворенням нітратної кислоти. Обидва процеси — окиснення NO й абсорбція NO₂ водою — здійснюються практично одночасно у тій самій апаратурі. У колону зверху подається чиста вода. Вона стікає по тарілках униз (мал. 22) назустріч газам (принцип протитечі), і утворюється нітратна кислота, масова частка HNO₃

¹ Барботажаж — пропускання крізь рідину газу або пари під тиском у спеціальних барботерах (барботаажних колонах).

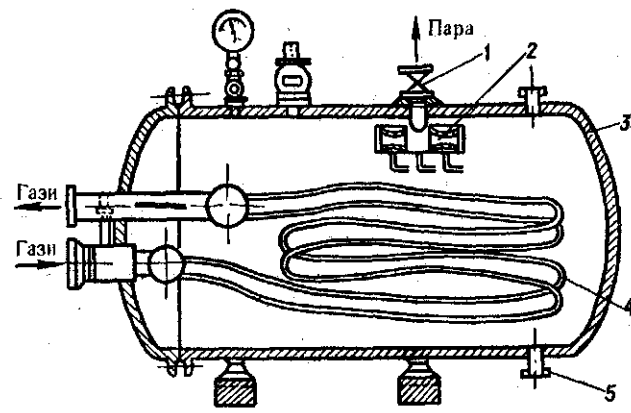
системи, в яких окиснення аміаку здійснюють при низькому тиску, а переробку оксидів нітрогену в нітратну кислоту — при підвищеному.

Системи, що працюють при атмосферному тиску, характеризуються малою інтенсивністю процесів окиснення NO і абсорбції NO₂ й великими розмірами абсорбційної апаратури.

Сучаснішими є установки з підвищеним тиском, особливо комбіновані. Спочатку з ретельно очищених повітря й аміаку виготовляють аміачно-повітряну суміш. Під час її виготовлення враховують, що при певному вмісті аміаку така суміш є вибухонебезпечною. Так, при 18 °С, якщо масова частка NH₃ в суміші становить 16—28 %, суміш стає вибуховою. У промислових умовах працюють з аміачно-повітряною сумішшю, в якій вміст аміаку перебуває за межами вибуховості. Найчастіше масова частка NH₃ в суміші 10—12 %. Суміш аміаку з повітрям надходить у контактний апарат (мал. 20).

Контактний апарат для окиснення аміаку складається з корпусу 1 циліндричної форми, в якому закріплений каталізатор 2. Він являє собою пакет сіток, сплетених із тонких платиновородієвих дротянок (2000 отворів на 1 см²).

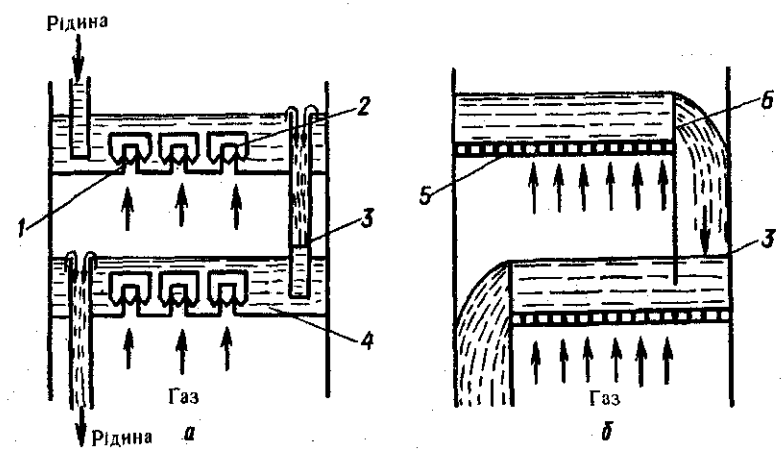
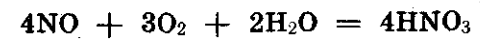
У процесі роботи дротянки руйнуються, і маленькі частинки дорожчих металів виносяться з потоком газу.



Мал. 21. Котел-утилізатор: 1 — вентиль; 2 — вологовіддільник; 3 — корпус котла; 4 — труби; 5 — штуцер.

в якій становить приблизно 60—62 %. Ступінь переробки оксидів нітрогену становить 98—99 %. Об'ємна частка оксидів нітрогену у вихлопних газах — 1—2 %.

Концентровану нітратну кислоту виробляють прямим синтезом концентрованого NO з киснем і водою під тиском:



Мал. 22. Схема полиць (тарілок) барботаажного апарату: а — з ковпачковим розподілом газу; б — з решітками (ситові тарілки); 1 — патрубок для проходу газу; 2 — ковпачок; 3 — переливна трубка; 4 — ковпачкова тарілка; 5 — ситова тарілка; 6 — зливний поріг.

Крім прямого синтезу, застосовують концентрування розведеної нітратної кислоти способом перегонки її з концентрованою сульфатною кислотою, яка виконує роль водовбирного засобу.

Зберігання і транспортування нітратної кислоти. Слабку нітратну кислоту (масова частка в розчині 45—60 %) зберігають на складах у резервуарах з неіржавної сталі. Невеликі кількості розведеної нітратної кислоти перевозять у скляних бутлях, які упаковують у корзини й обкладають деревною стружкою, просякнутою вогнетривкими речовинами. Великі кількості розведеної нітратної кислоти перевозять у залізничних цистернах з неіржавної сталі. Концентровану кислоту зберігають у резервуарах і перевозять у залізничних цистернах з алюмінію (чому?).

§ 28. З історії виробництва нітратної кислоти

Перший завод синтетичної нітратної кислоти, яка вироблялась на основі каталітичного окиснення аміаку (спосіб В. Оствальда), був побудований в Німеччині у 1909 р., пізніше — в інших країнах, але виробництво було недосконалим.

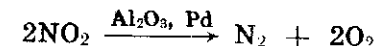
В Україні нітратну кислоту виробляли з чилійської селітри. У роки першої світової війни, коли попит на нітратну кислоту у зв'язку із її стратегічним значенням почав зростати, виникла потреба в пошуках способів добування кислоти без використання імпоротної селітри.

У 1915 р. інженер І. І. Андреев розробив досконаліший спосіб каталітичного окиснення аміаку. Наприкінці 1916 р. в Донецьку було споруджено перший завод, що виробляв нітратну кислоту за цим способом. З розвитком виробництва синтетичного аміаку даний спосіб набув поширення в усіх країнах світу.

Але на перших нітратнокислотних установках процес проводився лише під атмосферним тиском. При цьому 90 % NO окиснювалось, а 10 % викидалося в атмосферу з вихлопними газами. Багато заводів ще й досі працюють за таким способом. Вихлопний газ — «лисячий хвіст» — дуже шкідливий для всього живого.

Нині знайдено ряд хімічних способів боротьби з «лисячими хвостами». Наприклад, оксиди нітрогену відхідних газів розкла-

даються на азот і кисень за допомогою паладованого оксиду алюмінію як каталізатора цього процесу:



Цей спосіб боротьби із забрудненням атмосфери застосовують на багатьох сучасних установках. Якщо ж процес проводять при підвищеному тиску, то вдається майже повністю позбавитися оксидів нітрогену у відхідних газах.

§ 29. Основні напрями вдосконалення виробництва нітратної кислоти

У зв'язку із зростаючою потребою сільського господарства у мінеральних добривах обсяг виробництва нітратної кислоти дедалі зростає. Розробляються нові комбіновані системи великої потужності. Вони проектується на основі застосування кисню і концентрованих оксидів нітрогену, що дадуть можливість значно зменшити розміри апаратів і трубопроводів та відповідно знизити капіталовкладення.

Важливим напрямом є розробка високоактивних, селективних, термостійких, механічно міцних неплатинових каталізаторів, а також пошуки способів скорочення втрат платини та інших дорогоцінних металів за допомогою їх ефективного вловлювання.

Запитання і завдання для самоконтролю

82. Пригадайте хімічні властивості нітратної кислоти. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

83. Де застосовується нітратна кислота?

84. На які стадії поділяється виробництво нітратної кислоти? Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються на кожній із них.

85. Дайте фізико-хімічну характеристику реакцій, що лежать в основі виробництва нітратної кислоти.

86. Як впливають температура і тиск на реакцію окиснення оксиду нітрогену (II) в оксид нітрогену (IV)?

87. Як побудований і працює контактний апарат у виробництві нітратної кислоти?

88. Які переваги і недоліки добування нітратної кислоти під тиском?

89. Чому комбінована система виробництва нітратної кислоти є найбільш прогресивною? Відповідь обґрунтуйте.

90. Якими способами добувають концентровану нітратну кислоту?
91. Які загальні принципи хімічної технології використовують у виробництві нітратної кислоти?
92. Що таке «лисячі хвости» і як охороняють від них навколишнє середовище?
93. За якими основними напрямками вдосконалюється виробництво нітратної кислоти?
94. Обчисліть об'єм оксиду нітрогену (II), який можна добути при каталітичному окисненні 560 м³ аміаку в установках під атмосферним тиском, якщо об'ємна частка виходу оксиду нітрогену (II) становить 90 %.
95. Обчисліть масу аміаку, яка витрачається на добування нітратної кислоти масою 630 т, якщо втрати виробництва становлять 5 %.
96. З 1 т аміаку добувають 5,7 т нітратної кислоти, масова частка HNO₃ в якій 60 %. Обчисліть вихід продукту (у відсотках).

РОЗДІЛ 6

ВИРОБНИЦТВО МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Мінеральні¹ добрива — це мінеральні сполуки, головним чином солі, які містять елементи живлення рослин і використовуються для підвищення родючості ґрунтів.

До складу рослин входять близько 80 хімічних елементів. З них основну масу становлять Карбон, Оксиген, Гідроген. Життєво важливими елементами є Нітроген, Фосфор, Калій, Кальцій, Магній, Сульфур, Ферум, Бор, Манган, Купрум, Цинк та ін.

Джерелами речовин, необхідних для живлення рослин, є повітря, що їх оточує, і ґрунт, в якому вони зростають.

Карбон у вигляді оксиду карбону (IV) і кисень рослини дістають з повітря.

Гідроген вони одержують з атмосферними осадами і вологою, яка є в ґрунті.

Нітроген надходить у рослину з ґрунту через кореневу систему у вигляді розчинів нітратів, сечовини, аміаку тощо. Деяку кількість Нітрогену рослини одержують завдяки фіксації азоту повітря бульбочковими бактеріями. Але ці природні процеси не забезпечують потреби рослин у Нітрогені, тому його вносять у ґрунт з добривами.

Фосфор рослини дістають з ґрунту у вигляді розчинних фосфатів. Проте вміст цих солей в ґрунті невеликий, тому й Фосфор вони одержують головним чином завдяки внесенню добрив у ґрунт.

Калій також вноситься в ґрунт із добривами.

Бор, Сульфур, Купрум, Кобальт та деякі інші елементи у невеликих кількостях необхідні для розвитку рослин. Ці елементи

¹ *Мінерал* — природна неорганічна хімічна сполука, яка входить до складу земної кори і звичайно є предметом видобутку як корисна копалина (*мінеральний* — прикметник від *мінерал*).

називають у сільськогосподарській практиці *мікроелементами*, а добрива, що їх містять — *мікродобривами*.

Мінеральні добрива збагачують ґрунт поживними елементами, змінюють реакцію ґрунтового розчину, впливають на мікробіологічні процеси в ґрунті. Тому використання їх сільським господарством становить щорічно сотні мільйонів тонн. Зростаюча потреба у добривах зумовлює швидкий розвиток цієї галузі хімічної промисловості. Зважаючи на різноманітність ґрунтово-кліматичних умов, в Україні збільшується не лише кількість вироблюваних добрив, а й їх асортимент.

Сировиною для виробництва мінеральних добрив є природні мінерали, продукти й відходи хімічної промисловості. Добрива добувають з природних фосфатів, боратів, природних солей калію, магнію та ін. Джерелом сировини для виробництва нітратних добрив є атмосферне повітря.

§ 30. Класифікація добрив

Добрива класифікують за різними ознаками: за походженням, складом, фізико-хімічними властивостями (передусім за розчинністю у ґрунтових водах), агрохімічним значенням та ін.

За походженням добрива поділяють на *природні й штучні*. Природні добрива — це суміш природних речовин, які не зазнали переробки: гній, зола рослин, агрономічні руди (фосфорити й апатити). Вони широко використовуються в сільському господарстві, але часто поживні елементи містяться в них не в тій кількості і не в тих співвідношеннях, як це потрібно для збільшення врожайності. Щодо агрономічних руд — фосфоритів і апатитів, то хоч вони й містять значну кількість Фосфору, але він перебуває там у важкозасвоєній формі, бо ці руди нерозчинні у воді.

Недоліки, властиві природним добривам, і дедалі зростаюча потреба у добривах зумовили необхідність синтезу штучних добрив. Їх добувають переробкою природних матеріалів.

За походженням добрива можна поділити також на:

мінеральні — неорганічні солі й органічна сполука карбамід (сечовина);

органічні — гній, компости, зелені добрива;

органомінеральні — суміш органічних і мінеральних добрив;

бактеріальні — препарати, що містять корисні для сільськогосподарських культур поживні мікроорганізми. Їх застосовують для посилення біологічних процесів у ґрунті, що

сприяють нагромадженню засвоєваних форм поживних елементів. З цією метою в ґрунт вносять культури відповідних мікроорганізмів, наприклад нітрагін, який містить бульбочкові бактерії, що зв'язують атмосферний азот, або фосфобактерин, який розщеплює органічні фосфати, та ін.

За складом добрива поділяють на *нітратні, фосфатні, калійні* тощо.

За кількістю поживних елементів розрізняють *прості і комплексні добрива*. Прості добрива містять тільки один поживний елемент, наприклад, аміачна селітра NH_4NO_3 — Нітроген, суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — Фосфор, хлорид калію KCl — Калій.

Комплексні добрива містять кілька поживних елементів у різних поєднаннях. Наприклад, калійна селітра KNO_3 — Нітроген і Калій, амофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — Нітроген та Фосфор, нітрофоска $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — Нітроген, Фосфор і Калій (не для запам'ятовування).

Особливу групу становлять мікродобрива, що містять елементи, необхідні рослинам у дуже малих кількостях для стимулювання їх росту і розвитку (Бор, Манган, Цинк, Купрум, Молібден та ін.). Їх вносять у ґрунт в кількостях, що вимірюються кілограмами або частками кілограму на 1 га. Мікродобрива значно підвищують врожайність, стійкість рослин проти захворювань і навіть поліпшують сільськогосподарські культури.

За вмістом поживних елементів розрізняють *звичайні добрива й концентровані*. До останніх належать добрива, масова частка поживних речовин в яких перевищує 30 %.

За ступенем розчинності у ґрунтових рідинах добрива поділяють на *водорозчинні й розчинні у ґрунтових кислотах*. Всі нітратні й калійні добрива розчинні у воді. Водорозчинні добрива найлегше засвоюються рослинами, але вони скоріше вимиваються ґрунтовими й дощовими водами, отже, частина з них використовується непродуктивно.

До розчинних у ґрунтових кислотах належить багато фосфатних добрив. Вони повільніше засвоюються рослинами, зате довше зберігаються в ґрунті.

За агрохімічним значенням добрива поділяють на *прямі й непрямі*. Прямі добрива — нітратні, фосфатні, калійні — містять поживні елементи, які безпосередньо засвоюються рослинами з ґрунтових розчинів. Їх вносять у ґрунт з метою підживлення рослин. Непрямі добрива вносять у ґрунт для поліпшення його фізичних, хімічних та біологічних властивостей. Для цього використовують вапняк, доломіт, гіпс та ін.

Якість добрив обумовлюється різними факторами. Велике значення має вміст у добривах поживних елементів. Чим вища

кількість поживних елементів і менше баласту, тим цінніше добриво. Застосування концентрованих добрив дає можливість скоротити витрати на їх перевезення, тару і зберігання, на внесення їх у ґрунт. Ось чому перед туковою промисловістю стоїть завдання переходу до випуску лише концентрованих добрив.

Якість добрив, крім високої концентрації поживних речовин, визначається також їх фізичними властивостями. Добрива повинні бути малогігроскопічними (здатність погано вбирати вологу), сухими, розсипчастими, зручними для розсіювання механічними сівалками. Вони не повинні злежуватися у грудки. Частинки добрив мають бути не дуже великими, щоб рослини могли витягувати з них поживні речовини, але й не дуже малими, бо в такому разі вони рознеситимуться вітром, розпорошуватимуться при транспортуванні, швидко розчиняться й стікатимуть у глибинні шари ґрунту. Водорозчинні добрива повинні якомога повніше зберігатися в ґрунті. Таким вимогам відповідають гранульовані добрива (у вигляді кульок діаметром 2—4 мм), які можна вносити в ґрунт механізованими способами.

§ 31. Нітратні добрива. Виробництво нітрату амонію

До складу нітратних добрив Нітроген може входити у вигляді катіона NH_4^+ , аніона NO_3^- , амідної групи NH_2 . Відповідно до цього нітратні добрива поділяють на:

- аміачні* — аміак, аміачна вода, сульфат амонію;
- нітратні* — нітрати натрію або кальцію;
- аміачно-нітратні* — нітрат амонію;
- амідні* — карбамід (сечовина).

Всі нітратні добрива водорозчинні і добре засвоюються рослинами. Але вони легко виносяться з ґрунту (вимиваються) під час великих дощів або зрошування.

Широкого розповсюдження набули рідкі нітратні добрива — аміак, аміачна вода й аміакати (водні розчини карбаміду або аміачної селітри, насичені аміаком). Рідкі добрива порівняно дешеві, рівномірно розподіляються в ґрунті. Їх використання дає можливість механізувати процеси навантаження, вивантаження і внесення в ґрунт. Рідкі добрива мають високу концентрацію поживних елементів (масова частка Нітрогену в аміачній воді близько 20 %), а їх склад може відповідати будь-яким вимогам споживача. Недоліки рідких добрив пов'язані з труднощами їх перевезення і зберігання.

З твердих добрив найбільш розповсюдженим є нітрат амонію.

Виробництво нітрату амонію. Нітрат амонію, або аміачна селітра NH_4NO_3 , — безбаластне тверде добриво, масова частка Нітрогену в аміачній і нітратній формах становить 35 %. Завдяки цьому добриво може застосовуватися на будь-яких ґрунтах і для будь-яких культур, воно добре розчиняється у воді. Поряд із перевагами аміачна селітра як добриво має істотні недоліки: вона дуже гігроскопічна, через що її кристали і гранули на повітрі швидко розпливаються і злежуються в грудки, а потім і у монолітну масу (через поліморфні перетворення кристалів, тобто перехід їх з однієї кристалічної форми в іншу).

Найефективнішим засобом боротьби із злежуваністю нітрату амонію є введення добавок фосфату і сульфату амонію, нітрату магнію та ін., які пригнічують поліморфні перетворення при виготовленні добрива. Щоб зменшити злежуваність селітри, гранули обприскують розчинами поверхнево-активних речовин (ПАР), обпудрюють порошками малогігроскопічних речовин — каоліном, фосфоритним борошном та ін.

Добувають аміачну селітру способом безпосередньої нейтралізації нітратної кислоти аміаком:

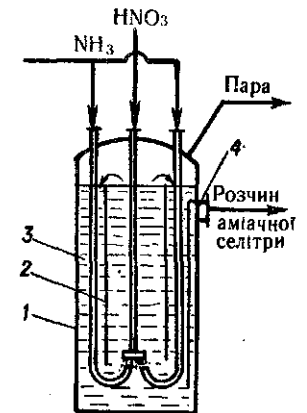


Ця реакція необоротна, екзотермічна, некаталітична, гетерогенна, тому швидкість її залежатиме від поверхні стикання газу і рідини.

Наступні дії полягають у відокремленні продукту реакції у вигляді безводної солі. Ось чому виробничий процес поділяється на такі стадії: а) нейтралізація нітратної кислоти аміаком; б) упарювання розчину; в) грануляція плаву.

Сировинні матеріали — синтетичний аміак і розведена нітратна кислота (масова частка HNO_3 50—55 %) — безперервно надходять у реактор, побудований у такий спосіб, що повністю використовується теплота реакції, яка в ньому відбувається. Цей апарат називається нейтралізатором.

Нейтралізатор (мал. 23) являє собою посудину з неіржавної сталі циліндричної форми 1, всередині якої міститься друга циліндрична посудина 2, куди безперервно подають газоподібний аміак



Мал. 23. Нейтралізатор:
1 — корпус апарата; 2 — внутрішній циліндр; 3 — кільцевий простір; 4 — труба.

і нітратну кислоту. Внутрішній циліндр є зоною нейтралізації, а кільцевий простір між зовнішнім та внутрішнім циліндрами — зоною випарювання. Розчин аміачної селітри, що утворився в циліндрі 2, надходить у кільцевий простір 3, а теплота, що виділилася під час реакції нейтралізації в циліндрі 2, через його стінки передається розчину, що міститься в кільцевому просторі, і цей розчин упарюється.

Отже, теплота екзотермічної реакції між аміаком і нітратною кислотою використовується в процесі самої реакції для випарювання води й концентрування розчину.

Водяна пара виходить з кільцевого простору зверху. Упарений розчин селітри видаляється з реактора через трубу 4. Масова частка NH_4NO_3 в ньому становить 92—93 %. Ось чому його подають у донейтралізатор, куди знову надходить газоподібний аміак для додаткової нейтралізації слабкокислого розчину. Це потрібно робити для безпечної роботи установки. Адже нітрат амонію — вибухонебезпечна речовина. Нейтралізований розчин нітрату амонію (з надлишком вільного аміаку) подають у випарний апарат (мал. 24), де під вакуумом (чому?) здійснюють остаточне випарювання води, використовуючи для цього пару, що виходить з нейтралізатора. Утворюється гарячий плав аміачної селітри, масова частка NH_4NO_3 в якому становить

близько 99,8 %. Гарячий плав насосом подають у верхню частину грануляційної башти.

Грануляційна башта — це порожниста залізобетонна споруда заввишки 50—55 м, у верхній частині якої розміщено обертовий розбризкувач (акустичний віброгранулятор). Він розбризкує гарячий плав. Знизу в башту назустріч бризкам селітри подають вентиляторами холодне повітря. Висота польоту гранул достатня для повної кристалізації краплин плаву, їх твердіння й охолодження до 90—100 °С. Гранули падають у нижню частину башти — в бункер і з нього вивантажуються конвеєром у холодильник киплячого шару для додаткового охолодження, після чого подаються на склад. Вихід продукту становить майже 99 %.

В Україні виробництво аміачної селітри (спочатку для потреб військової промисловості) було налагоджено ще в 1915 р. на Донбасі у Костянтинівці, з 1917 р. — в Донецьку. Аміачна селітра і нині залишається основним нітратним добривом в Україні. Її виробництво впроваджено на Дніпродзержинському, Горлівському та інших хімічних комбінатах.

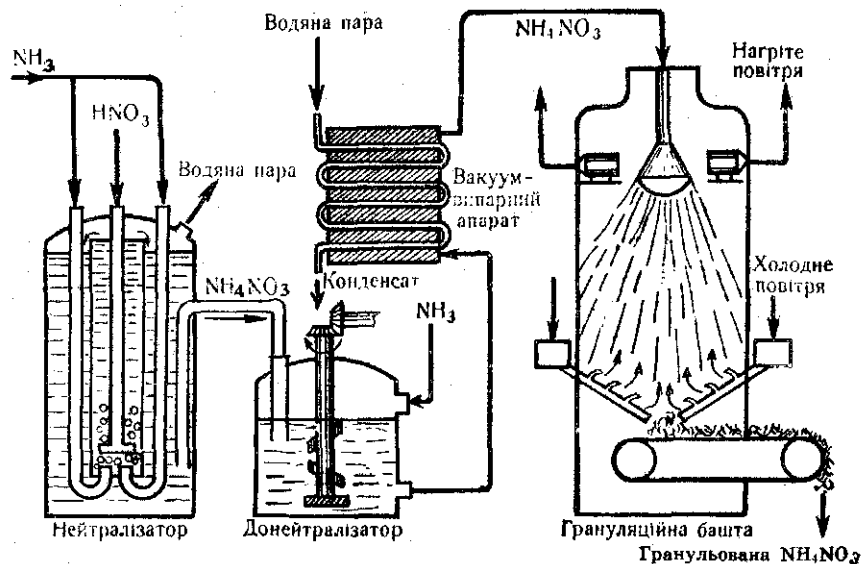
§ 32. Виробництво карбаміду

Карбамід (сечовина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ являє собою білі кристали, що добре розчиняються у воді. Його використовують у сільському господарстві як висококонцентроване добриво (масова частка азоту становить 46 %) і як добавку до корму жуйних тварин (замінює 30 % білків у раціоні). Застосовують карбамід і в промисловості для виготовлення пластмас (амінопластів), у виробництві деяких синтетичних волокон (урилоу), лаків, яким властива міцність, тепло- і світлостійкість, клеїв, нечутливих до вологи. У фармацевтичній промисловості на основі карбаміду виробляють безпечні й снотворні засоби. Він використовується як очисник нафтопродуктів і стабілізатор вибухових речовин. Отже, карбамід — багатотонний продукт, виробництво якого швидко зростає.

Сировиною для виробництва карбаміду є рідкий аміак і газоподібний оксид карбону (IV) — відхід при добуванні водню з природного газу. В основі синтезу карбаміду лежить складний процес, який сумарно можна виразити таким рівнянням:



Реакція оборотна, екзотермічна, гетерогенна, некаталітична. Зміщенню рівноваги вправо сприяє підвищення тиску. При цьому збільшується і швидкість реакції, в результаті чого зростає

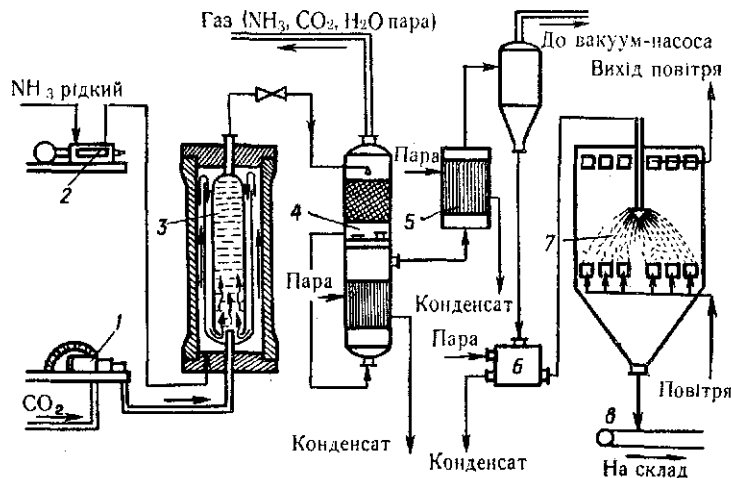


Мал. 24. Виробництво аміачної селітри.

вихід карбаміду. Зміщенню рівноваги у бік утворення карбаміду сприяє і надлишок аміаку. Крім того, надлишок аміаку в реакційній масі зменшує корозію апаратури. Швидкість реакції збільшується з підвищенням температури. Але підвищення її до 200 °С посилює корозію апаратів і збільшує швидкість побічних реакцій. Отже, оптимальними умовами синтезу карбаміду є температура до 200 °С, тиск близько 20 МПа і 100 %-вий надлишок аміаку від теоретично необхідної кількості: якщо за рівнянням реакції на 1 моль CO_2 треба 2 моль NH_3 , то практично беруть 4 моль NH_3 . Але навіть за таких оптимальних умов вихідні речовини не повністю перетворюються на кінцевий продукт. Вихід карбаміду становить 60—70 %. Застосовуючи принцип циркуляції непрореагованих NH_3 й CO_2 , вдається значно підвищити вихід продукту і знизити його собівартість.

Спрощену технологічну схему виробництва карбаміду показано на малюнку 25. Основним реакційним апаратом є колона синтезу.

Колона синтезу — товстостінний реактор до 24 м заввишки і діаметром 1,5 м, виготовлений із легованої сталі. У середині колони розміщені один в одному два циліндри, що запобігають перегріванню корпусу й агресивній дії реакційного середовища (вологий оксид CO_2).



Мал. 25. Спрощена схема добування карбаміду:

1 — компресор; 2 — аміачний насос; 3 — колона синтезу; 4 — ректифікаційна колона; 5 — вакуум-апарат; 6 — збірник плав; 7 — грануляційна башта; 8 — транспортер.

Рідкий аміак, вуглекислий газ і оборотний (циркуляційний) розчин під тиском 20 МПа змішуються і надходять в колону синтезу. У реакційному просторі колони (внутрішній циліндр) відбуваються складні хімічні реакції, внаслідок яких утворюється карбамід. Процес синтезу карбаміду в колоні відбувається безперервно і автотермічно за 30—40 хв.

Щоб виділити карбамід, добутий розчин відводять з колони, дроселюють¹ до тиску 1,5—2 МПа і подають у дистиляційну колону. Тут надлишковий аміак (та інші домішки, що є продуктом розкладу амонійних солей карбонатної кислоти) відганяють і повертають у виробництво за принципом циркуляції. А розчин упарюють у випарному апараті спочатку частково, потім повністю під зниженим тиском (щоб уникнути розкладання карбаміду). Добутий плав подають у грануляційну башту, де розбризкуванням здійснюють грануляцію карбаміду. Завдяки циклічній схемі виробництва вихід карбаміду становить 93—96 %.

Реакція синтезу карбаміду була відкрита російським вченим, вихованцем Київської хімічної школи О. І. Базаровим ще у 1868 р. Але перша промислова установка була збудована тільки в 1922 р. В Україні виробництво карбаміду розпочато у 1958 р. на Северодонецькому хімічному комбінаті.

§ 33. Фосфатні добрива

Фосфор — життєво важливий елемент. Він входить до складу ферментів, вітамінів, нуклеїнових кислот, які є в усіх живих організмах. Нуклеїнові кислоти беруть участь у синтезі білків, у зростанні, розмноженні, передаванні спадкових ознак живої клітини. Без Фосфору неможливе утворення хлорофілу, отже, й засвоєння рослинами вуглекислого газу. При нормальному фосфатному живленні прискорюється розвиток і дозрівання плодів рослин, поліпшується хімічний склад рослинної продукції. Рослини потребують багато Фосфору. В ґрунті його міститься достатньо, а з врожаєм значна частина Фосфору виноситься. Тому розвиток інтенсивного сільського господарства можливий лише за умови внесення в ґрунт необхідної кількості фосфатних добрив.

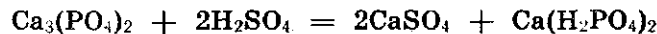
Сировиною для виробництва фосфатних добрив є природні сполуки Фосфору — фосфорити й апатити. Вони містять Фосфор

¹ Дроселювання — падіння тиску рідини, пари чи газу в результаті проходження через дросель (звуження трубопроводу, вентиль, кран тощо).

у вигляді нерозчинного фосфату кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Із фосфатів виробляють фосфоритне борошно, яке використовується як фосфатне добриво. Фосфор, що міститься в ньому, дуже мало й повільно засвоюється рослинами. Отже, фосфоритне борошно належить до важкозасвоюваних добрив, але на кислих підзолистих ґрунтах воно виявляється ефективним.

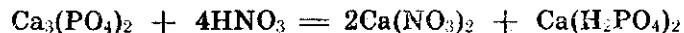
Щоб дістати легко засвоювані добрива, фосфорити піддають хімічній переробці, яка полягає у перетворенні нерозчинної у воді середньої солі у розчинну кислоту сіль. Таким способом виготовляють найважливіші фосфатні добрива — суперфосфат, преципітат та ін.

У нашій державі значна частина фосфатних добрив виробляється з використанням сульфатної кислоти. Так, для виготовлення суперфосфату дрібно розмелений природний фосфорит змішують із сульфатною кислотою і завантажують у безперервно діючі камери, де реакція закінчується:



В результаті дістають суміш сульфату кальцію з дигідрофосфатом кальцію, який порівняно легко розчиняється у воді. Ця суміш у подрібненому або гранульованому вигляді називається *простим суперфосфатом*. Він характеризується невисоким вмістом поживних речовин.

Проте останнім часом успішно впроваджується спосіб нітратно-кислотної переробки фосфатів:



Цей спосіб перспективніший, бо нітратна кислота є не тільки засобом переведення незасвоюваної форми фосфатних сполук у засвоювану, а й сама вносить у добриво корисний елемент — Нітроген. Важливо й те, що у добриві відсутній фосфогіпс, але утворюється нітрат кальцію, який залишається в добриві і погіршує його якість.

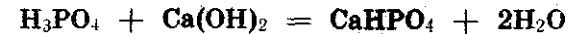
Значно ціннішим фосфатним добривом є подвійний суперфосфат — продукт фосфатнокислотної переробки фосфатів:



На відміну від простого суперфосфату подвійний суперфосфат не містить сульфату кальцію, а це знижує витрати на його перевезення і внесення в ґрунт. Отже, економічно вигідніше виробляти подвійний суперфосфат.

Преципітат — фосфатне добриво, до складу якого входить гідрофосфат кальцію CaHPO_4 . Він нерозчинний у воді, але розчиняється після внесення його в кислі ґрунти. Процес добу-

вання преципітату полягає у нейтралізації фосфатної кислоти вапняним молоком:



Преципітат — цінне добриво, масова частка P_2O_5 в якому становить 42 %. Але висока вартість добрива обмежує його виробництво.

Томасшлак — відхід металургійного виробництва, який застосовується як фосфатне добриво. Після виплавлення сталі з чавуну з високим вмістом Фосфору утворюється шлак, в якому частка P_2O_5 у засвоюваній рослинами формі становить 20 % й CaO — 50 %, що робить його особливо придатним для кислих ґрунтів.

Перший суперфосфатний цех в Україні був збудований у 1900 р. на хімічному заводі в Одесі. Він працював на імпортованій сировині (марокканські фосфорити і турецький колчедан). У 1906 р. Д. М. Прянишников провів обстеження вітчизняних покладів фосфоритів в Україні і вивчив можливість їх переробки. В результаті у 1912 р. став до ладу Вінницький суперфосфатний завод, який працював в основному на місцевих подільських фосфоритах. На Маріупольському заводі (1903 р.) у цей час виробляли вже томасшлаки, а з 1915 р. — й на Керченському. Випуск томасшлаків на цих заводах зумовлений переробкою керченської залізної руди, яка у великих кількостях містить Фосфор.

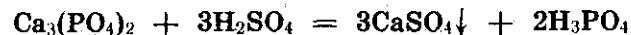
Нині фосфатні добрива (суперфосфат) виробляють на Костянтинівському і Сумському хімічних комбінатах. Розширення посівних площ під цукрові буряки збільшує попит на суперфосфат і стимулює дальший розвиток його виробництва.

§ 34. Виробництво фосфатної кислоти

Фосфатна кислота — важливий продукт хімічної промисловості. Вона широко використовується у виробництві добрив, її застосовують також для виготовлення реактивів, багатьох органічних речовин, для створення захисних покриттів на металах, для добування фосфатних солей, які застосовуються у виготовленні емалей, у фармацевтичній промисловості. Очищену фосфатну кислоту використовують, щоб надати кислуватого смаку безалкогольному напою, і для освітлення цукру. Нині фосфатна кислота має не менше значення, ніж сульфатна й нітратна. Виробництво її швидко зростає і вдосконалюється.

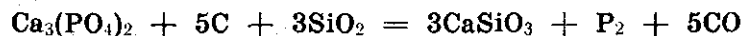
У промисловості фосфатну кислоту добувають двома способами: екстракційним і термічним.

В основі екстракційного способу лежить обробка природних фосфатів сірчаною кислотою при 60—80 °С:

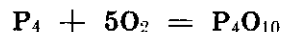


Фосфатну кислоту, що утворюється, відфільтровують від сульфату кальцію і концентрують випарюванням під вакуумом (чому?) при нагріванні топковими газами.

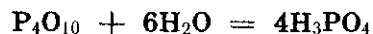
Термічний (електротермічний) спосіб добування фосфатної кислоти полягає у відновленні природних фосфатів до елементарного фосфору в електричних печах при 1500—1600 °С карбоном (коксом) у присутності кремнезему (піску). При високій температурі відбувається часткова дисоціація фосфату кальцію на оксид фосфору (V) й оксид кальцію. Перший відновлюється коксом до фосфору, а другий утворює з оксидом силіцію (IV) силікат. Для білого фосфору характерний склад молекул P₄, але при високій температурі вони дисоціюють на молекули P₂, тому добування фосфору електротермічним способом можна виразити таким рівнянням:



Утворюється білий фосфор у пароподібному стані (склад молекул при температурі вище за 1000 °С — P₂). Газоподібну суміш білого фосфору й оксиду карбону (II) пропускають крізь воду. При цьому білий фосфор конденсується, склад його молекул стає P₄. Фосфор спалюють (найчастіше спалюють фосфорну пару, котра виходить з печі) і дістають оксид фосфору (V) P₂O₅. Але густина його пари відповідає формулі P₄O₁₀. Отже, молекули оксиду фосфору (V) димерні:



Утворення оксиду фосфору P₂O₅ небажане, бо при дальшому вбиранні його водою можуть утворитися різні фосфатні кислоти. Щоб цього уникнути, дають надлишок кисню (повітря). Далі відбувається гідратація оксиду фосфору (V), він вбирається гарячою водою:



У результаті дістають дуже чисту й висококонцентровану термічну фосфатну кислоту з масовою часткою H₃PO₄ у межах 85—95 %. Можна дістати й суміш різних фосфатних кислот. Адже реакція відбувається послідовно: через утворення метафосфатної та інших кислот. Склад кінцевого продукту залежить від температури й співвідношення кількостей реагентів.

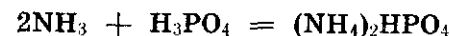
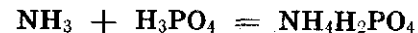
На відміну від екстракційної термічну фосфатну кислоту можна добувати з яких завгодно фосфатів, у тому числі і низькоякісних, і притому високого ступеня чистоти. Перевагою термічної кислоти є й те, що її можна використовувати для добування не тільки фосфатних добрив, а й кормових фосфатів, синтезу органічних сполук, технічних фосфатних солей і реактивів. До недоліків належить висока вартість термічної кислоти у зв'язку з великим витрачанням електроенергії на її добування: на виробництво 1 т фосфору необхідно 17 000 кВт електроенергії.

§ 35. Комплексні добрива

Комплексні добрива поділяють на *складні* і *змішані*. Складні добрива добувають в результаті хімічних реакцій. Наприклад, калійну селітру KNO₃ (містить два поживних елементи — Нітроген і Калій) добувають внаслідок взаємодії хлориду калію KCl з нітратною кислотою HNO₃. А змішані добрива добувають механічним змішуванням простих. Прикладом типових змішаних добрив можуть бути тукосуміші.

Комплексні добрива належать до концентрованих, бо містять одночасно кілька поживних елементів. Крім Нітрогену, Фосфору й Калію, такі добрива часто містять мікроелементи. Завдяки цінним якостям комплексних добрив застосування їх у сільському господарстві забезпечує значне зниження трудових витрат.

Важливим складним комплексним добривом є *амофос*. Він утворюється під час взаємодії аміаку з фосфатною кислотою:



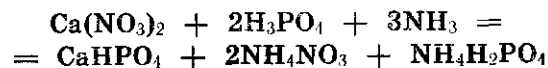
У результаті дістають суміш дигідрофосфату амонію NH₄H₂PO₄ (моноамонійфосфат) і гідрофосфату амонію (NH₄)₂HPO₄ (діамонійфосфат). Ця суміш є дуже цінним комплексним добривом, бо містить одночасно два поживних елементи — Нітроген і Фосфор. До того ж амофос — добриво водорозчинне, воно практично не має баласту, є концентрованим, характеризується високим вмістом поживних елементів (понад 55 %).

Нітрофоска — цінне комплексне добриво, що містить три поживних елементи: Нітроген, Фосфор, Калій у вигляді гідрофосфату кальцію CaHPO₄, аміачної селітри NH₄NO₃, фосфатів амонію (наприклад, дигідрофосфату NH₄H₂PO₄) і солей калію, найчастіше KCl.

Нітрофоску добувають при розкладанні фосфатів нітратною кислотою. Процес складний, у спрощеному вигляді його можна виразити таким сумарним рівнянням:



Утворюється розчин (витяжка), що містить фосфатну кислоту і нітрат кальцію. Останній під час переробки залишається в добриві й різко погіршує його якість. Щоб видалити $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, розчин виморожують при температурі до -10°C . При охолодженні відбувається кристалізація нітрату кальцію. Кристали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ легко відокремлюють від маточного розчину, який далі нейтралізують аміаком. Амонізація — складний процес, який спрощено можна записати таким рівнянням:



Добуту таким чином пульпу (суміш твердих частинок, завислих у рідині) упарюють, додають до неї хлорид калію KCl та гранулюють.

До змішаних комплексних добрив належать *тукосуміші*. Їх добувають механічним змішуванням простих добрив. Основна перевага тукосумішей порівняно зі складними добривами — це простота їх виготовлення, можливість варіювання співвідношенням поживних елементів. Якщо змішати, наприклад, фосфати амонію, хлорид калію, суперфосфат, сульфат амонію і додати мікродобрива (солі купруму, мангану, бору, молібдену), а також нейтралізуючі добавки (вапняк або доломіт), то утвориться тукосуміш із найкращими фізичними властивостями. Вона має низьку гігроскопічність, не злежується під час зберігання, нейтралізує вільні кислоти в ґрунтах, збагачує його одразу кількома поживними елементами.

Цінні якості комплексних добрив (складних і змішаних), а також значна економія порівняно з витратами праці при внесенні їх у ґрунт сприяють розвитку виробництва комплексних добрив.

В Україні виробництво комплексних добрив, зокрема нітрофоски, вперше розпочато в Дніпродзержинську в 1955 р. Тепер їх виробляють також на Вінницькому, Калуському, Стебницькому хімічних комбінатах.

§ 36. Калійні добрива

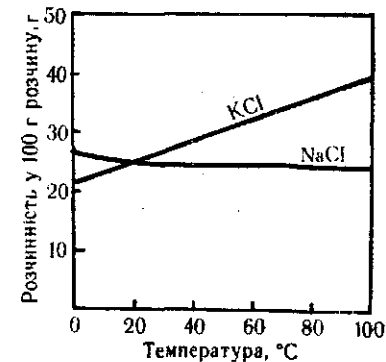
Калій належить до елементів, потрібних у значній кількості для живлення рослин. Хоч у ґрунті є чимало солей калію, але і виноситься він з деякими культурними рослинами (льоном, коноплею, тютюном та ін.) також у значній кількості.

Калій відкладається в рослинах головним чином у стебла, тому удобрення землі гноєм, що містить соломку, частково поповнює втрату калію. Проте, оскільки стебла перелічених рослин якраз використовуються для промислових цілей, більша частина калію виноситься з ґрунту разом із врожаєм, і для поповнення його втрат треба вносити в ґрунт калійні добрива.

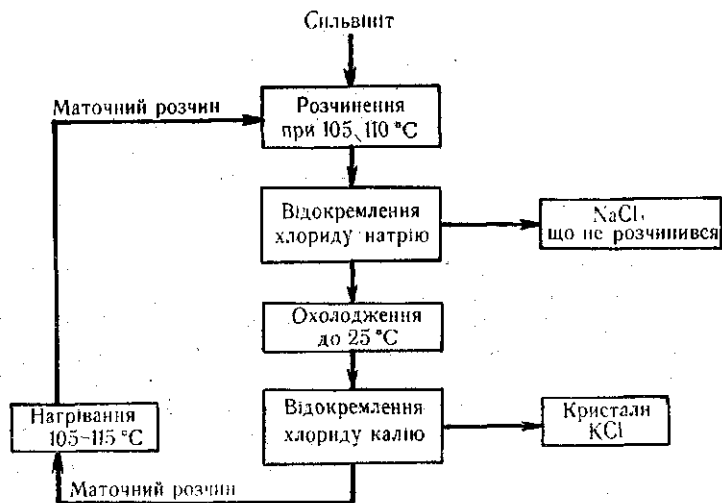
Джерелом добування калійних добрив є природні мінерали, які містять солі калію: сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каїніт $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Деяку частину природного сильвініту використовують безпосередньо як калійне добриво, але основну масу переробляють для добування хлориду калію. Значні поклади калійних солей є в Західній Україні.

Основний спосіб виробництва хлориду калію — хімічний, або галургійний. Він полягає у розділенні сильвініту на компоненти завдяки різній розчинності хлоридів натрію і калію. З діаграми розчинності в системі $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (мал. 26) видно, що розчинність KCl у гарячій воді вища, ніж у холодній, і чим вища температура води, тим більше хлориду калію можна розчинити в ній. А розчинність NaCl з підвищенням температури змінюється дуже мало, через що і в гарячій, і в холодній воді розчиняються майже однакові кількості хлориду натрію. Отже, якщо в гарячій воді розчинити сильвініт, то в розчин перейдуть і хлорид калію і хлорид натрію. При охолодженні такого розчину, насиченого при високій температурі обома солями, кристалізуватиметься тільки хлорид калію, бо із зниженням температури розчинність його зменшується. Хлорид натрію, розчинність якого майже не залежить від температури, залишиться в розчині. Кристали KCl випадають в осад. Розчин, що залишився після відокремлення кристалів хлориду калію (маточний розчин), використовується для розчинення нових порцій сильвініту.

Розгляньте принципову схему добування хлориду калію (мал. 27). На практиці обробку молотого сильвініту при температурі $105 - 115^\circ\text{C}$ здійснюють не водою, а маточним розчином, який містить хлорид натрію і дуже мало — хлориду калію.



Мал. 26. Залежність розчинності хлоридів калію і натрію від температури.



Мал. 27. Принципова схема добування хлориду калію.

хлоридом натрію, то з сільвініту переходить у розчин тільки хлорид калію, а хлорид натрію майже не розчиняється. Гарячий розчин хлориду калію відокремлюють фільтруванням від хлориду натрію, який не розчинився, після чого розчин охолоджують до температури 25 °С (чому?). При охолодженні розчину відбувається кристалізація KCl, а NaCl залишається в розчині. Кристали хлориду калію відокремлюють від розчину, висушують й упаковують. А маточний розчин нагрівають і за принципом циркуляції знову подають на обробку сільвініту.

Інший спосіб добування хлориду калію з сільвініту — флотаційний. Щоб зрозуміти суть цього способу, розгляньте малюнок 5, на якому показано принцип відокремлення частинок окремих мінералів, що ґрунтується на різній змочуваності їх рідиною (найчастіше водою). Але в даному разі вода не підходить, бо обидва хлориди розчиняються в ній.

На практиці подрібнений сільвініт змішують у його насичений розчин, до якого додають спеціальний флотореагент. Він покриває поверхню частинок хлориду калію, внаслідок чого вони стають незмочуваними (1). При продуванні через цю суміш повітря частинки KCl прилипають до бульбашок повітря, захоплюються ними і спливають, утворюючи на поверхні розчину густу піну. Частинки ж хлориду натрію змочуються рідиною й залишаються в розчині у завислому стані. З часом вони осідають на дно флотаційного апарата (2).

Кожний зі способів має свої недоліки і переваги. Так, недоліком галургійного способу є проведення процесу у двох протилежних напрямках — розчинення солі й кристалізація її. У зв'язку з цим збільшується витрачання енергії на нагрівання циркуляційного розчину солі. При флотаційному способі цих операцій немає, і в цьому його перевага. Крім того, хлорид калію, добутий методом флотації, менше злежується, бо на його поверхні адсорбуються гідрофобні (відштовхують воду, не змочуються) речовини. Проте флотаційний спосіб має й недолік: ступінь добування хлориду калію з сільвініту й вміст його в готовому продукті нижчі, ніж при галургійному способі.

Калійні добрива, зокрема золу рослин (містить K_2CO_3), використовували на Русі ще в допетровську епоху. Виробництво калійних добрив стало можливим з середини XIX ст., коли було відкрито родовища калійних солей. Так, в Україні у 1867 р. на Калуському соляному промислі розпочато видобування природних солей калію. Початок соляного промислу в Стебнику належить до XII ст. Майже до кінця XIX ст. поклади калійних солей у Передкарпатті вважалися незначними, тому розроблялися в основному поклади кам'яної солі. Експлуатація покладів калійних солей Калуського родовища розпочата з 1913 р. У 1940 р. на базі Калуського, Стебницького та Голинського рудників створені Калуський і Стебницький калійні комбінати. Калуський комбінат у 1967 р. об'єднався з експериментально-промисловою базою у Калуський хіміко-металургійний комбінат.

§ 37. Умови зберігання та раціонального використання добрив. Проблема охорони природи

Мінеральні добрива повинні зберігатися у закритих складських приміщеннях, які уберегають їх від розмивання дощем і рознесення вітром. У зв'язку з підвищенням санітарно-гігієнічних вимог заборонено використання добрив тонкого помолу (фосфоритне, вапняне борошно), зберігати «навалом», бо над ними легко здіймається курява. Грануляція добрив значно поліпшує умови їх зберігання. Найкраще, коли добрива зберігаються у міцних, непроникних для вологи багатощарових паперових або поліетиленових мішках. До того ж це значно знижує втрати добрив при зберіганні й особливо при транспортуванні.

Якщо добрива зберігаються безпосередньо на тимчасових польових площадках, їх прикривають.

Раціональне використання добрив передбачає суворе дотримання строків і доз їх внесення, щоб не порушувати цикли, що

встановилися в природі, структуру ґрунту, не забруднювати навколишнє середовище.

При внесенні добрив враховують фізико-хімічні і механічні властивості ґрунту, кліматичні умови та біологічні особливості рослин, а також під які культури вони вносяться. Так, наприклад, під культури, що споживаються в сирому вигляді (овочі, плодово-ягідні та кормові культури), дози внесення добрив, як правило, нижчі, порівняно з дозами під інші культури, щоб запобігти нагромадженню в них нітратів. Адже в організмі людини і тварин під впливом деяких видів кишкових бактерій з нітратів утворюються нітрити, які сполучаються з гемоглобіном крові і переводять його у метгемоглобін, що заважає кисневому живленню і може спричинити отруєння людини і тварин.

Працюючи з добривами, необхідно дотримувати правил особистого захисту. Попадаючи в очі, добрива можуть викликати подразнення слизової оболонки й рогівки, навіть її помутніння, а при попаданні на шкіру і слизові оболонки — подразнення, яке може викликати різні захворювання (екзему, дерматит та ін.). Пил мінеральних добрив впливає на органи дихання і спричиняє захворювання легень.

Щоб зменшити негативний вплив добрив на навколишнє середовище, треба використовувати їх раціонально:

- постійно поліпшувати технологію їх внесення;
- суворо дотримувати обґрунтованих наукою доз і термінів внесення;
- враховувати властивості вирощуваної культури і ґрунтово-кліматичні умови;
- кожне добриво застосовувати збалансовано з іншими макро-добривами і мікроелементами.

Отже, вносячи мінеральні добрива в ґрунт, людина свідомо втручається в природний кругообіг мінеральних елементів, впливає на фізико-хімічні та біологічні властивості ґрунтів, але не завжди позитивно.

§ 38. Роль хімії у розв'язанні продовольчої проблеми.

Альтернатива хімізації сільського господарства

Щоб забезпечити населення нашої держави продовольчими товарами і одночасно збільшити споживання високоякісних продуктів, необхідно підняти ефективність сільськогосподарського виробництва, насамперед забезпечити зростання виробництва зерна і продуктів тваринництва.

Важливою умовою успішного виконання цих завдань є зміцнення матеріально-технічної бази сільського господарства на основі механізації і хімізації виробництва.

Хімізація сільського господарства здійснюється у двох основних напрямках: хімізація землеробства і тваринництва.

Хімізація землеробства передбачає збільшення передусім поставок мінеральних добрив і поліпшення їх якості. І це зрозуміло. Адже при інтенсивному сільському господарстві з врожаєм виносяться з ґрунту сполуки багатьох хімічних елементів, особливо таких життєво важливих, як Нітроген, Фосфор, Калій та ін. Отже, поповнювати їх у ґрунті за допомогою внесення добрив вкрай необхідно.

Але хімізація землеробства цим не обмежується. Вона вимагає ще застосування пестицидів — хімічних засобів захисту рослин від шкідників, бур'янів, хвороб. Відомо, що в усьому світі загальні втрати врожаю від шкідників, бур'янів і хвороб рослин становлять майже одну третину від потенційно можливого врожаю. Ось чому виробництво пестицидів розвивається. У світовій практиці використовується близько 700 хімічних речовин як пестициди. При цьому в усіх країнах світу використання пестицидів регламентується законодавством.

При низькій культурі використання отрутохімікатів звичайно допускається значне перебільшення рекомендованих доз і кратності обробок, проведення суцільного обробітку замість вибіркового, широке використання авіації через відсутність наземної техніки тощо. Всі ці фактори призводять до перевитрат хімікатів, до зараження біосфери і самої людини, знищення комах, птахів, звірів, риб, до нагромадження отруйних речовин у продуктах. Протягом багатьох років пестициди, що використовуються у сільському господарстві, змиваються в річки (від 30 до 70 %) талими й дощовими водами і харчовими ланцюгами потрапляють до риб та акумулюються там, що може спричинити не тільки отруєння людей, а й мати генетичні наслідки. Відомо, що з роками в організмі людини рівень вмісту залишків пестицидів збільшується. Це свідчить про необоротний характер їх нагромадження. Що ж до бур'янів і шкідників, то з часом виводяться такі їх форми, які дуже стійкі навіть до високих концентрацій пестицидів, вкрай небезпечних для людини.

Безперечно, в сучасних умовах не можна повністю відкидати необхідність хімічних методів захисту рослин. Їх варто використовувати, але комплексно, разом із біологічними й агротехнічними методами.

Екологізація сільського господарства, зокрема землеробства, набула в світі багато досвіду. Цінний досвід є й в Україні. У Полтавській області відмовилися від використання пестицидів

і одержують не тільки вищі та якісніші врожаї, а й з меншими витратами. Екологічно чисті сільськогосподарські технології спрямовані на одержання довгострокового комплексного ефекту, зв'язаного з оздоровленням природного середовища, збереженням здоров'я нинішніх і майбутніх поколінь. *Екологізація землеробства — надійна альтернатива хімізації.*

У наш час набуває поширення інтегрований метод захисту рослин. Він включає комбінацію біологічних способів, агротехнічних прийомів, введення стійких сортів і мінімальне використання хімічних засобів захисту. Цей метод дуже корисний на перехідному етапі від хімічних методів до повної відмови від їх застосування.

Хімізація тваринництва стосується передусім його кормової бази: силосування й осолоджування кормів, використання кормових добавок (карбаміду, фосфатів кальцію, натрію, амонію), консервантів для кормів (оцтової, пропіонової, бензойної кислот), повноцінних білків — вітамінних добавок, кормових дріжджів, амінокислот, особливо лізину й метіоніну, які прискорюють ріст тварин і знижують витрачання кормів.

Використання хімічних кормових добавок, зокрема кормових фосфатів, дає можливість значно підняти продуктивність тваринництва. Так, за рахунок використання 1 т фосфатів можна додатково одержати 1 т м'яса і значно збільшити надой молока. Проте, якщо кормові фосфати майже позбавлені радіоактивних елементів — Урану і Торію, — що містилися у фосфоритах і апатитах, з яких їх добули, то рослини, що підживлювалися фосфатними добривами, певною мірою їх нагромадили. У різних частинах рослин ці елементи нагромаджуються нерівномірно. Так, коренеплоди, бульби, зерно, ягоди містять значно менше Урану, ніж інші частини рослин. У зерні ячменю, наприклад, його в 2 рази менше, ніж у соломі, в коренеплодах цукрових буряків — у 5 раз менше, ніж у гичці, а в бульбах картоплі — у 7 раз менше, ніж у бадиллі. Отже, певну дозу радіоактивних елементів сільськогосподарські тварини можуть дістати, споживаючи солому, гичку тощо.

Сучасна мікробіологічна промисловість виробляє у великих кількостях кормовий білок, амінокислоти, вітаміни, ферменти, необхідні для потреб переробки сільськогосподарської сировини в харчовій, рибній, легкій галузях промисловості.

За допомогою хімії виробляють препарати, які використовують у ветеринарії. Хімічна промисловість постачає сільському господарству полімери, з яких виготовляють молокопроводу, деталі доїльних апаратів, посуд для молока, предмети догляду за худобою, спецодяг для обслуговуючого персоналу, плівки для парників, для укриття силосної маси, тару для

транспортування й зберігання кормів і продуктів тваринництва, мийні засоби.

Отже, роль хімії у розв'язанні продовольчої проблеми (як і будь-якої іншої) подвійна: використання хімічних засобів приносить як користь, так і шкоду. Багато що залежить від хімічної освіченості, свідомості працівника, його екологічної культури.

§ 39. Розвиток виробництва мінеральних добрив в Україні

Виробництво мінеральних добрив продовжує зростати. Це пояснюється тим, що застосування їх в сільському господарстві сьогодні залишається однією з найважливіших умов життєзабезпечення суспільства. Розвиток і удосконалення промисловості мінеральних добрив здійснюється за такими напрямками:

підвищення вмісту поживних речовин, збільшення випуску концентрованих добрив — подвійного суперфосфату, карбаміду, рідких нітратних добрив;

збільшення асортименту;

розширення виробництва комплексних (складних і змішаних) добрив, які містять два чи більше поживних елементів у найбільш сприятливому співвідношенні;

випуск добрив лише в гранульованому вигляді;

розробка таких нітратних і комплексних добрив на основі полімерів карбаміду, які можуть тривалий час зберігатися в ґрунті, тобто тривало діяти;

розробка таких комплексних препаратів, які включають макро- і мікродобрива, пестициди, біологічно активні речовини;

розробка спеціальних біоорганічних добрив, збагачених як корисними мікроорганізмами, так і біокаталізаторами.

Виробництво мінеральних добрив повинно стати мало-відхідним, щоб шкідливі викиди в атмосферу і водоюми були скорочені до мінімуму. З цією метою замінюють водяне охолодження на повітряне, що значно скорочує витрачання води, переводять тукові заводи на безстічні схеми, впроваджують принципи комплексного використання сировини, циркуляції неперетворених вихідних реагентів — безвідхідні схеми, які повністю виключають забруднення природного середовища.

Запитання і завдання для самоконтролю

97. Що таке мінеральні добрива і яке вони мають значення?

98. Які з хімічних елементів є життєво важливими для рослин? Звідки їх вони беруть?

99. За якими ознаками і як класифікують добрива?
100. Наведіть приклади природних добрив і зазначте недоліки, які їм властиві.
101. Що ви розумієте під поняттям «якість добрив»?
102. Які нітратні добрива вам відомі? Напишіть формули і назвіть їх.
103. Схарактеризуйте переваги й недоліки нітрату амонію як добрива.
104. Запишіть рівняння синтезу нітрату амонію як добрива і наведіть фізико-хімічну характеристику цієї реакції.
105. Як побудований реактор синтезу аміачної селітри? Розкрийте залежність його будови від особливостей процесу, який в ньому відбувається.
106. Опишіть технологічну схему виробництва аміачної селітри, користуючись малюнком 24.
107. Як побудована і працює грануляційна башта?
108. Які загальні наукові принципи хімічної технології і з якою метою застосовуються вони у виробництві аміачної селітри?
109. Де застосовується карбамід? Що є сировиною для його виготовлення?
110. Запишіть сумарне рівняння реакції добування карбаміду і дайте фізико-хімічну характеристику цієї реакції.
111. Як побудована і працює колона синтезу у виробництві карбаміду?
112. Які загальні наукові принципи і з якою метою застосовують у виробництві карбаміду?
113. Яке з нітратних добрив — аміачна селітра чи карбамід — є більш цінним і чому?
114. Під льон і зернові культури вносять на 1 га в середньому 45 кг азоту (у перерахунку на елементарний Нітроген). В якій масі аміачної селітри міститься стільки Нітрогену?
115. Масова частка Нітрогену в гної становить 0,5 %. Обчисліть масу чистого сульфату амонію, що містить стільки ж Нітрогену, скільки його у 30 т гною, потрібного для удобрення 1 га ґрунту.
116. Яка роль Фосфору в житті природи?
117. З якою метою фосфорит або апатит обробляють сульфатною, нітратною чи фосфатною кислотами?
118. Що спільного й відмінного у простого і подвійного суперфосфату? Схарактеризуйте ці добрива й запишіть рівняння реакцій, які лежать в основі їх добування.
119. Що являє собою преципітат як добриво? Запишіть рівняння реакції його добування.
120. Що являє собою томашлак? Для чого його застосовують?
121. Обчисліть масову частку Фосфору в перерахунку на P_2O_5 у кристалогідраті подвійного суперфосфату.
122. Для нормального розвитку поросляти масою 15 кг йому щодоби дають підкорм, який містить 4 г Фосфору. Обчисліть масу фосфоритного борошна, масова частка чистого фосфату кальцію в якому становить 60 %, необхідного для забезпечення Фосфором 50 порослят на день.

123. З якою метою використовують фосфатну кислоту у сільському господарстві?
124. Розкрийте суть екстракційного способу добування фосфатної кислоти. Запишіть рівняння реакції, яка лежить в його основі.
125. У чому полягає термічний спосіб добування фосфатної кислоти? Запишіть рівняння реакцій, які лежать в його основі.
126. Порівняйте екстракційний і термічний способи добування фосфатної кислоти. Зазначте переваги й недоліки кожного з них.
127. Схарактеризуйте амофос як добриво. Запишіть рівняння реакцій його добування.
128. Що являє собою нітрофоска? До яких видів добрив вона належить і чому? Запишіть рівняння реакцій, які лежать в основі її добування.
129. Що таке тукосуміші? В чому полягають їх переваги?
130. Яке значення має Калій для живлення рослин?
131. Розкрийте суть галургійного способу переробки сильвініту.
132. На чому ґрунтується флотажний спосіб добування хлориду калію з сильвініту?
133. Порівняйте галургійний і флотажний способи добування хлориду калію. Зазначте переваги і недоліки кожного з них.
134. Під зернові культури вносять калійні добрива з розрахунку 40 кг на 1 га. Скільки треба хлориду калію, масова частка сторонніх домішок в якому 15 %, для удобрення 1 га ґрунту?
135. Для овочевих культур треба виготовити 10 кг тукосуміші. Яку масу нітрату амонію, хлориду калію і подвійного суперфосфату треба взяти, якщо масова частка поживних елементів у перерахунку на Нітроген, оксид калію і оксид фосфору (V) має бути такою: N—14 %, K_2O —18 %, P_2O_5 —18 %.
136. Чому суперфосфат не можна змішувати з гашеним вапном? Відповідь обґрунтуйте рівнянням реакції.
137. Комплексні добрива, що містять однакову масу Нітрогену і Калію, дуже цінні. В якому співвідношенні треба змішати нітрат натрію і сильвініт, масова частка K_2O в якому 20 %, щоб суміш містила однакові маси Нітрогену і Калію?
138. Яких умов зберігання і раціонального використання мінеральних добрив треба дотримуватися, щоб зменшити їх негативний вплив на навколишнє середовище?
139. У чому полягає суть хімізації землеробства?
140. Які альтернативи хімізації землеробства ви знаєте?
141. Що ви розумієте під хімізацією тваринництва?
142. За якими напрямками розвивається виробництво мінеральних добрив в Україні?

Кераміка	Скло	В'язучі матеріали
Будівельна: цегла і блоки з неї, черепиця, труби та ін. Облицювальна: плитки, кахлі, цегла для зовнішнього оздоблення будівель Вогнетривка: вогнетриви та вироби з них Тонка: посуд з порцеляни і фаянсу, художні вироби, раковини, умивальники та інші санітарно-гігієнічні вироби, деталі для електротехніки Спеціальна: вироби для радіо-ї авіапромисловості, приладобудування, кермети ¹ , пінокераміка	Господарські і технічні вироби із скла для електро-, радіо- та телевізійної промисловості Вироби для виготовлення оптичних матеріалів Хімічний та господарський посуд. Кварцове скло, кристаль, розчинне скло. Скловолокно і піноскло	Цемент, бетон, залізобетон, шлакобетон, пінобетон та ін.

РОЗДІЛ 7

ТЕХНОЛОГІЯ СИЛІКАТІВ

Силікати — солі силікатних та алюмосилікатних кислот. Вони широко розповсюджені в природі (майже 80 % маси земної кори) і становлять третину всіх відомих мінералів (польові шпати, глини, слюда, берил, топаз та ін.).

Силікати — основна сировина для виробництва кераміки, цементу, скла, соди, поташу, глазури, емалі і добування деяких металів (Li, Be, Zn, Al та ін.). Промисловість, яка виробляє матеріали або вироби, що складаються з силікатів (полісилікатів, алюмосилікатів), називається силікатною. Вона включає три найголовніші галузі: виробництво *кераміки, скла і в'язучих матеріалів*. Ці галузі виробляють різноманітні матеріали, які мають велике значення для народного господарства. Найважливіші з них наведені у таблиці 5.

§ 40. Виробництво кераміки

Керамікою називають вироби і матеріали, добуті спіканням глини та їх сумішей мінеральними добавками. Кераміка з'явилася в епоху неоліту — нового кам'яного віку (період 8—3-тє тисячоліття до н. е.). Основні види її — теракота¹, майоліка², фаянс, фарфор.

Виготовлення керамічних виробів складається з таких стадій: 1) підготовки сировини; 2) приготування керамічної маси; 3) формування виробів; 4) сушіння; 5) випалювання; 6) нанесення візерунків та поливи на вироби.

З усіх керамічних виробів найбільше виготовляється будівельної глиняної цегли. Сировиною для неї є суміш глинястих

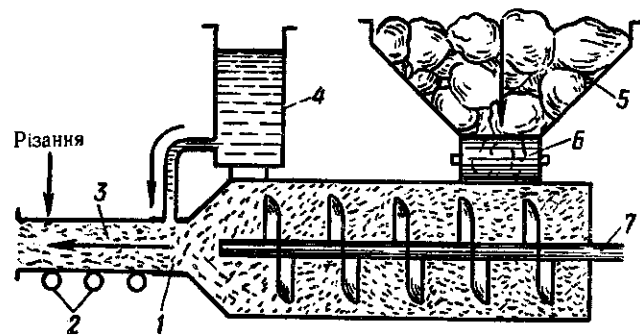
мінералів ($Al_2O_3 \cdot 3 - 5SiO_2 \cdot nH_2O$), піску (до 50 %) і сполук Феруму, які у процесі випалювання переходять в оксид феруму (III), що надає цеглі характерного червоного забарвлення. Якщо глина містить мало піску, то цегла під час сушіння і випалювання зменшуватиметься і розтріскуватиметься. Тому глину ретельно аналізують і, якщо потрібно, додають пісок.

У змішувачах глину перемішують з піском і зволожують її (масова частка води повинна становити 18—25 %). Утворюється однорідна маса певної консистенції — заміс. Його подають у завантажувальний бункер 5 стрічкового пресу для формування цегли (мал. 28). З бункера керамічна маса надходить через вальці 6 у робочий циліндр преса. Там обертається шнек 7, який пересуває керамічну масу і продавлює її крізь спеціальний мундштук 1, що змочується водою (вода відіграє роль мастила). Так відбувається додаткове перемішування та ущільнення маси, що у вигляді стрічки 3 рухається до різальної машини й розрізається на цеглу.

¹ *Кермети* — кераміко-металічні матеріали, добуті спіканням металічних і керамічних порошків. Вони поєднують цінні властивості кераміки й металів, з них виготовляють деталі турбін та авіаційних двигунів, різальні інструменти та ін.

¹ *Теракота* — неглазуровані керамічні вироби з пористим черепком, як правило, червоного, коричневого, рожевого кольору: облицювальні плити, архітектурні деталі, посуд, вази тощо.

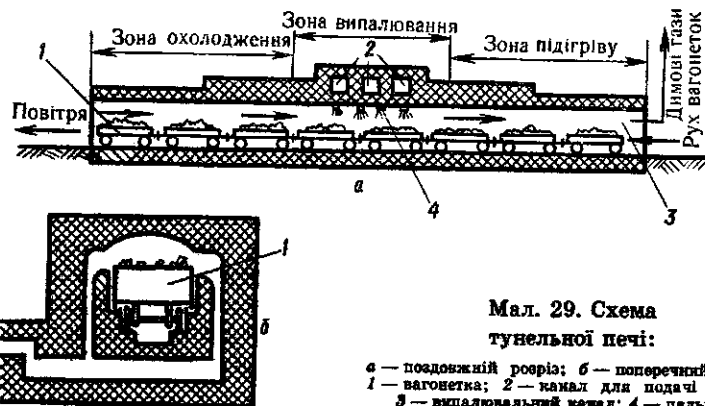
² *Майоліка* — вироби з кольорової опаленої глини, покриті поливою.



Мал. 28. Прес для формування цегли:

1 — мунштук преса; 2 — опорні ролики; 3 — глиняста маса у вигляді стрічки; 4 — заоложувач; 5 — завантажувальний бункер; 6 — вальці; 7 — шнек.

Сформовану цеглу-сирець просушують або у природних умовах повітрям, або димовими газами в сушарках різних типів. Найдосконалішими є тунельні печі безперервної дії (мал. 29). Така піч має всередині випалювальний канал (до 160 м завдовжки), в якому по рейках переміщуються вагонетки-платформи з цеглою. Піч обігрівають газоподібним (або рідким) паливом (температура 1050—1100 °С). При випалюванні цегла проходить послідовно зони підігрівання, випалювання й охолодження.



Мал. 29. Схема тунельної печі:

а — поздовжній розріз; б — поперечний розріз; 1 — вагонетка; 2 — канал для подачі повітря; 3 — випалювальний канал; 4 — пальник.

Процеси завантаження й вивантаження цегли механізовані. Надходження в піч газоподібного палива і повітря регулюють автомати. Тунельні печі дають велику економію палива завдяки застосуванню в них принципу протитечі та вико-

ристання теплоти відхідних газів. Внаслідок безперервності і механізації процесу цегла в тунельних печах висихає за два-три дні, тому продуктивність їх висока (до 150 тис. тонн на рік).

Вогнетривки. З розвитком високотемпературних процесів у металургії, хімічній промисловості, енергетиці дедалі більшого значення набуває вогнетривка кераміка. До вогнетривких матеріалів (наприклад, цегли) ставиться ряд вимог. Вони повинні мати високу вогнетривкість (істотно не змінювати своїх механічних властивостей за високих температур), хімічну стійкість (не взаємодіяти з агресивним середовищем, з кислотами чи основними розплавленими шлаками, гарячими газами тощо), термічну стійкість (витримувати багаторазові коливання температури в широких межах).

Застосовують в основному такі групи вогнетривків: *силікатні, алюмосилікатні, магнезитові* та ін.

Із силікатних вогнетривків найбільшого застосування набули динасові, масова частка кварцу SiO_2 в яких становить 93 %. Їх використовують для футеровки металургійних, коксових і тунельних керамічних печей. Динас є кислотоцеглою, тому виявляє високу стійкість проти кислотних шлаків. Його вогнетривкість у межах 1690—1730 °С.

З алюмосилікатних вогнетривків широкого розповсюдження набув шамот, масова частка SiO_2 в якому становить 50—60 % та Al_2O_3 — 30—45 %. Шамотні вогнетриви придатні для слабокислих і нейтральних середовищ, але недостатньо протидіють основним шлакам. Їх вогнетривкість у межах 1600—1750 °С. До шамотних виробів належить фасадна кераміка — цегла і плитки, якими облицовуюють будівлі.

Магнезитові вогнетриви виготовляють з магнезиту MgCO_3 , який у процесі випалювання перетворюється на оксид магнію (масова частка MgO понад 85 %). Вони виявляють високу стійкість проти дії основних шлаків, але малостійкі щодо коливань температури (термічна стійкість невисока). Їх вогнетривкість у межах 2300—2500 °С. Магнезитову і доломітову ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) цеглу використовують для мурування металургійних печей.

З керамічних матеріалів (корундових, карборундових, цирконієвих, торієвих, на основі карбідів, нітридів тощо), яким властива висока термо- і хімічна стійкість, виготовляють різні апарати й деталі для хімічних підприємств: тиглі, реторти, ливарні форми, трубопроводи, змішувачі, футеровку електро- та скловарних печей, облицювальні плитки та ін.

Фаянс (назва походить від італійського міста Фаенца, де він вироблявся) — керамічний матеріал з білим пористим черепком (водовбирання 8—12 %). Добувають випалюванням суміші білої глини, каоліну, кварцу, польового шпату. Застосовують для виготовлення сантехнічних, декоративних виробів, медичного обладнання, облицювальних плиток, посуду тощо.

Порцеляна — компактний, непроникний для води і газів (водовбирання 0,5 %), білий, просвічує у тонкому шарі, без пор, дзвінкий матеріал, найбагатіший із керамічних продуктів. Добувають випалюванням тонкої суміші з пластичної вогнетривкої білої глини, каоліну, польового шпату, кварцу. Має високу механічну міцність, термічну і хімічну тривкість, добрі електроізоляційні властивості.

Розрізняють технічний і господарський фарфор, вкритий поливою і неглазурований. Застосовують для виготовлення корозійнотривких хімічних апаратів, електро- та радіотехнічних виробів, високоякісного посуду, художньо-декоративних виробів та ін. Порцеляна — винахід стародавнього Китаю (IV—VI ст.). Правителі цієї країни перетворили виробництво порцеляни на державну таємницю, яка старанно оберігалася. У Західній Європі секрет порцеляни був відкритий одним з алхіміків лише у XVI ст., тоді почали виробляти так звану м'яку порцеляну (без каоліну). Тверда порцеляна була винайдена І. Бетгером і Е. Чирнгаузом у Саксонії, де 1709 р. з'явилася виробництво мейсенської порцеляни. В Росії завдяки виробництва порцелянових виробів було розв'язано спадкоємцем М. В. Ломоносова — Д. І. Виноградовим, який 1747 р. самостійно розробив склад порцелянової маси.

§ 41. З історії виробництва кераміки в Україні

Керамічна промисловість України почала розвиватися ще наприкінці XIX ст. В основному почали створюватися невеликі кустарні майстерні. Першим став до ладу у 1901 р. керамічний завод у Слов'янську, що виготовляв будівельну кераміку (плитки), пізніше — Харківський керамічний і в 1909 р. у Славуті фаянсовий завод, який, крім будівельної кераміки, виготовляв і господарський посуд. Сировина для керамічної маси і поливи завозилася з Німеччини та Австро-Угорщини. З часом, коли попит на керамічні вироби різко зріс, виникла гостра потреба у переході на вітчизняну сировину. Були розвідані родовища глини на Донбасі, каолінів, мергелю. На їх основі почали будувати нові керамічні заводи. У 1935 р. став до ладу Артемівський керамікотрубний завод, Донецький каменеливарний (1958 р.),

Львівський керамічний (1956 р.), Ясинуватський завод метлахських плиток (1958 р.) та ін. Керамічна промисловість України почала всебічно розвиватися. Нині Слов'янський комбінат — найбільше з керамічних підприємств: на ньому виробляється понад 250 видів виробів з порцеляни, фаянсу та іншої кераміки, які експортуються у різні країни світу.

§ 42. Мінеральні в'язучі матеріали

Мінеральні в'язучі матеріали — це порошкоподібні продукти, які при змішуванні з водою утворюють пластичну масу (тісто), що через певний час починає загусати, втрачає текучість і поступово перетворюється на тверде тіло — штучний камінь, у якого ще немає значної механічної міцності. Таке явище зветься *тужавінням*. Після цього продовжується поступове збільшення міцності (до певної межі) — тверднення, яке дає можливість застосовувати їх у будівельній справі для зв'язування цегли, блоків тощо.

За призначенням і властивостями мінеральні в'язучі матеріали в основному поділяються на повітряні (вапно, гіпс та ін.) і гідравлічні (портландцемент). Повітряні в'язучі матеріали здатні тверднути і зберігати свою міцність тільки на повітрі, а гідравлічні — і в повітрі, і у воді.

Вапно CaO (негашене, або палене) — білий порошок, який плавиться при температурі близько 2500 °С, — важлива промислова сировина. Вапно добувають випалюванням вапняку (або крейди). При цьому відбувається реакція термічної дисоціації карбонату кальцію:

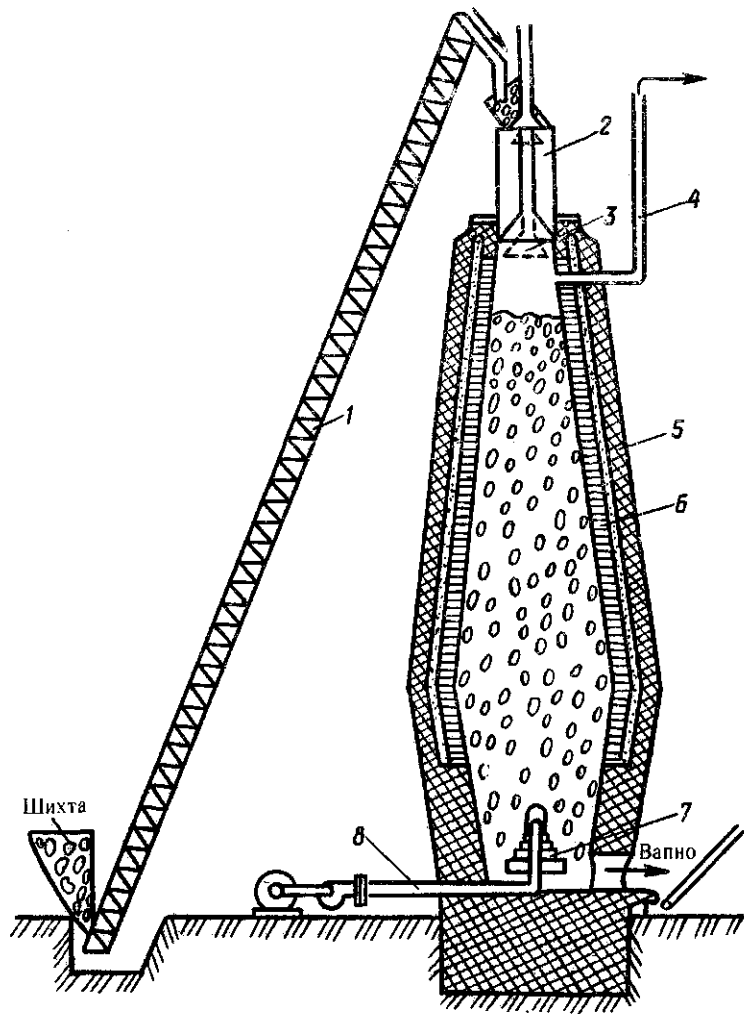


Реакція оборотна, некаталітична, гетерогенна, ендотермічна. Підвищення температури і видалення CO₂ з реакційного простору сприяє зміщенню рівноваги у бік розкладу карбонату.

Випалювання здійснюють у шахтних, кільцевих або обертових печах при температурі 1200 °С у потоці повітря чи горючого газу.

Шахтна піч (мал. 30) — реактор циліндричної форми, заввишки 30 м, діаметром до 4,5 м, трохи розширений в середній частині. Піч зроблена зі звичайної цегли 5, а внутрішня частина її футерована вогнетривом 6 (чому?). Як паливо використовують вугілля, антрацит, природний газ.

Тверде паливо завантажують у піч разом із вапняком або крейдою. Шихту засипають у скіп, який похилою площиною піднімається вгору до завантажувального апарата 2, що має



Мал. 30. Шахтна піч для випалювання вапняку (схематичний розріз):

1 — шнек для подавання шихти; 2 — завантажувальний апарат; 3 — розподільний конус; 4 — труба для відведення газу; 5 — цегляна кладка; 6 — вогнетривка футеровка; 7 — рухливий під печі; 8 — труба для подавання повітря.

подвійний затвор. Для рівномірнішого розподілу шихти по перетину печі є розподільний конус 3. У верхній частині печі шихта підігривається відхідними газами і висушується. У середній частині, де відбувається згоряння палива й температура піднімається до 1100—1200 °С, карбонат кальцію розкладається. Гарячий оксид карбону (IV), що при цьому утворюється, разом із топковими газами піднімається вгору, а оксид кальцію опускається вниз, назустріч холодному повітрю, яке подається у нижню частину печі. Під 7 зроблено рухливим. Внаслідок його обертання вапно, що утворилося, переміщується до нижнього отвору печі і вивантажується у вагонетки. Продуктивність печі становить 150 тонн за добу.

Піч економічна в роботі, оскільки зустрічний рух твердих речовин і газів сприяє теплообміну (використовується теплота добутого вапна й газу для нагрівання шихти і повітря). Тепло, що виділяється від згоряння палива, використовується повністю.

Газ, який виходить із печі, містить оксид карбону (IV) (масова частка CO_2 до 30 %). Оскільки CO_2 широко використовується в різних галузях хімічної промисловості (для виробництва соди, цукру, сечовини) і для виготовлення сухого льоду, його вловлюють. Для цього газ спочатку очищають, а потім вбирають розчином поташу. Добутий при цьому гідрокарбонат калію розкладають нагріванням при температурі 70—80 °С:



Оксид карбону (IV) висушують і під тиском зріджують або використовують безпосередньо.

Палене вапно CaO транспортерами доставляють у цех гасіння. Його завантажують у гідрататори — гасильні барабани, що обертаються, — або великі ящики з металевою сіткою і обливають водою:

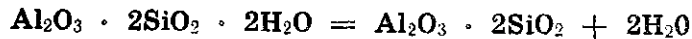


При цьому виділяється так багато теплоти, що вода закипає. Цей процес називається *гашенням вапна*. Готовий продукт Ca(OH)_2 провалюється крізь металеву сітку, його вивантажують у автомашини і доставляють на будівництво.

Цемент. Це сірий порошок алюмосилікату кальцію, який при зволоженні хімічно зв'язує воду і твердне у кам'яну масу. Оскільки для тужавіння цементу не потрібний вуглекислий газ, його можна використовувати для будівельних робіт під водою. Найцінніший за міцнісними властивостями — портландцемент (назва походить від англійського міста Портленда, де його вперше почали виробляти).

Сировинні матеріали — вапняк (75 %) і глину (25 %) — або їх природну суміш — мергель подрібнюють у дробарках, змішують з добавками (вугільна зола, доменні шлаки, піритні недогарки та ін.) й розмелюють у воді в шарових млинах. Утворюється густа суспензія — шлам, який подається на випалювання в обертову піч.

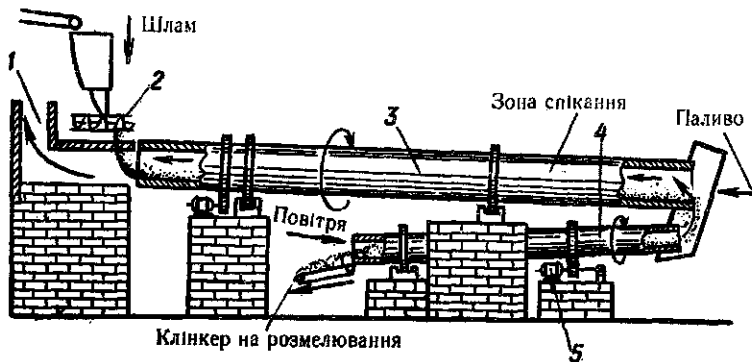
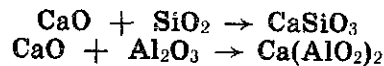
Сучасна обертова піч для виробництва цементу (мал. 31) являє собою сталевий барабан до 185 м завдовжки, діаметром близько 5 м, футерований вогнетривкою (шамотною) цеглою. Піч встановлюється на фундаменті з невеликим нахилом (2—5°) у напрямі вихідного отвору. Шлам безперервно подається у верхню частину печі. З протилежного боку через форсунку в піч надходить паливо (природний газ або кам'яновугільний пил) і вентилятором вдувається повітря. Розріджені топкові газу рухаються назустріч шламу і нагрівають його у верхній частині печі (зона просушування) до 100 °С. З нього починає випаровуватись вода. Переміщуючись, шлам потрапляє в зону підігрівання (400—500 °С), де мінерали починають розкладатися з виділенням води:



У зоні випалювання (900—1000 °С) розкладаються вапняк і глина на оксиди:



З підвищенням температури до 1200—1300 °С утворені оксиди (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ та ін.) реагують між собою:



Мал. 31. Обертова піч для добування цементного клінкеру:

1 — димохід; 2 — шнек; 3 — піч; 4 — холодильник; 5 — електромотора.

Утворюється суміш складних сполук (силікатів і алюмосилікатів кальцію), з яких складається цемент. У нижній частині печі при дальшому підвищенні температури до 1450 °С утворюється цементний клінкер — спечена суміш сполук у вигляді гранул зеленкувато-сірого (або темно-сірого) кольору. Щоб утворився портландцемент, добутий цементний клінкер тонко подрібнюють разом із гіпсом (1—3 %) і деякими мінеральними добавками (10 %).

Крім звичайного портландцементу, змінюючи мінералогічний склад клінкеру або вводячи спеціальні добавки, випускають його різновиди: швидкозастійний, гідрофобний, пластифікований, сульфатостійкий, білий, кольоровий, шлаковий та ін.

Портландцемент використовують головним чином для бетонних та залізобетонних конструкцій у наземних і підводних спорудах.

Бетон — це штучний камінь, який утворюється при змішуванні цементу з водою і наповнювачами. Залежно від того, які наповнювачі використовуються, бетон має різні властивості. Якщо застосовують як наповнювачі пісок, гравій або щебінь, утворюється звичайний бетон. Для виготовлення легких бетонів, які використовуються в основному при спорудженні стін будівель, беруть туф, пемзу, шлаки; для виготовлення вогнетривких бетонів — шамот, хромистий залізняк та ін. Такі бетони мають високу термостійкість і застосовуються для футеровки печей, котлів тощо.

Залізобетон — це бетон, який містить елементи сталевій арматури (пруття, решітки, листи, труби, каркаси та ін.). З нього споруджують труби заввишки 40 м чи більше, колони для цехів, фундаменти та інші блоки, зокрема для великоблочного житлового будівництва.

Пінобетон виготовляють із бетону і піноутворювачів (поверхнево-активних речовин). Він має дуже пористу структуру, тому виявляє добрі теплоізоляційні властивості і є порівняно легким матеріалом. Використовується при спорудженні верхніх поверхів висотних будівель.

§ 43. З історії цементної промисловості

Цементна промисловість України бере свій початок з трьох Амвросіївських цементних заводів, які стали до ладу у 1890, 1896, 1913 рр. Як сировина тут використовувався мергель. У наступні періоди, аж до 1928 р., нові цементні заводи не будувалися, лише відновлювалися старі — Краматорський, Дніпропетровський. Розвиток промислового будівництва вимагав

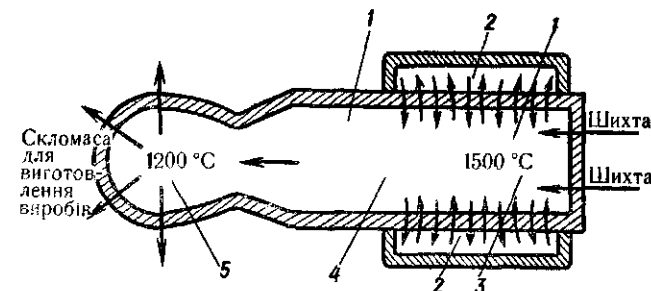
збільшення випуску цементу. Були збудовані нові цементні заводи — Харківський і Дніпродзержинський (1934 р.), Єнакіївський (1938 р.), Здолбунівський (1939 р.). Під час фашистської окупації всі заводи були зруйновані. Після звільнення України першими почали видавати продукцію Амвросіївські заводи, відбудовувалися й реконструювалися всі інші, поступово стали до ладу нові цементні заводи — Миколаївський (1950 р.), Криворізький (1952 р.), Новоамвросіївський (1953 р.), Новоздолбунівський (1956 р.), Балакліївський (1963 р.). В останні десятиліття в цементній промисловості з'явилися агрегати великої одиничної потужності, 150-метрові обертові печі потужністю 70 т цементного клінкеру на годину. Нині впроваджуються печі довжиною 230 м і діаметром 7 м, потужність яких 125 т/год. Проводяться роботи по застосуванню там обчислювальної техніки, телебачення, засобів автоматизації. Здійснюється комплексна механізація трудомістких процесів розвантаження сировини й навантаження цементу, впроваджується транспортування сировини гідравлічним способом. Планується комплексне використання нефелінів Приазов'я для виробництва цементу, глинозему і соди. Досліджуються нові способи випалювання клінкеру у пиловидному стані в циклонних та інших печах, виробництва спеціальних і кольорових цементів.

§ 44. Виробництво скла

Скло — це твердий, аморфний, прозорий матеріал. За складом воно являє собою суміш різних силікатів, переважно лужних металів і кальцію. Добувають скло при остиганні розплаву, який містить склаутворюючі компоненти — оксиди силіцію, бору, алюмінію, фосфору та оксиди металів літію, калію, магнію, плюмбуму та ін. Найбільш розповсюдженим є силікатне скло.

Сировиною для звичайного (силікатного) скла є кварцовий пісок, вапняк і сода. Вихідні матеріали висушують, подрібнюють, розмелюють і просіюють. Пісок попередньо промивають, щоб видалити з нього глинясті матеріали і оксид феруму (III). Усі складові частини зважують і змішують. Утворену суміш — шихту — транспортером подають у скловарну (ванну) піч.

Ванна піч безперервної дії (мал. 32) має горизонтальний варильний басейн прямокутної форми (завдовжки 40 м, завширшки 10 м, заввишки 1,5 м). Він викладений вогнетривом (цирконієво-корундовими брусами) і перекритий склепінням із



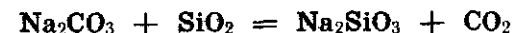
Мал. 32. Ванна піч безперервної дії:

1 — варильний басейн; 2 — канали, що ведуть до регенераторів; 3 — зона варіння; 4 — зона освітлення; 5 — басейн виробки.

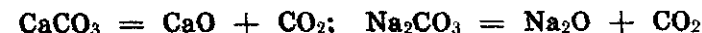
динасових плит. Це — головна частина скловарної печі. Опалюється піч газоподібним паливом. Сировина і скломаса нагріваються зверху газом, що подається з боків печі і проходить упоперек руху скломаси. Продукти горіння відводяться у два регенератори, і в них розжарюють насадку з цегли. Через кожні 15—20 хв змінюють напрямок руху газів: в один регенератор вводять горючий газ, а в другий — повітря для його спалювання. Тут вони нагріваються перед змішуванням. Це допомагає підтримувати високу температуру в печі. Шихта засипається в передню частину печі — зону варіння, де підтримується температура 1200—1400 °C.

Варіння скла — це процес розплавлення шихти до утворення однорідної скломаси. При цьому відбуваються складні фізико-хімічні процеси. Вони починаються до розплавлення шихти і відбуваються за рахунок дифузії в твердій фазі, бо окремі компоненти її перебувають у тонкодисперсному стані і мають велику поверхню зіткнення.

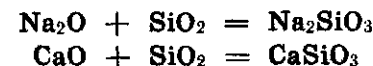
Схематично процес варіння скла можна уявити так: при нагріванні шихти в скловарній печі починається реакція між содою і оксидом силіцію (IV):



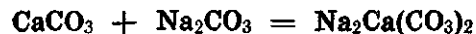
Вапняк, сода розкладаються на оксиди:



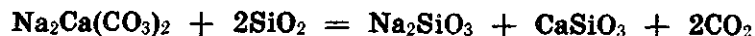
Утворені оксиди кальцію і натрію, сполучаючись з оксидом кремнію (IV), перетворюються на силікати:



Одночасно відбувається утворення з вапняку і соди подвійної солі: кальцію і натрію



Утворена подвійна сіль карбонатної кислоти також реагує з оксидом силіцію (IV) за реакцією:



Після завершення хімічних реакцій розплавлена скломаса ще не зовсім однорідна і містить пухирці повітря й CO_2 . Вона самопливом переміщується у зону освітлення (піч має ухил $2-3^\circ$) з температурою 1500°C . Тут в'язкість скломаси зменшується, внаслідок дифузії вирівнюється її склад (відбувається гомогенізація) і видаляються пухирці повітря й оксиду карбону (IV), скломаса освітлюється. Далі вона переміщується у басейн виробки, охолоджується до 1200°C , внаслідок чого її в'язкість зростає. Звідси її беруть для виготовлення виробів. Продуктивність ванної печі — до 300 т на добу.

Основна властивість будь-якого скла полягає в тому, що воно переходить з рідкого стану в твердий не відразу, а поступово загусає в міру остигання аж до повного затвердіння. На цій властивості скла ґрунтується складувна справа, виробництво листового скла і скловолокна. Обробку і формування скла здійснюють способами дуття, литва, пресування, штампування, прокатування, витягування (наприклад, при добуванні ниток для склотканин) та ін. Одержані скляні вироби піддають повільному переохолодженню для зняття внутрішніх напруг (гарячий відпал).

Вводячи в скло замість основних оксидів натрію і кальцію оксиди інших одно- та двовалентних металів, замість кислотного оксиду силіцію (IV) — оксид бору, змінюючи спосіб обробки скломаси, можна в широких межах змінювати властивості скла: добувати кольорове скло, звичайне віконне, кришталеве тугоплавке, безосколкове (триплекс), небитке (загартоване), піноскло, ситали, емалі тощо.

Ситали — силікатні матеріали, які добувають з розплавленого скла в результаті кристалізації скломаси. Їм властиві висока міцність, твердість, хімічна і термічна тривкість, низький температурний коефіцієнт розширення. Із ситалів виготовляють панелі, труби, хімічну апаратуру, тару, деталі електронних та оптичних приладів, електроізолятори, підшипники, фільтри та ін.

Емаль — міцне склоподібне покриття, яке наносять на поверхню виробів із металів і сплавів для захисту від корозії.

Ювелірні емалі наносять на поверхню благородних металів, міді або сплаву томпак¹. Емалі виготовляють із легкоплавкого кольорового скла з добавками пігментів і допоміжних речовин (оксидів мангану, кобальту, ніколу, стибію та ін.). Вони бувають прозорі і непрозорі, мають різне забарвлення.

§ 45. З історії скляної промисловості в Україні

Винайдення скла губиться у споконвічному минулому і овіяне, як і винайдення вогню, легендами.

За свідченням Плінія Старшого², відкриття скла відбулося при таких обставинах. Фінікійські купці, які взяли на кораблі з Єгипту соду, пристали до пустельного берега річки Белус і, не знайшовши каменів, щоб підкласти під свої котли для приготування їжі, використали брили соди. Вогонь, який вони розпалили під котлами, виявився настільки сильним, що сода розплавилася і прореагувала з річним піском; ніби-то так утворилося перше скло.

Технологія варіння скла на території сучасної України відома з дуже давніх часів. У Київській Русі в X ст. вироблення художнього скла було самостійним і досить поширеним ремеслом. Значна кількість предметів зі скла, виявлених у городищах XI — XII ст., свідчить про розвинуте скловиробництво. За свідченням сучасників, київська ювелірна емаль того часу була кращою в Європі. Навала монголо-татар затримала розвиток цього мистецтва. Відродилося воно у Москві лише у 1635 р., коли став до ладу Духанинський скляний завод, що обслуговував царський двір.

Для розвитку технології і науки про скло велике значення мали праці М. В. Ломоносова. Існує припущення, що мозаїка — зразок роботи київських майстрів — зацікавила його і сприяла проведенню широких досліджень по виготовленню різних видів кольорового скла.

Скляні заводи України з тих часів аж до початку XX ст. являли собою невеликі підприємства, переважно кустарного типу. Вони працювали при повній відсутності механізації. Лише на

¹ Томпак — матеріал для виготовлення значків, орденів, кулонів, брошок тощо.

² Пліній Старший (23 або 24—79 р.) — римський письменник, вчений. Збереглася єдина праця «Природнича історія» у 37 книгах. Це — енциклопедія природничо-наукових знань, яка містить також відомості з історії мистецтва, історії і побуту Риму.

Костянтинівському дзеркальному заводі (1899 р.) була встановлена парова машина, яка приводила в дію апарати для шліфування й полірування скла. Для виробництва скла використовували місцеву сировину. І все ж таки, незважаючи на дуже низький рівень виробництва, продукція відзначалася високою якістю, чому сприяло мистецтво майстрів.

З часом обладнання склозаводів удосконалювалось. Старі заводи реконструювалися, будувалися нові, визначалися профіль і спеціалізація склозаводів України, наприклад: технічне скло почали виробляти Костянтинівський, Запорізький, Славущий заводи; сортовий посуд — Київський, Бережанський, Львівський, Романівський, Стрийський; з'явилися пляшкові заводи — Бабинський, Бронницький, Керченський; консервну тару почали виробляти Артемівський, Білокриницький, Київський, Мирчанський, Сімферопольський, Керченський; з'явилися дзеркальні заводи — Житомирський, Київський, Львівський, Харківський, Кіровоградський, Одеський та ін. Тепер багато заводів стали змішаного профілю — Бучанський, Костянтинівський, Київський, Лисичанський, Макіївський, Мерел'янський та ін.

Нині у виробництві скла автоматизовані майже всі процеси у роботі ванних скловарних печей. На Лисичанському механізованому скляному заводі, наприклад, для кращого керування роботою печі використана телевізійна установка, побудовано новий цех з повною механізацією і автоматизацією процесів. На скляних заводах України розробляються нові ефективні способи виготовлення шикти, використовуються прискорювачі варіння, досліджуються способи подовження терміну служби ванних печей, освоюється високотемпературне варіння скла. Широко впроваджується автоматизація керування виробничими процесами із застосуванням електронно-обчислювальної техніки.

Запитання і завдання для самоконтролю

143. Що являє собою силікатна промисловість? Яке значення вона має в народному господарстві?

144. Що є сировиною для виготовлення силікатних матеріалів і виробів?

145. Які процеси лежать в основі виготовлення керамічних виробів?

146. Як виготовляють звичайну будівельну цеглу?

147. Які вогнетривки ви знаєте? З якою метою вони використовуються?

148. Що являють собою мінеральні в'язучі матеріали і як їх класифікують?

149. Запишіть рівняння і скажіть, яку реакцію, яка лежить в основі добування паленого вапна.

150. Як побудована і працює шахтна піч для випалювання вапняку?

151. Які принципи хімічної технології і з якою метою вони використовуються в процесі роботи шахтної печі?

152. Як добувають гашене вапно? Відповідь ілюструйте рівнянням реакції.

153. Обчисліть кількість теплоти, яка поглинається при випалюванні карбонату кальцію масою 20 г.

154. Обчисліть масу паленого вапна, яке можна добути при випалюванні 40 т вапняку з масовою часткою домішок 10 %.

155. З 20 т вапняку з масовою часткою карбонату кальцію 90 % добули 12 т гашеного вапна. Обчисліть вихід гашеного вапна.

156. Що являє собою цемент? Чому його можна використовувати для будівельних робіт під водою, а вапно — ні?

157. Які процеси відбуваються в цементній печі при добуванні портланд-цементу?

158. Що являє собою бетон? Які види бетону ви знаєте і для чого вони використовуються?

159. Що являє собою скло? Яку сировину використовують для його добування?

160. Запишіть рівняння реакцій, які спрощено відображають хімічні процеси, що відбуваються під час варіння скла.

161. Чому варіння скла є фізико-хімічним процесом?

162. Яка властивість скла лежить в основі виготовлення виробів з нього?

163. Як побудована і працює скловарна піч ванного типу? Покажіть зв'язки між особливостями будови печі й тими процесами, що в ній відбуваються.

164. Які види скла ви знаєте? Назвіть для прикладу деякі з них. На чому ґрунтується можливість виготовлення різних видів скла?

РОЗДІЛ 8

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

§ 46. Загальні відомості про електрохімічні процеси

Електрохімічними називають такі виробництва, в основі яких лежать електрохімічні процеси, тобто процеси прямого перетворення хімічної енергії в електричну і навпаки. Відповідно електрохімічні процеси можна поділити на дві основні групи:

а) процеси електролізу, які не можуть відбуватися самочинно — для їх перебігу необхідна енергія електричного струму, який підводять ззовні. При цьому хімічні реакції на електродах відбуваються під дією джерела електричної енергії, тобто електрична енергія перетворюється на хімічну;

б) процеси, які відбуваються під час роботи хімічних джерел струму (гальванічних та паливних елементів, акумуляторів). У них самочинно відбуваються хімічні реакції, за рахунок енергії яких виникає електричний струм, тобто хімічна енергія перетворюється на електричну.

Для здійснення таких процесів потрібна електрохімічна система. Вона складається з двох електродів та йонного провідника між ними. *Електроди — це провідники, що мають електронну провідність* (провідники 1-го роду). Вони занурюються в розчин або розплав електроліту, тобто перебувають в контакті з *йонним провідником* (провідник 2-го роду). Для забезпечення роботи системи електроди з'єднують один з одним металевим провідником — зовнішнім ланцюгом електрохімічної системи. В металевих провідниках електричний струм — це напрямлений рух електронів, а в розплаві або розчині електролітів — йонів. Безперервність струму в колі забезпечується лише тоді, коли відбуваються процеси на електродах, тобто на межі метал — електроліт. На одному електроді відбувається процес приєднання електронів (відновлення), на другому — процес віддавання електронів (окиснення).

Процеси приєднання або віддавання електронів на межі метал — електроліт і є електрохімічними. Якщо порівняти електрохімічне окиснення — відновлення з хімічним окисненням — відновленням, то можна помітити такі відмінності:

а) особливістю електрохімічних процесів є просторовий розподіл процесів окиснення і відновлення;

б) у процесі хімічного окиснення — відновлення часто утворюються побічні речовини, відокремлення яких від основного продукту, що добувається, здійснити набагато важче, ніж при відповідному електрохімічному процесі;

в) деякі йони хімічним способом окиснити або відновити неможливо. Наприклад, йон флуору через великий окисний потенціал можна окиснити тільки електрохімічно, бо при відповідній напрузі на електродах під час електролізу можна створити будь-які потенціали.

Електрохімічні процеси широко застосовують у сучасній промисловості. Так, електрохімічним методом у промисловості добувають фтор, хлор, кисень, водень, лужні та лужноземельні метали, магній, алюміній, ідкі лути, багато *d*-елементів (Zn, Cu, Ni, Co), а також деякі органічні сполуки.

Електрохімічні методи використовують для рафінування¹ «сирих» металів (Cu, Ni, Zn, Ag, Sn), добутих іншими способами. Ними широко користуються для нанесення металічних покриттів, полірування, фрезерування і свердління металів.

Дедалі частіше використовують хімічні джерела електричної енергії (гальванічні елементи та акумулятори) у техніці й наукових лабораторіях.

Швидкий розвиток електрохімії і впровадження електрохімічних процесів у різні галузі промисловості пояснюється істотними перевагами електрохімічних способів порівняно, наприклад, з чисто хімічними. Застосування електролізу, як правило, спрощує апаратне обладнання виробничого процесу, дає можливість здійснювати малостадійне виробництво, застосовувати дешеву сировину і повніше її використовувати, добувати цінні побічні продукти і тим самим знижувати собівартість основних. Великою перевагою електрохімічних способів є висока чистота продуктів, що добуваються.

Проте є у електрохімічних методів істотний недолік — відносно велике витрачання електроенергії, вартість якої становить головну частку собівартості продукції. Саме тому для електрохімічних виробництв особливо важливим є раціональне, економне використання електроенергії.

¹ *Рафінування* — очищення будь-якого технічного продукту від сторонніх домішок.

§ 47. Теоретичні основи електролізу

Електролізом називають сукупність процесів, що відбуваються при проходженні постійного електричного струму через електрохімічну систему, яка складається з двох електродів і розплаву або розчину електроліту.

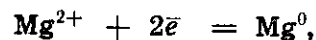
Електрохімічні процеси відбуваються тільки тоді, коли є електричний струм у колі. Йони електроліту починають рухатись до електродів: позитивні йони (катіони) — до катода, а негативні йони (аніони) — до анода і там розряджаються.

Продемонструємо електроліз розчину хлориду купруму (II), налитого в U-подібну трубку, в отвори якої занурено вуглясті електроди (мал. 33), і приєднаємо прилад до джерела постійного струму. Під впливом електричного струму катод покривається шаром червоної металічної міді, а на аноді виділяється хлор, запах якого ми відчуваємо. При цьому хлорид купруму (II) розкладається на мідь і хлор: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$.

Під час електролізу електрична енергія перетворюється на хімічну. У зв'язку з тим, що при цьому відбуваються реакції, які є зворотними відносно тих, які відбуваються під час роботи хімічних джерел струму (коли хімічна енергія перетворюється на електричну), електроди при електролізі мають протилежні знаки зарядів, а саме: під час електролізу катод заряджений негативно, а анод — позитивно. Отже, на катоді здійснюється відновлення, а на аноді — окиснення.

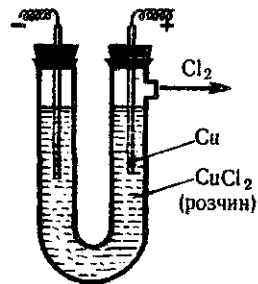
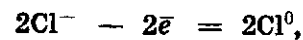
Розглянемо електродні реакції на прикладі електролізу розплаву хлориду магнію. В розплаві MgCl_2 є йони Mg^{2+} та Cl^- . Якщо в розплавлену сіль занурити два графітових електроди і підключити їх до полюсів зовнішнього джерела струму, то в електроліті почнеться напрямлений рух йонів:

а) катіони магнію під дією електричного поля рухаються до негативно зарядженого електрода — катода. Тут вони взаємодіють з електронами, що надходять по зовнішньому колу:



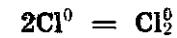
і катіони магнію відновлюються до металічного магнію (катодний процес);

б) аніони хлору переміщуються до позитивного електрода і, віддаючи надлишкові електрони, які з анода надходять у зовнішній ланцюг:

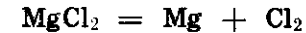


Мал. 33. Прилад для електролізу.

окиснюються до газоподібного хлору (анодний процес). Далі атоми хлору зв'язуються попарно з утворенням молекул хлору:



Таким чином, під час електролізу розплаву хлориду магнію на електродах відбувається окисно-відновна реакція, яку можна зобразити таким рівнянням:

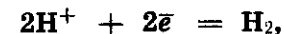


І хоча перебіг процесів окиснення і відновлення роз'єднаний у просторі, ці процеси не можуть відбуватися один без одного. Вони виражають в цілому хімічний процес в електрохімічній системі.

У розглянутому прикладі в розплаві електроліту MgCl_2 було лише по одному виду катіонів і аніонів, тому схема електролізу проста. Проте в електроліті часто буває кілька видів катіонів і аніонів. Наприклад, у водних розчинах солей, крім катіонів і аніонів солі, завжди є йони H^+ й OH^- як продукти дисоціації води: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. В електричному полі вони також переміщуються до відповідних електродів: йони гідрогену — до катода, а йони OH^- — до анода. Отже, на катоді можуть розряджатися катіони електроліту і йони гідрогену. Аналогічно на аноді можуть розряджатися аніони електроліту й гідроксид-йони. Крім того, молекули води також можуть зазнавати електрохімічного окиснення або відновлення.

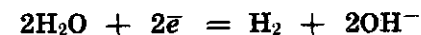
Катодні процеси. Характер катодного процесу під час електролізу водних розчинів визначається насамперед положенням відповідного металу в ряді напруг. Чим сильнішим відновником є метал, тим менший у нього електродний потенціал і тим важче його йонам розряджатися. Такі метали в ряді напруг розміщені до алюмінію включно. Це лужні і лужноземельні метали та алюміній, їх неможливо добути електролізом водних розчинів. Замість них на катоді відновлюються йони гідрогену або молекули води, бо характер катодного процесу залежить і від концентрації йонів гідрогену.

У кислих розчинах відбувається розрядження йонів гідрогену:

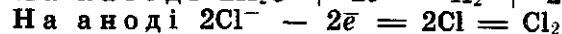
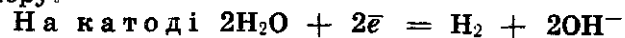


і на катоді спостерігається виділення газоподібного водню.

У нейтральних або лужних розчинах виділення водню є результатом електрохімічного відновлення води:



Наприклад, якщо у водний розчин хлориду барію занурити платинові електроди і приєднати їх до джерела постійного електричного струму, то на катоді замість йонів барію відновлюватимуться молекули води, а на аноді окиснюватимуться йони хлору:



Йони металів, які мають вищий електродний потенціал, що не дуже відрізняється, близький до електродного потенціалу всьому (це середня частина ряду напруг — Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), можуть відновлюватися до вільного металу, але замість них можуть розряджатися і йони гідрогену. А буває і так, що одночасно виділяються і метал, і водень. Це залежить від концентрації в розчині йонів металу і йонів гідрогену та від умов електролізу.

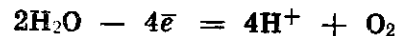
Анодні процеси. На аноді відбуваються реакції окиснення (віддавання електронів). Під час електролізу водних розчинів безкисневих кислот та їх солей (крім HF і фторидів) на аноді розряджаються аніони з виділенням відповідних галогенів:



На аноді в першу чергу розряджаються найбільш сильні відновники — речовини, що мають найбільший негативний потенціал. При цьому важливо знати, з якого матеріалу зроблено анод. Адже під час електролізу матеріал анода також може окиснюватися. У зв'язку з цим розрізняють електроліз із нерозчинним, інертним анодом (графіт, вугілля, платина) і електроліз із розчинним, активним анодом (мідь, залізо).

На інертному аноді під час електролізу водних розчинів лугів, кисневмісних кислот та їх солей, фтороводневої кислоти і фторидів процеси відбуваються по-різному залежно від реакції середовища:

а) у нейтральному (pH=7) і кислому (pH<7) середовищах замість окиснення аніонів кислотних залишків відбувається окиснення води з виділенням кисню:



б) у лужному середовищі (pH>7) окиснюються гідроксид-іони з утворенням води і виділенням кисню:

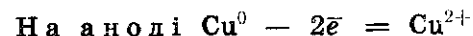
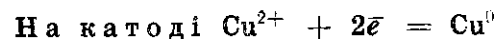
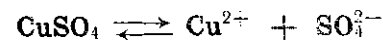


На активному аноді під час електролізу водних розчинів відбувається один з трьох окисних процесів:

- розрядження аніонів;
- окиснення молекул води або йонів OH⁻;
- розчинення металу анода.

Якщо електродний потенціал металічного анода має більше негативне значення, ніж потенціал йонів OH⁻ або інших речовин, присутніх в розчині (в газовій фазі біля електрода чи на електроді), то відбуватиметься розчинення металу, тобто енергетично вигідніший процес.

Наприклад, під час електролізу водного розчину сульфату купруму (II) з мідним анодом (анод розчинний) на катоді розряджатимуться йони Cu²⁺ і відновлюватиметься металічна мідь. На аноді відбуватиметься протилежний процес — окиснення металу, бо стандартний електродний потенціал міді значно менший, ніж у водню, і тим паче у сульфат-йонів. Отже, в цьому випадку електроліз зводиться до розчинення металу анода і виділення його на катоді:



Електроліз із застосуванням розчинного анода застосовують для добування металів високої чистоти (електролітичне рафінування) і для покриття одного металу шаром іншого.

Між кількістю електрики, яка пройшла крізь електроліт, масою речовини і її хімічною природою є залежність, відкрита у 1833—1834 рр. англійським фізиком М. Фарадеєм і відома під назвою законів електролізу, або законів Фарадея.

Перший закон Фарадея: *маса речовини, яка виділилася на електроді під час електролізу, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь електроліт:*

$$m = kq$$

Оскільки кількість електрики q (Кл) є добутком сили струму I (в амперах, А) на тривалість електролізу Δt (в секундах, с), то перший закон Фарадея стверджує, що маса речовини, яка виділилася на електроді, пропорційна силі струму і часу його проходження крізь електроліт, тобто

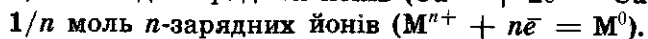
$$m = kI\Delta t,$$

де m — маса речовини, що виділилася на електроді (г); k — коефіцієнт пропорційності, який називають електрохімічним еквівалентом даної речовини (г/Кл); I — сила струму (А); Δt — тривалість електролізу (с).

Електрохімічний еквівалент k чисельно дорівнює масі речовини, яка виділилася на електродах під час перенесення йонами заряду, що дорівнює 1 Кл, тобто електрохімічний еквівалент є відношенням маси йона до його заряду.

Другий закон Фарадея: при проходженні крізь різні електроліти однієї й тієї ж кількості електрики маса речовини, що виділилася на електроді, пропорційна хімічному еквіваленту цієї речовини. Отже, електрохімічний еквівалент речовини пропорційний її хімічному еквіваленту.

Залежність, виражена у другому законі Фарадея, фізично пояснюється тим, що 1 моль електронів ($6 \cdot 10^{23}$) розряджає:



Із законів Фарадея випливає, що для виділення (або іншого електрохімічного перетворення) на електроді 2 моль одновалентних йонів або еквівалентної кількості будь-якої речовини крізь розчин повинна пройти завжди та сама кількість електрики. Вона відповідає 1 моль елементарних електричних зарядів. Ця кількість електрики — універсальна фізико-хімічна величина, яка називається сталою Фарадея (позначається через F і дорівнює округлено 96 500 кулонів); $F \approx 96 500$ Кл/моль.

Математичним виразом законів Фарадея є рівняння:

$$m = \frac{MIt}{Fz},$$

де m — маса відновленої або окисненої речовини, г; M — молярна маса речовини, що виділилася на електроді, г/моль; z — валентність йонів цієї речовини; I — сила струму, А; t — тривалість електролізу, с; F — стала Фарадея, Кл/моль.

Рівняння дає змогу обчислювати масу речовини, що виділяється на електроді, і робити інші обчислення, важливі для електрохімічних виробництв.

Приклад 1. Струм силою 8 А пропускали крізь розчин хлориду купруму (II) протягом години. Визначте масу металу, який виділився на катоді.

Розв'язання.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}; \quad m(Cu) = \frac{64 \text{ г/моль} \cdot 8 \text{ А} \cdot 3600 \text{ с}}{2 \cdot 96 500 \text{ Кл/моль}} = 9,55 \text{ г}$$

Відповідь: на катоді виділилось 9,55 г міді.

Приклад 2. Скільки часу потрібно пропускати струм силою 5 А, щоб з розчину сульфатної кислоти виділити водень об'ємом 50 л (н.у.)?

Розв'язання.

$$m = \frac{M \cdot V}{V_m}; \quad m(H_2) = \frac{2 \text{ г/моль} \cdot 50 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 4,46 \text{ г}$$

$$t = \frac{m \cdot F \cdot z}{M \cdot I}; \quad t = \frac{4,46 \text{ г} \cdot 96 500 \text{ Кл/моль}}{5 \text{ А}} = 86 078 \text{ с, або } \approx 24 \text{ год}$$

Відповідь: потрібно 86 078 с, або ≈ 24 год.

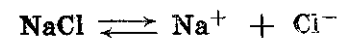
Електроліз має важливе застосування в промисловості. Його практичне значення показано у таблиці 6.

§ 48. Добування металічного натрію

Металічний натрій має велике значення для народного господарства. Найважливіші галузі його застосування — атомна енергетика, металургія, промисловість органічного синтезу.

Натрій добувають електролізом розплавів хлориду натрію або їдкого натру. Розглянемо суть першого способу як найбільш поширеного в техніці (чому?).

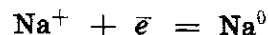
У розплаві хлорид натрію дисоційований на йони натрію та хлору, які безладно рухаються:



Таблиця 6. Практичне застосування електролізу

Електроліз	
Галузі застосування	Види застосування
Основна хімічна промисловість	Добування лугів, галогенів, водню, кисню, пероксиду водню тощо
Електрометалургія	Добування з розплавів лужних, лужноземельних металів, алюмінію, магнію та ін. Добування з розчинів хрому, мангану, цинку, міді, нікелю, кобальту та ін. Очищення металів від домішок; рафінування цинку, міді, свинцю, срібла, золота та ін.
Металобробна промисловість	Гальваностегія — нанесення на поверхню металів шарів інших металів для запобігання корозії (хромування, нікелювання тощо)
Інші галузі	Гальванопластика — зняття металічних копій із рельєфних предметів (матриці для пресування гудзиків, грамплатівок, тиснення шкіри, паперу; друкарське кліше та ін.)

Після вмикання струму рух йонів стає напрямленим. Йони натрію рухаються до катода і приєднують електрони, тобто відновлюються, перетворюючись в електронейтральні атоми натрію. На катоді утворюється металічний натрій:



Йони хлору, дійшовши до анода, віддають електрони, тобто окиснюються, перетворюючись в електронейтральні атоми, які, сполучаючись попарно, утворюють молекули вільного хлору:



На аноді виділяється газоподібний хлор. Але здійснити практично такий процес не просто, бо для розплавлення NaCl потрібна температура 800 °C. А при такій температурі металічний натрій випаровується майже повністю. Крім того, частина натрію енергійно розчиняється в електроліті і бурхливо реагує з речовинами, що входять до складу вогнетривкої кладки печі. Отже, температуру необхідно знизити. Для цього до хлориду натрію додають інші солі, які утворюють з ним легкоплавкі суміші. Найчастіше добавкою є хлорид кальцію. Розплавлені NaCl й CaCl₂ змішуються необмежено (у твердому стані вони не розчиняються один в одному). Їх суміш плавиться при температурі 550°, що набагато нижче, ніж температура плавлення NaCl.

Для електролізу розплаву NaCl намагаються підтримувати такі умови: постійний склад електроліту, температуру в межах 550—600 °C, силу струму 6—8 тис. ампер і напругу до 10 В.

Використання електричного струму великої сили зумовлено законами Фарадея. Адже маса добутого натрію прямо пропорційна силі струму і часу проходження його крізь електроліт. Отже, для проведення електролізу NaCl вигідно використовувати струм великої сили. А електрична напруга може бути і низькою, бо відомо, що електроліз можливий при напрузі ≈ 3 В. Але через необхідність підтримання високої температури (до 550—600 °C) та можливі втрати напруги останню підвищують до 10 В. І в інших електрохімічних виробництвах застосовують електричний струм великої сили і низької напруги.

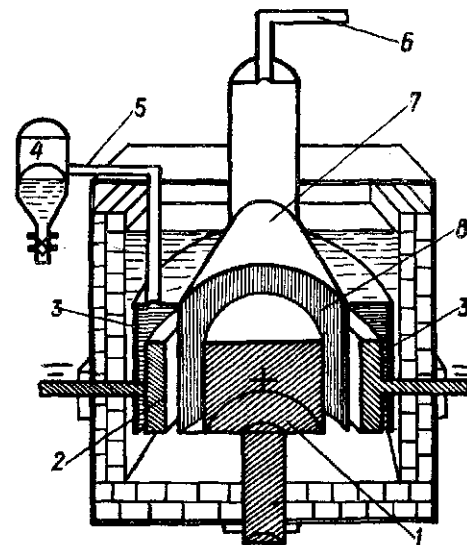
Електроліз здійснюють у спеціальних електролітичних ваннах — електролізерах (мал. 34). Корпус ванни сталевий, викладений всередині вогнетривкою цеглою. У центрі міститься циліндричний графітовий анод (вводиться знизу через дно ванни). Для збирання хлору, що виділяється, над анодом встановлено сталевий ковпак (сухий хлор на сталь не діє). Анод обкладений

кільцеподібним залізним (або нікелевим) катодом. Катодний простір відокремлено від анодного сітчастою діафрагмою, що перешкоджає змішуванню електроліту (каталіту й аноліту) і обмежує перебіг небажаних побічних реакцій. Однак діафрагма не заважає руху йонів.

Із зовнішнього боку катодний простір також обмежений сіткою, а зверху закритий горизонтально відігнутим краєм збірного ковпака. Тут збирається натрій у рідкому (чому?) стані. З катодного простору виходить труба, за допомогою якої рідкий натрій надходить у герметичний (чому?) збірник.

У процесі електролізу витрачається хлорид натрію. Щоб підтримувати постійний склад електроліту, у ванну періодично завантажують NaCl і сольові добавки. Їх засипають зверху на кірку електроліту. Останній застигає, вкривається кіркою, яка є теплоізоляцією. Кірку пробивають, солі опускаються вниз і плавляться.

Натрій, що виділяється на катоді, спливає (він легший, ніж електроліт) і по зливній трубці надходить у збірник. Звідси



Мал. 34. Схема електролізера для добування натрію з хлориду натрію:

1 — анод; 2 — катод; 3 — сітчастий край ковпака; 4 — збірник натрію; 5 — зливна труба; 6 — труба для відведення хлору; 7 — збірник для хлору; 8 — сітка-діафрагма.

Його розливають у сталеві посудини місткістю 5—8 л, де під шаром олії (чому?) відстоюються домішки. Часто натрій очищають переплавлянням. Потім його розливають у залізні барабани, заливають трансформаторним маслом і запаюють.

Хлор, що виділяється на аноді, збирається під ковпаком і по керамічній трубці виходить з електролізера. Його охолоджують, ретельно висушують і при температурі 0 °С і тиску 0,4 МПа зріджують. Рідкий хлор малоактивний, він не діє на залізо, чавун, мідь, латунь, бронзу, свинець. Тому його зберігають і перевозять у сталевих балонах або цистернах ємкістю до 50 т.

§ 49. Добування хлору, їдкої натру і водню

Хлор, їдкий натр і водень добувають з дешевої і доступної природної сировини — хлориду натрію — електролізом його водного розчину. Це простий і економічний спосіб одночасного добування таких цінних продуктів, як Cl_2 , NaOH , H_2 , які знаходять важливе практичне застосування.

Хлор є вихідним матеріалом для виробництва хлорорганічних розчинників, пластмас, синтетичних каучуків, хімічних волокон, отрутохімікатів, хлоридної кислоти та ін. Його застосовують у металургії (для хлоруючого випалювання руд), в текстильній та целюлозно-паперовій промисловості (для очищення целюлози, паперової маси і тканин), для очищення й стерилізації питної води і стічних вод.

Гідроксид натрію не менш цінний, ніж основний продукт електролізу — хлор. Його широко застосовують у промисловості органічного синтезу, виробництві штучних волокон, целюлози й паперу, у нафтопереробній промисловості, виробництві алюмінію, мила та ін.

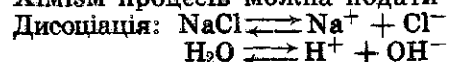
Водень — третій продукт електролізу, дуже цінний, як і два попередні. Він використовується для синтезу хлороводню, аміаку, метанолу тощо, в металургійній промисловості — для добування кольорових металів з руд (вольфраму, молібдену, кобальту, нікелю та ін.), для гідрогенізації жирів, вугілля і нафти. Водень використовують для охолодження потужних генераторів, а його ізомери — в атомній енергетиці (дейтерій — сповільнювач нейтронів у ядерних реакторах). Зріджений водень використовують у ракетній техніці, атомарний — для добування високих температур, обробки тугоплавких металів. Струмінь атомарного водню, направлений на тверду поверхню, дає змогу одержати температуру близько 4000 °С (водневий пальник). Водень — універсальне джерело енергії. Його можна використовувати

як паливо для автотранспорту і в авіації. Нині розробляються різні варіанти «водневої енергетики». Це дуже важливо і перспективно, адже під час згоряння водню навколишнє середовище не забруднюється (чому?).

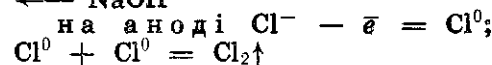
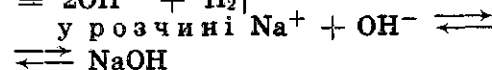
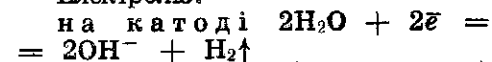
Сировиною для електрохімічного виробництва хлору, гідроксиду натрію і водню є концентрований розчин хлориду натрію (розсіл). Як правило, заводи розміщують поблизу родовищ кам'яної солі. Через свердловини у шар солі нагнітають воду, а розсіл, що утворився під землею, виходить на поверхню (мал. 35) і подається в електролізери.

У розсолі хлориду натрію містяться йони Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- . Під час проходження постійного струму послідовність розрядження цих іонів визначається насамперед величинами електродних потенціалів. Відновлення іонів натрію на сталевому катоді неможливе, бо потенціал цього процесу має високе електронегативне значення, тому на катоді замість іонів натрію відновлюються молекули води і виділяється водень. У катодному просторі залишаються гідроксид-іони, які з йонами натрію утворюють нейтральні молекули гідроксиду натрію. А на аноді виділяється хлор.

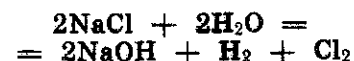
Хімізм процесів можна подати так:



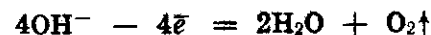
Електроліз:



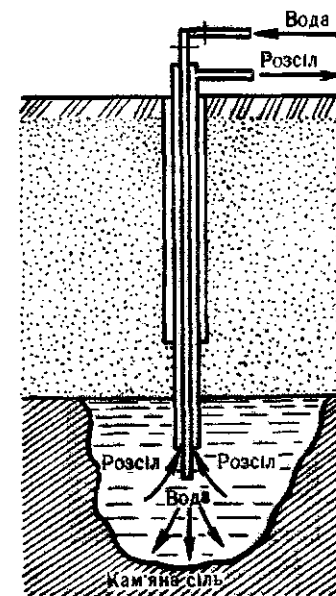
Сумарний процес електролізу розчину хлориду натрію виражається таким рівнянням:



На практиці поряд з основними відбуваються і побічні реакції. Так, на аноді частково утворюється ще й кисень:



При взаємодії кисню з вуглецем анода утворюється CO_2 . У ріднині анодного простору внаслідок розчинення в ній хлору відбуваються



Мал. 35. Схема підземного розчинення солі.

вторинні реакції з утворенням гіпохлориту NaClO , хлорату NaClO_3 і хлориду натрію. Побічні реакції знижують вихід основних продуктів та ступінь використання енергії.

Електроліз проводять при $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$. При такій температурі розчинність хлору в електроліті зменшується, і небажані побічні реакції зводяться до мінімуму. Сила струму, від якої залежить продуктивність апарата, в потужних електролізерах досягає $50\ 000\ \text{A}$, а добовий виробіток становить приблизно $1500\ \text{kg}$ хлору і $1800\ \text{kg}$ їдкого натру. Напруга на електродах змінюється залежно від конструкції електролізера від $3,3$ до $3,65\ \text{V}$.

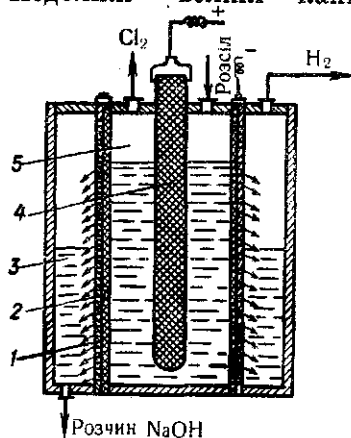
Електролізний цех — це велике приміщення, де електролізери з'єднані один з одним (катод одного з анодом другого) у велику серію (до 150 апаратів). Електроліз проводять двома способами: а) у ваннах із твердим (залізним) катодом і фільтруючою діафрагмою (спосіб з протитечією); б) у ваннах з рідким (ртутним) катодом (ртутний спосіб). Аноди для обох способів виготовляють зі штучного графіту.

Обидва способи мають свої переваги й недоліки. Коли електроліз проводять способом із протитечією, електроенергії витрачається менше, обладнання простіше і дешевше, але гідроксид натрію утворюється у вигляді слабкого розчину, який містить у собі трохи хлориду натрію, що не розклався. Розчин лугу доводиться випарювати й відокремлювати від солі.

Основною перевагою ртутного способу є утворення чистого лугу високої концентрації, який не потребує випаровування. Недоліки — великі капіталовкладення, витрачання ртуті, складна конструкція ванн, шкідливі умови праці через використання ртуті.

Розглянемо електроліз розчину NaCl із твердим катодом.

На малюнку 36 подано схему електролізера (ванни) безперервної дії з вертикальною фільтруючою діафрагмою. Корпус ванни (звичайно прямокутний) розділений на катодний і анодний простори діафрагмою з азбесту 1 , яка щільно прилягає до перфорованого (з багатьма отворами) катода 2 . В анодному просторі 5 розміщено графітовий анод 4 . Розсіл подають в анодний простір. Завдяки гідростатичному тиску він фільтрується через



Мал. 36. Схема електролізної ванни з фільтруючою діафрагмою: 1 — пориста азбестова діафрагма; 2 — сталевий катод; 3 — катодний простір; 4 — графітовий анод; 5 — анодний простір.

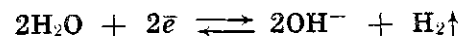
діафрагму і катод. При проходженні струму на катоді виділяється і відводиться з ванни водень, а на аноді — хлор. У катодному просторі утворюється розчин NaOH , який безперервно виділяється з ванни у випарювальну установку. При цьому NaCl викристалізовується, а NaOH залишається в розчині. Хлорид натрію повертається у виробництво, а розчин лугу випарюють і добувають твердий їдкий натр, масова частка NaOH в якому становить $98,5\ \%$.

Масова частка хлору в утвореному на аноді газі становить $96\ \%$. Хлор висушують, промивають концентрованою сульфатною кислотою і спрямовують на синтез або зріджують при звичайній температурі під тиском $1\text{--}2\ \text{MPa}$ й завантажують у балони чи цистерни.

Добутий водень найчастіше використовують на даному підприємстві разом із хлором для синтезу хлоридної кислоти. Решту водню стискають і у сталевих балонах транспортують споживачам.

Електроліз води — найбільш освоєний спосіб виробництва водню з води. Але застосовується він поки що у невеликих масштабах через значне витрачання електроенергії. На перспективу планується широке використання водню як енергоносія, зокрема палива для автомашин і літаків, що спричинить значне розширення виробництва водню з води її електролізом.

Під час електролізу води електролітом є не чиста вода, бо її електропровідність надто мала, а водні розчини кислот, лугів або солей. Так, розчини NaOH або KOH не кородують сталеві електроди. В лужному електроліті молекули води відновлюються на сталевому катоді з виділенням водню:



На сталевому аноді розряджаються гідроксид-іони:



Для живлення водневих електролізерів (та деяких інших електрохімічних виробництв) використовують надлишкову енергію АЕС у періоди недовантаження (насамперед вночі), а також сонячну енергію.

§ 50. З історії електрохімічних виробництв

Виникнення електрохімії пов'язане з іменем італійського лікаря Л. Гальвані, який у 1790 р. на дослідах із препарованою жабою випадково створив електрохімічну систему — гальванічний елемент, який складався з м'язів жаби і двох різних

металів. У 1800 р. італійський фізик А. Вольта створив перше хімічне джерело струму — батарею гальванічних елементів із мідних і цинкових дисків, розділених сукняними прокладками, змоченими кислотою. Російський фізик В. В. Петров у 1801 р. виготовив батарею великої потужності, за допомогою якої вперше виділив ряд металів (свинець, олово, ртуть) електролізом.

Велику роль у розвитку електрохімії відіграли праці англійського вченого М. Фарадея, зокрема відкриття ним законів електролізу (1833—1834 рр.), російського фізика Б. С. Якобі — творця гальванопластики (1838 р.), шведського вченого С. Арреніуса — автора теорії електролітичної дисоціації (1887 р.) і німецького вченого В. Нернста — основоположника сучасної фізичної хімії, який відкрив (1886 р.) одне з термомагнітних явищ (ефект Нернста) і сформулював (1906 р.) третій закон термодинаміки, та ін.

В Україні роль електрики у пізнанні хімічних перетворень чітко визначив професор Харківського університету Ф. І. Гізе ще на початку ХІХ ст. Він вперше спробував дати електрохімічне тлумачення властивостям кислот і лугів. Питання електролізу органічних сполук досліджував відомий професор Київського університету М. А. Бунге (1842—1915 рр.). Фундаментальні дослідження в галузі електрохімічних процесів виконав професор Харківського університету М. М. Бекетов, який у 1886 р. був обраний академіком Петербурзької Академії наук.

Одним з основоположників хімічної теорії розчинів був Д. П. Коновалов (1856—1929 рр.) — автор класичної роботи з пружності пари розчинів, який у 1919—1922 рр. у Катеринославі (нині Дніпропетровськ) був директором науково-дослідного хіміко-енергетичного інституту.

У галузі електрохімії магнію, хрому, заліза, алюмінію успішно працював український вчений В. О. Кістяківський (1865—1952 рр.). Він вперше склав таблицю електродних потенціалів, розробив плівкову теорію корозії металів і практичні засоби захисту від корозії.

У вищих навчальних закладах Харкова, Києва, Одеси, Катеринослава виконувалися дослідження в галузі електрохімії, що набули світового значення. Ці дослідження пов'язані з іменами багатьох українських вчених, зокрема В. І. Лапшина (1808—1888 рр.), Д. П. Турбаби (1863—1923 рр.), Л. В. Писаржевського (1874—1938 рр.), Я. А. Фіалкова (1895—1958 рр.) та ін.

Перше в Україні промислове електрохімічне підприємство стало до ладу у 1901 р. на Слов'янському содовому заводі. Це було виробництво хлору і каустіку. Дещо пізніше у Рубіжному збудований хлорний завод.

Гальванотехнічні виробництва з'явилися в Україні наприкінці ХІХ ст. в Одесі, Харкові, Києві, а промислові установки електролізу води — лише на початку ХХ ст. в Києві.

Нині в Україні діють високорозвинені електрохімічні виробництва. Для нанесення гальванічних покриттів застосовують найсучасніші автомати, в тому числі з програмним управлінням, зокрема в Києві, Запоріжжі, Кременчуці, Харкові.

§ 51. Основні напрями розвитку електрохімічних виробництв

Дальше удосконалення електрохімічних виробництв — це зниження витрачання електроенергії в існуючих і розробка нових електрохімічних процесів з мінімальним споживанням енергії, а також пошуки джерел дешевої електроенергії.

Важливим напрямом розвитку електрохімії в Україні можна вважати інтенсифікацію електрохімічних процесів. З цією метою збільшують навантаження на електролізери і густину струму, що підвищує інтенсивність роботи електролізерів, використовують також активніші матеріали для електродів (наприклад, оксидно-рутенієві при електролізі розчину NaCl), ефективніші суміші електролітів, перемішування їх тощо.

У найближчі роки можливе різке збільшення масштабів електрохімічних виробництв, насамперед електролізу води з метою добування водню. Великі перспективи мають паливні елементи для енергоустановок в автомобілях, на електростанціях та ін., дослідження у галузі розвитку хімічних джерел електричної енергії.

Запитання і завдання для самоконтролю

165. Які виробництва називаються електрохімічними і з якою метою їх застосовують?
166. На які дві групи поділяються всі електрохімічні процеси? Відповідь мотивуйте.
167. Що являє собою електрохімічна система?
168. Чим відрізняється хімічне окиснення — відновлення від електрохімічного окиснення — відновлення?
169. Порівняйте хімічні способи добування речовин з електрохімічними і зазначте переваги й недоліки останніх.
170. Що таке електроліз? Як він здійснюється?
171. Які процеси відбуваються на електродах?
172. Чому при електролізі катод є негативно зарядженим електродом, анод — позитивно зарядженим, а в гальванічному елементі — навпаки?

РОЗДІЛ 9

МЕТАЛУРГІЯ

173. Як залежить характер катодних процесів від положення металу в ряді напруг?

174. Запишіть необхідні рівняння і поясніть, які процеси відбуваються: а) в розплаві CaCl_2 ; б) у водному розчині CaCl_2 .

175. Як залежить характер катодних процесів від реакції середовища?

176. Поясніть, як відбувається електроліз водних розчинів CuSO_4 та KMnO_4 .

177. Від чого залежить здатність аніонів розряджатися на аноді?

178. Які процеси відбуваються на інертному аноді в нейтральному, кислому і лужному середовищах?

179. Які анодні процеси можливі при активному аноді?

180. Як ви розумієте перший закон Фарадея?

181. Яку кількість електрики треба пропустити крізь розчин сульфату купруму (II), щоб добути мідь масою 7,94 г?

182. Як ви розумієте другий закон Фарадея?

183. Під час електролізу сульфату аргентуму на одному з електродів (на якому?) виділився газ (який?) об'ємом 560 мл (н. у.). Яка маса сульфату аргентуму розклалася при цьому?

184. Крізь розчин сульфату купруму (II) протягом 2 год пропускали струм, сила якого 10 А. Яка маса добутого металу?

185. Обчисліть силу струму, коли відомо, що, пропускаючи його протягом 1 год крізь розчин нітрату аргентуму, добули срібло масою 20 г.

186. Розкрийте практичне значення електролізу.

187. Яке застосування в промисловості знаходить натрій?

188. Обґрунтуйте відповідність будови електролізера для добування натрію тим процесам, які в ньому відбуваються.

189. Чому в електролізері для добування натрію підтримують оптимальну температуру в межах 550—600 °С?

190. Розкрийте переваги і недоліки електролізу розчину хлориду натрію в твердим катодом.

191. Чому при добуванні натрію електролізом NaCl використовують електричний струм великої сили і низької напруги?

192. Яке застосування в промисловості знаходять хлор, їдкий натр і водень?

193. Поясніть хімізм процесів, що відбуваються при електролізі водного розчину NaCl , і запишіть необхідні рівняння.

194. Користуючись малюнком 36, поясніть будову і роботу електролізера.

195. Яку масу їдкого натру можна добути електролізом розчину, в якому міститься 117 т хлориду натрію?

196. Яку масу їдкого калі можна добути, якщо крізь розчин KCl пропустити електричний заряд, що дорівнює 96 500 Кл?

§ 52. Поняття про металургію

Металургія — це галузь науки, техніки і промисловості, яка охоплює процеси добування металів з руд та інших матеріалів, а також процеси зміни хімічного складу, структури і властивостей металічних сплавів, надання металу певної форми. Металургія включає і металознавство. Розрізняють *пірометалургію* і *гідрометалургію*. Металургійні процеси застосовують також для виробництва неметалічних матеріалів, зокрема напівпровідників.

Металургія — одна з найважливіших галузей промисловості. Масштаби виробництва металів (насамперед сталі) характеризують техніко-економічний рівень розвитку країни. Адже нині практично немає сфери діяльності людини, де б не використовувались метали як конструкційні матеріали для машин, апаратів, транспорту, зв'язку, комунікацій, будівель. Метали знаходять застосування в електро-, радіо- та електронній техніці, в технології як каталізатори та в інших виробництвах.

Класифікація металів. Усі метали в техніці умовно поділяють на *чорні й кольорові*. До чорних відносять залізо та сплави на його основі (інколи ще манган, хром та їх сплави). На частку чорних металів припадає близько 95 % всієї металопродукції, яка виробляється в світі. До кольорових належать всі інші метали. Кольорові метали поділяють на чотири групи:

1) важкі: мідь, нікель, кобальт, свинець, олово, цинк, кадмій, стибій, бісмут, ртуть;

2) легкі: алюміній, магній, титан, берилій, лужні та лужноземельні метали;

3) дорогоцінні (благородні): золото, срібло, платина, рутеній, родій, паладій, осмій, іридій;

4) рідкісні (всі інші), серед яких в свою чергу розрізняють такі групи: а) тугоплавкі — вольфрам, молібден, ніобій, тантал, реній, ванадій, хром, цирконій, гафній; б) розсіяні —

галій, індій, талій, реній, германій; в) рідкісноземельні — скандій, ітрій, лантан і всі лантаноїди; г) радіоактивні — технецій, полоній, францій, радій, актиній, торій, протактиній, уран і всі трансуранові елементи; д) штучні — полоній, астат, нептуній, плутоній, уран і трансурани.

Наведена класифікація умовна: багато які метали можна віднести до різних груп одночасно. Наприклад, тугоплавкий метал реній — типовий розсіяний елемент, легкий метал титан є тугоплавким тощо.

Металургійна сировина. Залежно від того, який метал видобувають з руди, руди називають *залізними, мідними, манганосими, свинцевими, мідно-нікелевими, урановими* тощо. За складом їх поділяють на *сульфідні, окиснені та самородні*.

Сульфідні руди — це породи, які містять метал у вигляді сульфідів (цинкова обманка ZnS , свинцевий блиск PbS , мідний блиск Cu_2S , мідний колчедан $CuFeS_2$ та інші поліметалічні руди).

Окиснені руди — це породи, які містять метал у вигляді оксидів або інших кисневмісних мінералів — силікатів, карбонатів (червоний залізняк Fe_2O_3 , магнітний залізняк Fe_3O_4 , бурий залізняк $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, шпатовий залізняк $FeCO_3$, піролюзит MnO_2 , глинозем Al_2O_3 та ін.).

Самородні руди — це породи, що містять природні сплави металів або окремі метали (платину, золото, срібло, мідь).

На сучасному рівні розвитку технології вважається рентабельною переробка залізних руд, масова частка Феруму в яких становить не менш як 30 %, цинкових — 3 % Zn , мідних — 0,5 % Cu .

Металічні руди, так само як і будь-яка природна сировина, після видобування містять непотрібні або малоцінні речовини — пусту породу. Від неї прагнуть позбавитися, щоб підвищити вміст корисних складових частин. Для цього руду збагачують механічними, хімічними або термічними способами. Наприклад, залізнi руди збагачують відновлювальним випалюванням, електромагнітною сепарацією, флотацією.

§ 53. Чавун і сталь

Серед металів, які використовує людина, залізо (та його сплави) за обсягом і сферами застосування посідає перше місце — майже 95 %.

На практиці звичайно використовують не чисте залізо, а його сплави, і передусім з вуглецем. У техніці залізом називають чорний метал, масова частка Карбону в якому становить

менше 0,2 %. За вмістом Карбону всі сплави заліза поділяють на *чавуни і сталі*. До сталей належать залізнi сплави, масова частка Карбону в яких становить від 0,2 до 2 %, до чавунів — із вмістом Карбону понад 2 % (звичайно 3,5—4,5 %).

Із збільшенням вмісту Карбону в сплавi збільшується вміст цементиту Fe_3C , який утворюється завдяки зв'язуванню залізом вільного вуглецю. Одночасно зростає твердість і міцність сплаву й знижується його пластичність.

Якщо в чавуні значна частка Карбону перебуває у вигляді цементиту, то такий чавун називають *білим*. Через високу твердість і крихкість його важко обробляти на верстатах, тому білий чавун переробляють на сталь. З цієї причини його ще називають *переробним чавуном*.

При повільному охолодженні розплавленого чавуну частина Fe_3C розпадається з виділенням вільного вуглецю у вигляді графіту. Такий чавун називають *сірим, або ливарним*. Він більш м'який, менш крихкий і добре обробляється на верстатах.

Сталі за складом поділяються на *вуглецеві і леговані*. Вуглецевими називають такі сталі, властивості яких визначаються вуглецем, а інші домішки істотно не впливають на них. За вмістом вуглецю розрізняють *маловуглецеві* (до 0,3 % C), *середньовуглецеві* (від 0,3 до 0,65 %) і *високовуглецеві* (від 0,65 до 2 % C). З низьковуглецевої сталі виготовляють покрівельне (дахове) залізо, сталеві листи, чорну і білу жерсть, що широко використовується для виготовлення тари, м'який дріт тощо; із середньовуглецевої — труби, рейки, дріт, деталі машин; з високовуглецевої в основному виготовляють різний інструмент.

Легованими називають такі сталі, які містять, крім вуглецю, інші добавки, що спеціально вводяться для надання сталі певних властивостей. Такими добавками найчастіше бувають Cr , Mn , Ni , V , W , Mo та інші легуючі елементи. Хром надає сталі підвищеної твердості і корозійної стійкості, манган — міцності, нікель — пластичності і в'язкості, ванадій і молібден — міцності при високих температурах, вольфрам — твердості і жаростійкості. Наприклад, манганцевисті сталі (8—14 % Mn) мають високу протиударну стійкість. Їх використовують для виготовлення дробарок, шарових млинів, рейок тощо. Хромо-молібденові та хромо-ванадієві сталі ідуть на виготовлення колон синтезу, які працюють під високим тиском і при підвищеній температурі. З хромо-нікелевої, або неіржавної сталі виготовляють хімічні реактори, трубопроводи, кухонний посуд, виделки, ножі та ін. Вольфрамова сталь (до 20 % W) має здатність самозагартуватись, тому з неї виготовляють швидкохідні інструменти. Ця сталь не втрачає твердості навіть при

нагріванні до червоного розжарення. Тому застосування різців, виготовлених із вольфрамової сталі, дає змогу значно підвищити швидкість різання металів. Хромо-вольфрамові сталі мають високі твердість, зносо- та жаростійкість. З них виготовляють бурові інструменти, деталі реакторів, робочі частини різальних апаратів.

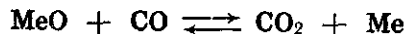
Сталі поділяють на *низьколеговані*, в яких масова частка легуючих елементів не перевищує 3—5 %; *середньолеговані* (5—10 %) і *високолеговані* (10 % і вище). Крім того, сталі класифікують за призначенням: *будівельна (конструкційна) сталь, машинобудівна, інструментальна і спеціальна сталь (з особливими властивостями)*. Деякі домішки погіршують властивості сталі. Так, сірка надає сталі червоноламкості — крихкості під час червоного розжарювання; фосфор — холодноламкості, тобто крихкості при звичайній і низькій температурах; азот і водень — газопоруватості, крихкості. У зв'язку з цим за кількістю шкідливих домішок в сталі ретельно стежать, їх вміст регламентує державний стандарт.

§ 54. Загальні способи добування металів

У руді метали містяться у вигляді оксидів, гідроксидів, сульфідів, силікатів тощо. Щоб виділити їх звідти, застосовують різні способи. Як правило, спочатку застосовують механічні або флотаційні способи збагачення, а потім добутий концентрат піддають хімічній переробці, використовуючи різні відновники.

Розглянемо деякі способи виділення металів з руди.

1. Для добування металів з оксидів як відновник використовують оксид карбону (II) і вуглець, наприклад:



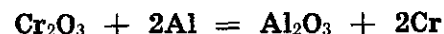
Цей процес є гетерогенним, тому, незважаючи на порівняно слабкі відновні властивості CO, його використовують для відновлення оксидів феруму, бо один із продуктів реакції (CO₂) легко видаляється із сфери реакції, і рівновага зміщується праворуч.

Вуглець починає реагувати з оксидом лише при температурі понад 1000 °C. Нижче цієї температури відновником є тільки CO, який утворюється внаслідок окиснення вуглецю. Відновлюючи оксиди, він переходить в CO₂, який з розжареним вуглецем знову утворює CO. Отже, оксид карбону (II) є переносником Оксигену від оксиду металу до вуглецю. Практично вуглець (кокс, антрацит) застосовують для добування чавуну, міді, цинку, слова, свинцю, бісмуту, стибію, ванадію, кобальту і нікелю.

2. *Металотермія* — це галузь металургії, яка використовує активні метали або кремній для відновлення металів з оксидів чи з інших бінарних сполук (галогенідів). Металотермічні реакції супроводжуються виділенням великої кількості теплоти.

Як метал-відновник широко використовується алюміній, хоча його відновні властивості слабші, ніж у кальцію або магнію. Це пояснюється тим, що утворений оксид алюмінію розплавляється при нижчій температурі (2050 °C), ніж оксид кальцію і магнію. В результаті рідкий шар Al₂O₃ легко відокремлюється від розплавленого металу.

Для добування металів і сплавів таким способом суміш, наприклад оксиду хрому (III) й порошкоподібного алюмінію, завантажують у шамотний¹ тигель, футерований оксидом магнію, засипають зверху невеликою кількістю запалювальної суміші (пероксиду барію та порошку алюмінію) і підпалюють її за допомогою запаленої стрічки магнію:



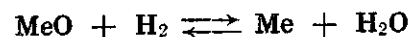
Відновлення оксидів металів алюмінієм називається *алюмінотермією*.

Різновидом металотермічних процесів є *силікотермія*, де використовують силіцій як відновник. Наприклад, для добування металічного мангану його оксид MnO₂ змішують з порошком алюмінію, завантажують у сталевий реактор електропечі і нагрівають до 1100—1200 °C (мал. 37).

У реакторі створюють вакуум, що спричиняє випаровування металу і зміщення рівноваги в бік його утворення. Метал конденсується на охолоджуваному конденсаторі 2.

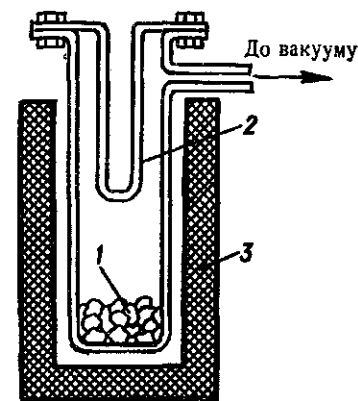
Вакуумна силікотермія застосовується для добування лужних, лужноземельних металів, феросплавів тощо.

3. Водень у промисловості відносять до малоактивних відновників:



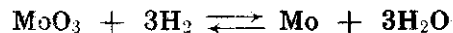
Це пояснюється тим, що в газовій фазі у стані рівноваги міститься мало водяної пари та багато водню.

¹ Шамот — обпалена вогнетривка глина.



Мал. 37. Добування мангану металотермічним способом: 1 — шикта; 2 — охолоджуваний конденсатор для конденсації пари металу; 3 — електропіч.

Але реакція відновлення воднем оксидів є гетерогенною і оборотною. Тому, якщо застосовувати надлишок водню і видаляти струменем водню водяну пару, можна відновити навіть міцні оксиди молібдену, вольфраму, германію. При цьому над оксидом пропускають велику кількість ретельно висушеного водню:



Молібден утворюється у вигляді порошку. Компактний молібден добувають головним чином методом порошкової металургії, який складається з пресування порошку в заготовку і спікання її.

Використання порошкової металургії дедалі розширюється. Слід зазначити, що в кожному автомобілі і тракторі є десятки деталей, виготовлених цим методом.

4. Електроліз водних розчинів солей застосовують як для утворення захисних покриттів на сталі (нікелювання, хромування та ін.), так і для добування самих металів (порошків заліза, міді, кобальту та ін. для порошкової металургії). Наприклад, для добування залізного порошку застосовують ванну з розчином солей FeCl_3 та FeCl_2 . Як катод використовують листи хромованого заліза. Анод — чисте залізо. Після електролізу виймають катоди з ванн, зчищають з них шар заліза, висушують його і розмелюють.

У промисловості застосовують також електроліз розплавів. Коли густина металу, що добувається, менша, ніж густина електроліту (лужні метали, магній), то метал спливає на поверхню електроліту, де він захищається від окиснення залізним ковпаком (див. мал. 34), а якщо густина металу більша за густину електроліту, то метал покривається шаром розплавленого електроліту.

Таким способом добувають лужні метали, берилій, магній, кальцій, алюміній, тантал. Як електроліти при цьому використовують відповідно луги, хлорид берилію в суміші з хлоридом натрію, карналіт ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$), хлорид кальцію, кріоліт (Na_3AlF_6), в якому розчинений оксид алюмінію, тощо.

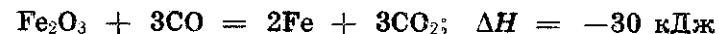
Процеси відновлення вуглецем, оксидом карбону (II), силіцієм, металами відбуваються при високих температурах і належать до *пірометалургійних*. Процеси відновлення металів з руд за допомогою переведення корисних компонентів руди в розчин з наступним виділенням металу з нього належать до *гідрометалургійних*, наприклад електроліз.

§ 55. Виробництво чавуну

Сировина. Основними вихідними матеріалами для виробництва чавуну є залізні руди, флюси (вапняк) і паливо (кокс). Сировиною можуть бути також відходи виробництва чорних і кольорових металів, але їх частка у загальному споживанні руд невелика. *Суміш вихідних матеріалів, призначених для переробки, називається шихтою.*

Залізні руди спеціально підготовляють для доменної плавки: подрібнюють, усереднюють, збагачують (відновлювальним випалюванням, магнітною сепарацією, флотацією), після чого руду агломерують. *Агломерація — це термічний спосіб спікання дрібних часток матеріалів у грудки (рудного дріб'язку, концентрату, колошникового пилу та ін.) з метою поліпшення їх металургійних властивостей.* Для цього дрібні зерна концентрату, рудний дріб'язок змішують з вугіллям і вапняком. При спалюванні вугілля створюються необхідні для спікання температурні умови в агломераційних машинах або обертових випалювальних печах. А вапно, що утворюється при розкладанні вапняку, ошлаковує пусту породу. Утворюється офлюсований агломерат — спечена в грудки дрібнозерниста або пилювата руда. При цьому масова частка Феруму в грудках збільшується до 80—90%. Завдяки використанню агломерату зменшується витрата дорогого металургійного коксу і підвищується продуктивність доменної печі (чому?).

Теоретичні основи процесу доменної плавки. Процес відновлення залізної руди відбувається головним чином у верхній частині доменної печі. Його можна виразити сумарним рівнянням:

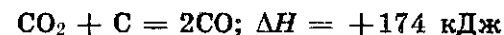


Звідки ж береться відновник — оксид карбону (II)?

У нижній частині домни (зона горну) за рахунок інтенсивного надходження повітря підтримується окисне середовище, і кокс згорає. При цьому виділяється теплота, необхідна для розплавлення заліза, шлаків і здійснення самої реакції:



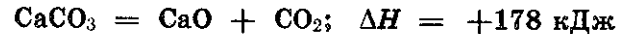
Оксид вуглецю (IV) відновлюється коксом до оксиду карбону (II);



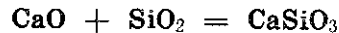
Утворений в горні відновний газ піднімається у верхню частину печі, нагріває і відновлює компоненти шихти.

У різних зонах доменної печі послідовно відбуваються такі процеси: а) розклад нестійких компонентів шихти; б) відновлення оксидів феруму та інших сполук; в) науглецювання заліза (розчинення Карбону); г) шлакоутворення і плавлення.

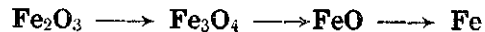
Розклад компонентів шихти починається у верхній частині печі, в колошнику, де температура нижча за 250 °С. Одночасно видаляється вода. При дальшому нагріванні шихти до 400—600 °С інтенсивно розкладаються карбонати феруму, мангану, магнію, присутні в руді, а при 800—900 °С розкладається вапняк:



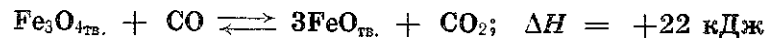
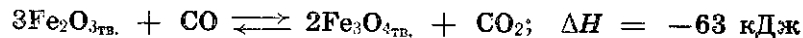
Оксиди кальцію і магнію взаємодіють із складовими частинами пустої породи, найчастіше з оксидом силіцію (IV), утворюючи більш легкоплавкі сполуки, що відокремлюються у вигляді шлаку:



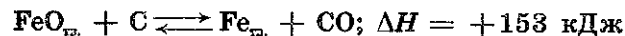
Відновлення Феруму являє собою процес послідовного переходу від вищих оксидів до нижчих і до елементарного заліза за схемою:



Відновник — оксид карбону (II):



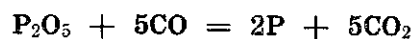
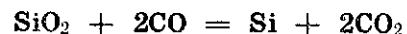
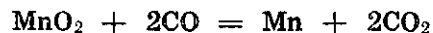
Відновлення Феруму відбувається не лише за рахунок взаємодії з оксидом карбону (II), а й в результаті прямої взаємодії з карбоном коксу:



і взаємодії з карбоном, що утворюється при термічній дисоціації CO на поверхні руди:



Крім заліза, в умовах доменного процесу одночасно відновлюються й інші елементи з оксидів, що містяться в руді:



Гетерогенне відновлення руди завершується утворенням губчастого заліза, в порах якого CO розкладається. Одержаний при цьому сажистий карбон із залізом дає цементит:



Одночасно відбувається науглецювання заліза завдяки розчиненню вуглецю. Збільшення вмісту карбону в залізі знижує температуру його плавлення. Приблизно при 120 °С науглецьоване залізо плавиться, стікає по кусках коксу і флюсів, додатково розчиняючи Карбон, Силіцій, Манган, Фосфор та інші елементи. Розплавлений метал (чавун) стікає в горно. Тут найвища температура — 1800 °С.

Шлакоутворення починається при температурі близько 1000 °С взаємодією CaO із SiO₂, Al₂O₃, MnO₂. При 1250—1350 °С шлаки плавляться, стікають у горно і збираються на поверхні розплавленого чавуну, захищаючи його від окиснення.

Методи інтенсифікації доменного процесу. Щоб наведені хімічні реакції відбувалися швидко і продуктивність доменної печі була високою, необхідно підвищувати концентрацію реагуючих речовин, збільшувати поверхню їх стикання і підвищувати температуру.

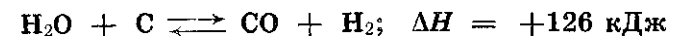
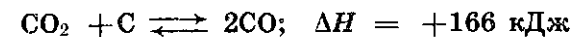
Концентрацію оксидів феруму збільшують збагаченням руди, якомога повнішим відокремленням пустої породи, а також агломерацією концентрату.

Для підвищення концентрації відновника — оксиду карбону (II) — повітря, що подається у піч, збагачують киснем. Як наслідок, зменшується вміст азоту в газовій суміші, що утворюється, збільшується швидкість згоряння коксу та утворення CO.

Застосування природного газу як додаткового палива сприяє підвищенню температури процесу і збагаченню газової суміші відновниками. Метан згоряє:



Утворені оксиди карбону (IV) і водяна пара реагують із розжареним коксом:



Водень також бере участь у відновленні руди.

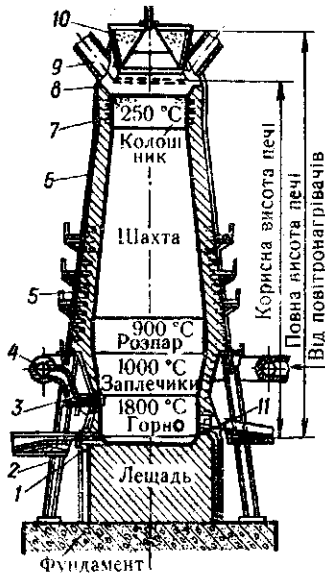
Показники ефективності роботи доменної печі. Ефективність (інтенсивність) роботи доменної печі оцінюють коефіцієнтом

використання корисного об'єму (КВКО) і витрачанням коксу на 1 т виплавленого чавуну.

Коефіцієнт використання корисного об'єму — це відношення корисного об'єму печі від чавунної льотки до верхнього рівня шихти (у кубічних метрах) до маси чавуну (в тоннах), який виплавляється за добу. Чим більше чавуну (при даному об'ємі) виплавляє піч, тим більшим буде знаменник, значить менший КВКО.

Отже, між коефіцієнтом використання корисного об'єму печі та її продуктивністю існує обернено пропорційна залежність: чим менший КВКО, тим інтенсивніше працює піч, тим вища її продуктивність.

Другим важливим показником ефективності роботи печі є витрачання найбільш цінного компонента шихти — коксу на 1 т виплавленого чавуну. До недавнього часу він становив 0,8—0,9 т, а після того як став використовуватись природний газ, знизився до 0,45 т.



Мал. 38. Схема доменної печі:
1 — льотка для чавуну; 2 — колони;
3 — фурма; 4 — кільцевий повітропровід;
5 — холодношляк; 6—7 — футеровка;
8 — сталева оболонка; 9 — газовідводи;
10 — засипний апарат; 11 — льотка для шлаку.

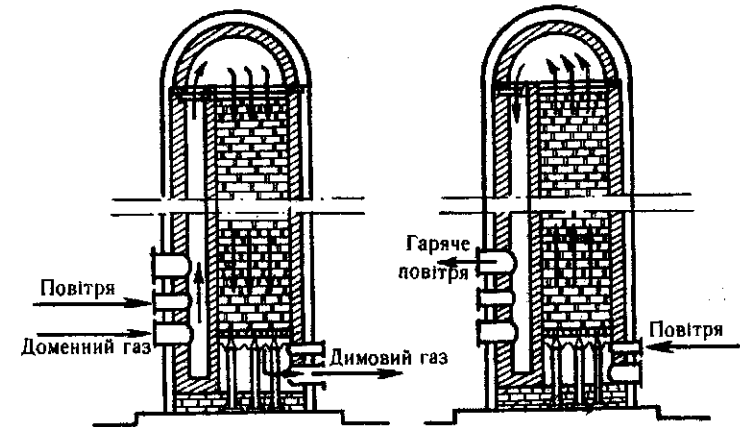
Будова печі. Доменна піч (мал. 38) являє собою башту заввишки до 36 м, що складається з двох зрізаних конусів, між широкими основами яких розміщується невисокий циліндр (розпар) діаметром до 16 м. Така конструкція забезпечує плавне опускання шихтових матеріалів, раціональний розподіл газу по всьому об'єму печі, найбільш інтенсивний перебіг процесів відновлення, утворення чавуну і шлаків і розмежування їх. Зовні піч покрита металічним кожухом 8, а всередині викладена вогнетривкою цеглою 6. Товщина стінок домни збільшується зверху донизу і в горні досягає 1,5 м.

У доменній печі розрізняють такі частини: колошник, шахту, розпар, заплечики, горно, фурми і під. У колошник через засипний апарат 10 завантажують кожні 5—10 хв шихту окремими порціями (колошами). Вихідні матеріали повільно рухаються вниз, нагріваються і відновлюються. У горно через рівномірно

розміщені по діаметру отвори (їх від 24 до 40, залежно від об'єму печі) за допомогою фурм¹ 3 вдувають нагріте повітря. Розподіл повітря по фурмах здійснюється через кільцевий повітропровід 4. Відновлене у межах розпару і заплечиків губчасте залізо, проходячи зону високих температур, насичується вуглецем, плавиться і стікає в горно. Шлак і чавун періодично випускають через спеціальні отвори — льотки 1, 11. Кількість льоток на великих печах досягає 10—18. Льотку пробиває спеціальна машина з дистанційним керуванням, а після випуску чавуну або шлаку її машиною забивають вогнетривкою масою. Для зменшення вигорання футеровки її охолоджують спеціальними колодильниками 5.

Повітря, що подається у доменну піч, нагрівається в спеціальних баштах-повітронагрівачах (кауперах). В основі їх роботи лежить регенеративний принцип, тому загальна назва апаратів — регенератори.

Повітронагрівач (мал. 39) — апарат періодичної дії. Це сталевий циліндр заввишки до 40 м, діаметр його 6—8,5 м, футерований вогнетривкою цеглою. Він має камеру згоряння і камеру з насадкою, також з вогнетривкої цегли, яка розжарюється продуктами згоряння доменного газу, а потім віддає нагромаджену теплоту (тим самим регенерує її) повітрю, що пропускається у зворотному напрямку (тиск 0,15—0,3 МПа).



Мал. 39. Повітронагрівачі.

¹ Фурма — пристрій для підведення дуття в металургійну піч та інші агрегати. Являє собою наконечник, яким закінчується трубопровід, що підводить дуття.

Доменний газ, змішаний, як правило, з коксовим або природним, спочатку надходить у камеру згоряння, звідти гарячі продукти згоряння піднімаються вгору і під склепінням каупера змінюють свій напрям, рухаються вниз крізь цегляну насадку, нагріваючи її. Після того як насадка каупера належно нагріється (протягом 2—3 год), замість газу в каупер подають холодне повітря. Воно проходить каналами насадки вгору і розжареною цеглою нагрівається до 900—1200 °С, потім надходить у доменну піч.

Для забезпечення безперервності процесу кожен доменну піч обслуговує кілька кауперів. Застосування у доменному процесі нагрітого повітря дає можливість збільшувати продуктивність її на 2 % і на стільки ж знижувати витрачання коксу (на кожні 100 °С).

Продукти доменного виробництва: а) ливарний чавун, який використовують на виготовлення виробів способом литва; б) переробний чавун, з якого виробляють сталь; в) доменний шлак, з якого виготовляють різні будівельні матеріали: шлакопортландцемент, шлакобетон, шлаковату, ситали для шляхового будівництва; г) доменний газ (масова частка CO 30 %) відокремлюють від колошникового пилу і використовують як паливо в кауперах, коксових печах, для нагрівання металу перед прокатуванням.

Підприємства чорної металургії за забрудненням атмосфери відходами виробництва посідають друге місце (після енергетичних). Доменні печі викидають у повітря величезні кількості чадного газу CO і пиловидних оксидів. Охорона природи пов'язана з підвищенням культури металургійних виробництв. Для зменшення викидів проводяться роботи з інтенсифікації пиловловлювання. Встановлюються фільтри, циклони та інші пилогазовловлювачі.

Професії доменного виробництва. Найголовніша з них — *майстер доменної печі*. Об'єктом його праці та підручних майстра — *горнових* є усі ті фізичні й хімічні процеси, що відбуваються в печі. Безпосередньо спостерігати їх неможливо. Про перебіг процесів майстер має уявлення на підставі показань десятків різних приладів — самописців, стрілкових і світлових індикаторів, за результатами аналізів проб чавуну і шлаку в експрес-лабораторії, за допомогою спостережень за внутрішнім станом печі через вічка (оглядові отвори). Він стежить за рівнем завантажених у піч матеріалів, рівномірністю розподілу їх у верхній частині печі, температурою, складом і тиском газів, нагріванням стінок печі в різних місцях, тиском дуття, кількістю домішок сірки у пробах чавуну та ін. За цими даними майстер

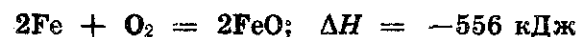
у думці відтворює повну картину процесу, оцінює його відхилення від нормального ходу й швидко приймає потрібне рішення про зміну режимів завантаження, дуття, охолодження, дає розпорядження відповідальному за автомати завантаження тощо. Працювати доводиться у складному мікрокліматі (різкі коливання температури, освітлення, газового складу повітря). Тому до здоров'я майстра і горнових, до їх психофізіологічних особливостей ставляться особливі вимоги: необхідно бути спостережливим, витривалим, витриманим, мати добрий зір, слух, розвинуте почуття відповідальності, завжди бути готовим до екстрених дій.

§ 56. Виробництво сталі

Для добування сталі з чавуну треба знизити вміст Карбону, Силіцію, Мангану та інших елементів до потрібної норми і якомога повніше видалити шкідливі домішки — сірку і фосфор.

Як можна розв'язати таке завдання? Очевидно, треба окиснити ці елементи киснем у розплавленому чавуні і видалити їх летячі оксиди у вигляді шлаку, а леткі — у вигляді пари і газів.

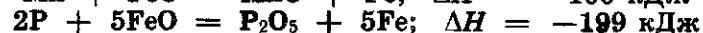
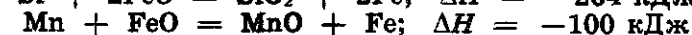
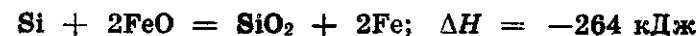
Хімізм переробки чавуну на сталь. Під впливом кисню повітря в розплавленому чавуні починається насамперед швидке окиснення заліза, бо його вміст у чавуні більший, ніж інших елементів:



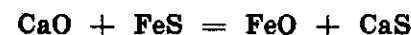
Одночасно вищі оксиди феруму, що є в шихті, відновлюються залізом до FeO:



Оксид заліза (II) добре розчиняється в чавуні і окиснює розчинені в ньому інші компоненти:



Частково ці елементи окиснюються й киснем. Утворені оксиди SiO₂, P₂O₅ взаємодіють із флюсами і перетворюються на шлак (у шлак переходять також MnO, FeO, Fe₂O₃). Флюси звільняють частково метал від Сульфуру, бо сульфід кальцію нерозчинний в металі:



Шлак спливає і збирається на поверхні металу, захищаючи його від дії кисню. Але процес окиснення не припиняється, а тільки уповільнюється. Оксид феруму (II), що міститься в шлаку, окиснюється до Fe_2O_3 , який дифундує через шлак до металу і окиснює його. З підвищенням температури до 1600°C і вище починає інтенсивно окиснюватись Карбон:



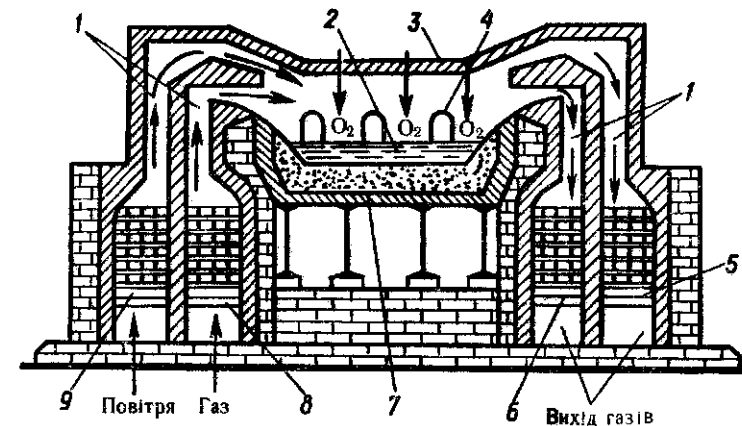
Процес виділення оксиду карбону (II) з рідкого металу називають «кипінням» сталі. Вміст Карбону та інших елементів у сталі контролюють проведенням експрес-аналізів і після досягнення необхідного вмісту Карбону видаляють шлак і вводять у сталь розкиснювачі — феросиліцій або фероманган для відновлення розчиненого в сталі FeO :



Якщо потрібно, то наприкінці плавки вводять легуючі елементи.

Способи виплавляння сталі. У промисловості сталь виплавляють трьома способами: мартенівським, киснево-конвертерним і електротермічним.

Мартенівський спосіб здійснюється в полуменевій відбивній печі, в якій використовують регенерацію теплоти відхідних газів. Піч (мал. 40) має склепіння 3, передню, задню та бокові стіни, під 7 та регенератори 5, 6, 8, 9 (по два з кожного боку). В передній стінці розміщені вікна 4 для завантаження шихти, в задній — отвори для випуску сталі і шлаку. Через вікна у піч завантажують чавун, скрап (відходи доменного і сталеливарного виробництва: чавун і сталь, розлиті під час випуску, застиглий у ковші метал, брухт, обрізки, стружку, що йдуть на переплавлення), флюси і деяку кількість руди. У піч вводять через одну пару регенераторів попередньо нагріті повітря і паливо (природний газ). При згорянні палива утворюється факел з температурою $1800\text{--}1900^\circ\text{C}$. Метал і руда плавляться, у розплав вводять добавки, потрібні для добування сталі заданого складу. Вигорання домішок відбувається частково за рахунок кисню повітря, яке подають через фурми в склепінні печі. Сильний струмінь повітря, збагаченого киснем, пробиває шар шлаку і надходить безпосередньо до рідкого металу. Продукти горіння палива з температурою 1600°C відводяться через другу пару регенераторів. Через кожні 20—30 хв поворотом клапанів напрямленість потоків газу і повітря, а також продуктів згорання змінюється. Так відбувається регенерація теплоти.



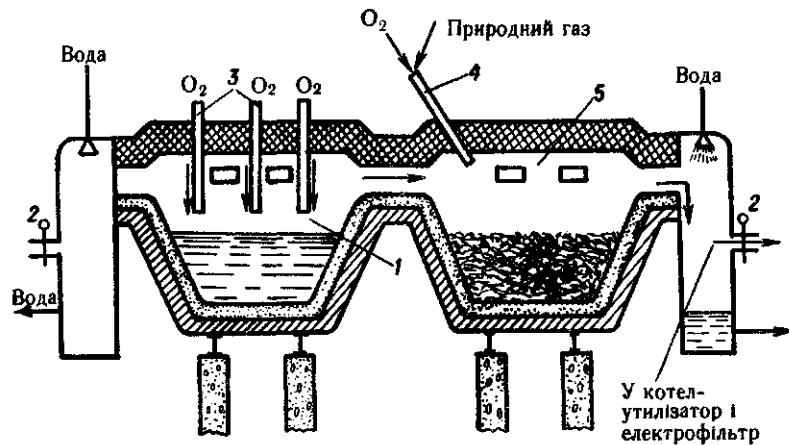
Мал. 40. Мартенівська піч:

1 — канали для підведення паливного газу й повітря і для відведення продуктів згорання; 2 — робочий простір; 3 — склепіння; 4 — завантажувальні вікна; 5, 6, 8, 9 — регенератори; 7 — під печі.

Нині нові мартенівські печі не будують. Але ще значна частина сталі виплавляється у мартенах, тому існує ряд заходів з інтенсифікації їх роботи. Так, збільшення економічності мартенів і підвищення знімання сталі з 1 м^2 досягають використанням повітря, збагаченого киснем (об'ємна частка O_2 30%), застосуванням висококалорійного природного газу, перебудовою звичайних мартенівських печей на двованні.

Двованні печі (мал. 41) характеризуються незначним витратанням палива і короткочасністю плавки. Вони не потребують регенераторів і працюють так: спочатку в одну з ванн заливають рідкий чавун з ковша у вікно по жолобу і продувають його киснем із фурм. При цьому виділяється CO , який відразу ж згоряє під склепінням ванни. Продукти горіння надходять до другої ванни, розплавляють у ній шихту (скрап + флюси), нагріваючи метал до високої температури. Наприкінці процесу спалюють також і природний газ. Після випуску сталі з першої ванни в неї завантажують рідкий чавун, скрап і флюси, а в другій ванні починають продування із зворотним рухом газів. Плавка триває близько 2 год, а продуктивність двованної печі (по 300 т в кожній) — до 1,2 млн. тонн за рік.

Киснево-конвертерний спосіб здійснюється в кисневих конвертерах (мал. 42). Це апарати періодичної дії. Вони виготовлені із сталених зварених між собою листів і викладені зсередини вогнетривкою цеглою. Зверху через горловину конвертер завантажують брухтом і рідким чавуном і вводять кисень (99,5%)



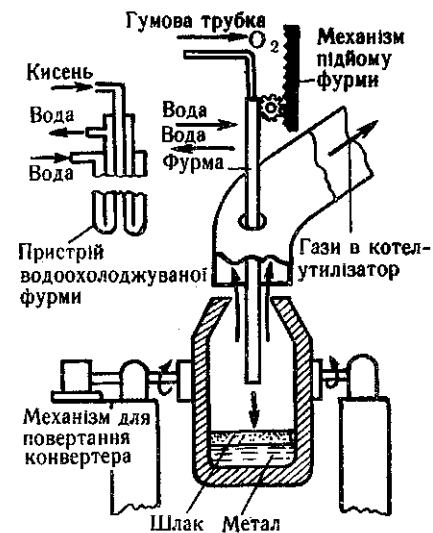
Мал. 41. Двованна сталеплавильна піч:

1, 5 — ванни; 2 — заслінки для повертання руху газів; 3 — фурми для продування кисню; 4 — газокисневий пальник для додаткового нагрівання твердої шихти.

за допомогою фурми, що охолоджується водою. Струмись кисню під тиском 0,9—1,4 МПа пронизує метал, зумовлюючи його циркуляцію і перемішування зі шлаком.

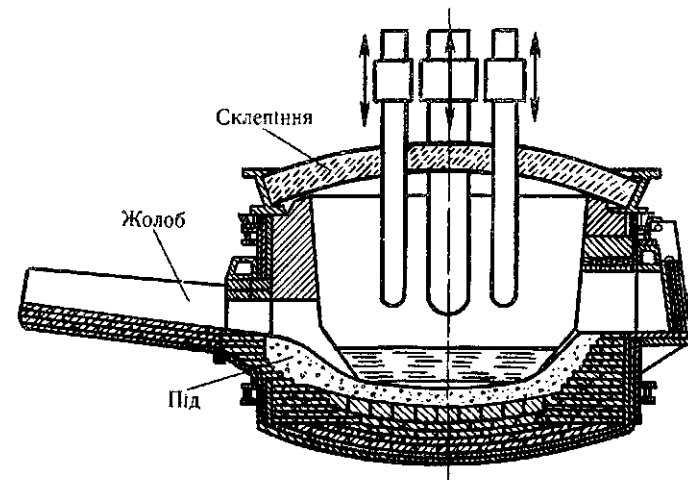
Особливістю процесу є те, що він ґрунтується на використанні теплоти екзотермічних реакцій, які відбуваються, і не потребує зовнішнього джерела теплоти. Завдяки великій поверхні стикання чавуну з киснем і високій температурі реакції окиснення Силіцію, Мангану, Карбону та інших елементів відбуваються набагато інтенсивніше, ніж під час мартенівського способу. Плавка в конвертері триває 35—40 хв, а швидкісна мартенівська плавка — 6—9 год. Тут також є можливість добавляти в конвертер брукт, руду, флюси. При однаковій продуктивності капітальні витрати на будівництво киснево-конвертерного цеху на 26—35 % нижчі, а собівартість сталі на 5—7 % менша, ніж при застосуванні мартенівського способу.

Електротермічний спосіб відомий з 1880 р. Він здійснюється в електричних дугових або індукційних печах. Сировиною є мартенівська сталь, брукт із легуючими добавками (нікелю, ферохрому, ферованадію, феровольфраму). Для продування розплаву використовують чистий кисень (азот повітря погіршує якість сталі). Застосування електроенергії як джерела теплоти дає можливість підтримувати в печах температуру 2000 °С і точніше її регулювати, збільшувати кількість флюсів для повнішого видалення фосфору і сірки. Електропечі дають змогу виплавляти сталь у відновній, окиснювальній або нейтральній атмосфері й у вакуумі.



Мал. 42. Кисневий конвертер.

У промисловості застосовують переважно дугові печі (мал. 43), в яких теплота утворюється внаслідок виникнення електричної дуги між електродами і шихтою. Продукт електроплавки — високоякісні леговані сталі різноманітного призначення.



Мал. 43. Дугова піч.

Характеристика професії сталевара. У процесі виплавляння сталевар і його підручні контролюють приховані від безпосереднього спостереження процеси зміни речовин. Про них сталевар має уявлення за зовнішніми ознаками: найтоншими відтінками кольору, яскравості, особливостями іскор, бризок, текучості, за виглядом шлаку, особливостями полум'я, а також за показниками контрольно-вимірювальних приладів, даними лабораторних експрес-аналізів. Сталевар завантажує матеріали в піч, регулює режим її роботи, бере проби для аналізу, випускає метал і шлак. Більшу частину робочого часу сталевара займає розумова праця — контрольні операції, оскільки треба регулювати складні хімічні процеси плавлення на основі низки показників, які характеризують перебіг цих процесів. Від успішного виконання контрольних операцій залежить виробництво сталі високої якості, зниження затрат часу на її виготовлення. Тому важливого значення набуває вміння швидко і точно зчитувати показання приладів, поднувати їх з даними хімічних аналізів і безпосередніх спостережень. Виходячи з цього, передбачати хід плавки, вводити добавки, приймати рішення про випуск металу і шлаку. Крім того, в роботі сталевара та його підручних приблизно 40 % робочого часу займає фізична праця з використанням ручних інструментів (лопати, скребоків та ін.). Робота виконується в умовах підвищеної температури, яскравого світла, сильного шуму. Вона потребує фізичної сили, доброго фізичного розвитку, витривалості.

Сталевар повинен знати технологічний процес виплавляння, фізичні властивості й хімічний склад різних марок сталі, склад і призначення застосовуваних матеріалів, конструкцію печі та будову її окремих частин, склад і властивості вогнетривких матеріалів. Йому потрібні добрі загальноосвітні знання з хімії, фізики, креслення, математики й висока професійна підготовка. Складна й відповідальна праця сталевара ставить підвищені вимоги до фізичних і психофізіологічних даних працівника: сталевар повинен бути витриманим, спокійним, урівноваженим, його мають характеризувати винахідливість і самовладання.

§ 57. Очищення сталі і способи її переробки

Сталь, випущена з конвертера або мартенівської печі у ківш, може зазнавати дальшої обробки для поліпшення якості. Найбільш поширеними у виробництві є такі методи рафінування сталі:

а) *вакуумна обробка.* З метою якнайповнішого видалення неметалевих включень і розчинених у сталі газів (найчастіше

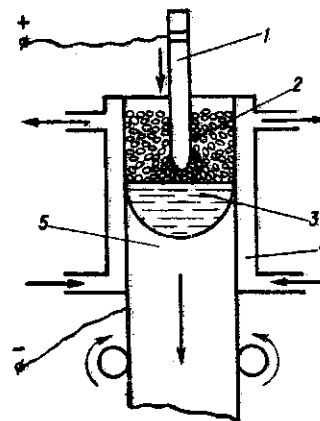
водню) рідку сталь заливають у ківш, який ставлять у камеру з вогнетривкою цегли. Камеру закривають кришкою і створюють у ній вакуум. Це дає можливість майже повністю усунути розкиснення, бо у вакуумі залишкова кількість вуглецю відновлює оксид феруму (II) FeO ;

б) *аргоново-киснева продувка.* Метал для виплавляння неіржавних сталей додатково продувають аргоном і киснем, що сприяє майже повному видаленню домішок;

в) *обробка синтетичними шлаками.* У ківш поміщають рідкий синтетичний шлак певного складу (наприклад, масова частка оксидів в якому становить 53 % CaO , 40 % Al_2O_3 , 3 % SiO_2 , 1 % FeO) і виливають сталь з височини. Вона при цьому інтенсивно перемішується із шлаком, що сприяє видаленню домішок;

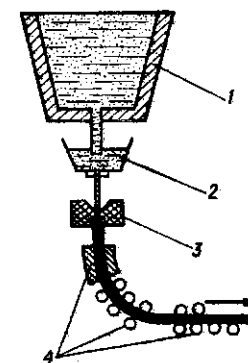
г) *електрошлакове переплавлення сталі* (мал. 44). Зливоч, що є електродом 1, занурюють у синтетичний шлак 2 і розплавляють його. Кранці металу, проходячи крізь шлак, очищаються і стікають у кристалізатор 4, де утворюється зливоч 5 рафінованої сталі.

Основна частина сталі переробляється у виробі способом механічної обробки. Виплавлену в печі сталь випускають у ківш. З нього сталь розливають у чавунні форми-вилівниці, де вона кристалізується і застигає у вигляді зливків. Їх виймають з вилівниць, нагрівають і прокатують на обтискних станах



Мал. 44. Електрошлакове переплавлення сталі:

1 — електрод із сталі; 2 — синтетичний шлак; 3 — рідка сталь; 4 — кристалізатор; 5 — зливоч рафінованої сталі.



Мал. 45. Безперервне розливання сталі:

1 — сталерозливний ківш; 2 — проміяний пристрій; 3 — кристалізатор; 4 — пристрої, які тягнуть.

(блюмінгах, слябінгах). При цьому зливки набувають певної форми — утворюється заготовка, яка далі переробляється прокатом у рейки, балки, листи, дріт та ін. Заготовка переробляється у виробі також штампунням і куванням. Отже, переробка рідкої сталі на заготовки складається з багатьох операцій, кожна з яких виконується періодично і пов'язана з великими витратами сталі, палива і праці.

Великим досягненням є розробка способу безперервного розливання сталі, який нині широко впроваджується. Для реалізації цього способу використовують спеціальні установки (мал. 45), в яких метал безпосередньо перетворюється на заготовку. Утворений зливоч майже зовсім не має раковин, тріщин та інших дефектів, звичайних для злитків, які добути у виливницях. Через це вихід прокату зростає порівняно з попереднім періодичним способом майже на 12 %, капіталовкладення значно нижчі, ніж для обтискних станів.

§ 58. Пряме добування заліза з руд

За існуючої технології переробки залізних руд спочатку в доменних печах залізо відновлюється з руди, далі воно науглецьовується, плавиться і відокремлюється від шлаку. При цьому в чавун переходять численні домішки доменної шихти. На другій стадії в сталеплавильних печах відбуваються окисні процеси — випалювання домішок з чавуну і переведення їх у шлак. Таким чином, на першій стадії традиційного металургійного виробництва — доменному процесі — залізо насичується елементами, які на другій стадії переробки під час сталеливарного процесу доводиться видаляти. Постає проблема: як усунути ці суперечності? Відразу ж напрошується відповідь: перейти до виробництва заліза одностадійним процесом прямо з руди.

Ще в другому тисячолітті до нашої ери людство винайшло спосіб добування заліза безпосередньо із залізної руди відновленням її Карбоном при температурі 1100—1350 °С, так званий сиродутний процес. Залізо при цьому утворювалося не в рідкому, а в тістоподібному стані у вигляді криць масою близько 12—15 кг. Розжарену крицю швидко проковували молотом для ущільнення й часткового видавлювання з неї шлаку.

Сиродутний процес був трудомістким і малопродуктивним. Тому тепер не може бути й мови про повернення до нього та інших застарілих способів виробництва заліза. Але ідея, на якій ґрунтувався сиродутний спосіб, не забута. Протягом тривалого

часу робляться спроби здійснити пряме добування заліза з руди. У багатьох промислово розвинутих країнах світу протягом останніх десятиліть інтенсивно працюють над цією проблемою.

Суть методу прямого виробництва заліза з руди полягає в тому, що відновлення руди відбувається в твердому стані, обминаючи стадію добування чавуну. Добуте цим методом губчасте залізо переробляється на сталь в електродугових печах. Пряме відновлення заліза здійснюється в шахтних і обертових печах, в реакторах з киплячим шаром. Сировиною є окотки з високим вмістом Феруму, рудний дріб'язок, відновник — природний газ, рідке і пиловидне тверде паливо.

З рудника мілко подрібнену і збагачену руду по трубопроводу за допомогою води подають на електрометалургійний комбінат. Тут руду відокремлюють від води, змішують із сполучними речовинами й невеликою кількістю вапна і подають в обертові барабани, де сировинні матеріали перетворюються на окотки певного розміру. Окотки безперервно завантажують у верхню частину шахтного реактора (висота — 50 м, діаметр — 8 м), в якому при 1000—1100 °С здійснюється протитечією відновлення попередньо нагрітим і конверторним природним газом (суміш водню й оксиду карбону (II)). З нижньої частини реактора безперервно відводяться відновлені окотки з масовою часткою Феруму в них до 95 %. Вони надходять у дугову електропечь для виплавляння сталі.

Бездоменна металургія порівняно з традиційною має значні переваги: 1) процес можна проводити на будь-якому паливі — твердому чи газоподібному (можливе використання недефіцитних видів: бурого вугілля, попутного нафтового газу, який поки що раціонально не утилізується); 2) губчасте залізо виходить високої якості; 3) використовуються помірні температури; 4) немає потреби споруджувати дорогі доменні і коксові цехи; 5) менше забруднюється навколишнє середовище. Остання перевага має особливе значення. Адже традиційні металургійні підприємства дуже забруднюють навколишнє середовище. Цьому значною мірою сприяє виробництво коксу, який є паливом і відновником при виплавлянні чавуну. А при добуванні заліза з руди методом прямого відновлення використовується водень, добутий під час електрокрекінгу природного газу. Отже, стадія виробництва коксу виключається, що сприяє позитивному розв'язанню проблеми безвідхідного виробництва в металургії, яка є важливою і в економічному, і в екологічному відношенні. У цьому й полягає перевага способу прямого відновлення залізних руд порівняно з доменним виробництвом.

§ 59. Виробництво алюмінію

Алюміній широко застосовується в народному господарстві як у чистому вигляді, так і у складі сплавів. За обсягом виробництва і масштабами практичного використання він посідає перше місце серед кольорових металів. Це пояснюється його цінними й різноманітними властивостями.

Алюміній — легкий метал, плавиться при температурі 659 °С, а кипить при 2500 °С, має високу тепло- й електричну провідність, малу густину — 2,7 г/см³. Завдяки таким властивостям і високій пластичності алюміній конкурує з міддю при виготовленні електричних проводів. Його застосовують також для виготовлення теплообмінників, конденсаторів тощо. У промисловості широко використовують сплави алюмінію з іншими металами, які підвищують його механічну міцність. Його сплави посідають друге місце після сплавів феруму. Найбільш відомі сплави алюмінію з міддю, магнієм, манганом (дюралюміні), а також з силіцієм (силуміни). Завдяки легкості, міцності, хімічній стійкості, високим тепло- й електричній провідності ці сплави є основним конструкційним матеріалом в літако-, автомобіле-, хімічному і транспортному машинобудуванні, електротехніці тощо.

Алюміній у вигляді гранул широко використовується в металургії для добування металів методом алюмініотермії. При цьому утворюється дуже чистий, вільний від Карбону метал (Fe, Cr, Ni, Co, V, Ti, Mn та ін.). Реакція дуже екзотермічна, метал, що добувається, плавиться і збирається на дні тигельного реактора. Гранульований алюміній застосовується для виготовлення алюмінійорганічних каталізаторів, у виробництві полімерів (поліетилену низького тиску) та ін.

На повітрі поверхня алюмінію вкривається щільною плівкою Al₂O₃, яка надає металу високої стійкості проти кислот (нітратної й органічних). Тому алюміній застосовують для виготовлення деталей різних апаратів і побутового посуду.

Суміш порошків алюмінію й оксидів феруму Fe₂O₃ або Fe₃O₄ (терміт) використовується для термітного зварювання. Якщо підпалити суміш, утворюється рідке залізо, яке забезпечує зварювання металів. У вигляді порошку алюміній використовують для добування пінобетону (піна утворюється в результаті виділення H₂ з лужної бетонної маси), у піротехніці і як сріблястоподібний пігмент для фарб.

Види сировини. Алюміній — найпоширеніший у земній корі елемент-метал. Він входить до складу глин, польових шпатів, слюд та багатьох інших мінералів. Але не всі вони придатні для його

добування у промисловості. Основною сировиною для добування алюмінію є боксити і нефелін.

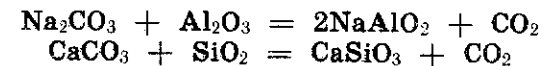
Боксити — гірські породи, що містять оксид алюмінію у вигляді гідратів Al₂O₃ · nH₂O або Al₂O₃ · 3H₂O й оксид силіцію (IV), а також домішки оксидів феруму, титану, мангану, магнію, кальцію. Масова частка Al₂O₃ в бокситах коливається у межах 36—80 %.

Нефелін — лужний алюмосилікат (K, Na)₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O — зустрічається в природі у вигляді самостійних покладів або у вигляді апатито-нефелінової руди. Масова частка Al₂O₃ у нефеліні становить 30 %.

До важливих алюмінієвих руд належать також алуніт K₂SO₄ · Al₂(SO₄)₃ · 4Al(OH)₃, масова частка Al₂O₃ в якому становить 20 %. Він легко переробляється з добуванням глинозему, сульфатної кислоти і сполук калію.

Добування глинозему Al₂O₃. Залежно від складу вихідної сировини для добування Al₂O₃ застосовують лужні, кислотні, електротермічні способи. У нашій країні використовують лужні способи. Найбільш поширений сухий лужний спосіб (спікання), який придатний для переробки практично будь-якої алюмінієвмісної сировини. За цим способом боксити спікають із содою і вапняком у барабанних обертових печах (довжина 150 м, діаметр 5 м), куди за принципом протитечії подають топкові гази. Сировина послідовно проходить зони сушіння, розкладання, спікання й охолодження. Основна стадія спікання відбувається при температурі 1000—1200 °С.

При цьому утворюється розчинний у воді алюмінат натрію. Водночас кремнезем, що міститься у бокситі, переходить у нерозчинний силікат кальцію:



Далі проводять вилуговування продукту спікання слабким оборотним розчином при інтенсивному перемішуванні. Алюмінат натрію переходить у розчин, а силікат кальцію і сполуки Феруму, що містилися в бокситі, залишаються в осаді. Добутий у процесі спікання оксид карбону (IV) пропускають крізь розчин алюмінату натрію для осадження чистого гідроксиду алюмінію:



Карбонат натрію, що утворився у процесі реакції, знову використовується у виробничому циклі добування Al₂O₃. При

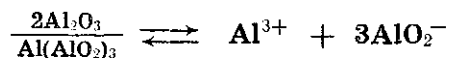
прожарюванні гідроксид алюмінію перетворюється на безводний чистий глинозем:



Нині створено виробництво глинозему і з нефеліну. Апатито-нефелінову руду збагачують і добувають з неї апатит — сировину для виробництва фосфатних добрив. З відходів виділяють нефеліновий концентрат, з якого і добувають глинозем. Лути, що містяться в сировині, перетворюють на соду і поташ, а кремнезем використовують для виробництва цементу. При переробці приблизно 4 т нефелінового концентрату спіканням із вапняком дістають 1 т глинозему, 0,6—0,8 т соди, 0,2—0,3 т поташу і 9—11 т портландцементу, а з алюмінатних розчинів попутно добувають металічний галій. При цьому експлуатаційні витрати на добування перелічених продуктів з нефеліну на 15 % менші від сумарних затрат на виробництво цих продуктів із звичайних видів сировини традиційними способами. Собівартість глинозему, поташу й соди значно нижча. При виробництві соди зовсім немає відходів. Витрата палива знижується на 25—30 %, а вапняку — на 50—60 %. Продуктивність печей підвищується на 25—30 %.

Електроліз оксиду алюмінію. Алюміній добувають з оксиду алюмінію електролізом, тобто як відновник йонів металу до електронейтральних атомів застосовують електричний струм. Але чистий оксид алюмінію не проводить електричного струму, у воді не розчиняється й має дуже високу температуру плавлення (близько 2050 °С). Через це електролізу піддають не глинозем Al_2O_3 , а розплавлену суміш його з криолітом Na_3AlF_6 , який різко знижує температуру плавлення суміші і добре розчиняє Al_2O_3 у розплаві. Суміш набуває такої електричної провідності, густини і в'язкості, які найбільше сприяють проведенню процесу. Для додаткового поліпшення цих характеристик до складу суміші вводять деякі добавки (наприклад, AlF_3), завдяки чому проведення електролізу стає можливим при 950 °С.

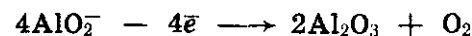
Електроліз реалізують на інертних електродах з вуглецевих матеріалів. При розчиненні Al_2O_3 у розплавленому криоліті відбувається дисоціація оксиду алюмінію на йони. Оксид алюмінію можна розглядати як сіль алюмінат алюмінію, що у розплаві дисоціює на йони:



На вугляному катоді розряджаються йони алюмінію і виділяється алюміній:



На аноді розряджаються йони AlO_2^- , в результаті чого виділяється кисень:

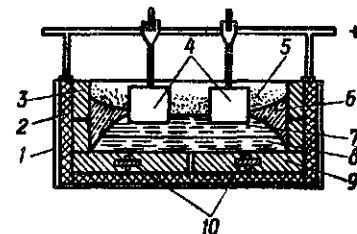


Кисень окиснює вугляні аноди до оксидів карбону CO й CO_2 (спалювання анода).

Електролізер, в якому відбуваються ці процеси (мал. 46), являє собою сталю ванну 1, футеровану зсередини вогнетривкою цеглою 2, зверху якої викладені ще вугляні блоки 3. Днище зроблене з вугляних блоків, до яких підведено струм за допомогою мідного струмопроводу 10. Вугляна подина 9 електролізера, на якій збирається шар розплавленого алюмінію 8, є катодом. Над рідким алюмінієм розміщується шар розплавленого електроліту 7, в який занурюють аноди 4. Вони поступово згорають, а тому їх нарощують, завантажуючи в алюмінієві кожухи анодів вугляну масу. Зверху і від бічних стінок електроліт застигає внаслідок охолодження навколишнім повітрям, утворюючи суцільну кірку (гарнісаж), що виконує роль захисного шару. Для виходу газів, що утворюються під час електролізу, в кірці пробивають отвори. Верхній простір електролізера обладнаний вентиляційним пристроєм для відтягування анодних газів (CO_2 , CO , HF) і пилу глинозему й криоліту. Перед викиданням в атмосферу токсичні гази очищають, сполуки Флуору зловлюють.

Електролізер працює безперервно, але оксид алюмінію насипають зверху на кірку періодично окремими порціями. Кірку ламають пневматичними молотками, її уламки разом з оксидом алюмінію провалюються всередину. Алюміній виводять з ванни один раз за 2—3 доби за допомогою сифонного пристрою — вакуум-ковша. На сучасних заводах електролізери встановлюють серіями. До кожної серії входить від 70 до 200 електролізерів. Для виробництва алюмінію потрібно дуже багато електроенергії — витрачається від 16 000 до 20 000 кВт·год на 1 т алюмінію.

В основі виробництва алюмінію поєднуються електрохімічний та електротермічний процеси. Електролізер працює і як електротермічна піч. Розплавлення електроліту і підтримування необхідної температури у ванні забезпечується електронагріванням, тобто частина енергії електричного струму перетворюється на необхідну для процесу теплоту.



Мал. 46. Електролізер для добування алюмінію:

1 — сталевий кожух; 2 — вогнетривка футеровка; 3 — футеровка з вугляних плит; 4 — графітові аноди; 5 — оксид алюмінію; 6 — гарнісаж; 7 — електроліт; 8 — алюміній; 9 — подина; 10 — мідний струмопровід.

§ 60. З історії металургії

Мистецтво виплавлення металів дуже давнє. Неможливо точно встановити, коли саме люди почали добувати й обробляти метали. Можна лише припускати, які з металів почали використовувати практично першими. Очевидно, то були метали, які зустрічаються в природі у вигляді самородків — золото, срібло, мідь, залізо. Вони поступово входили в життя людини протягом деякого перехідного періоду між кам'яним віком і віком металів. В Єгипті обробка золота почалася ще в пізньому неоліті (новий кам'яний вік).

Щодо заліза, то поки що не вдалося встановити, де і як вперше почали добувати його у великих кількостях. Найстародавнійший виріб, знайдений в Єгипті, належить до IV тисячоліття до нашої ери і являє собою намисто з прокованих стрічок метеоритного заліза. Добувати залізо з руд почали також з давніх-давен. У сиродутних горнах залізну руду відновлювали деревним вугіллем і добували ковке залізо. Така технологія прямого добування заліза з руд довгий час залишалася незмінною. За свідченням німецького вченого Г. Агриколи (1494—1555 рр.), який вперше узагальнив досвід гірничо-металургійного виробництва середніх віків, технологічний прогрес полягав у тому, що на зміну примітивним земляним горнам згодом прийшли сиродутні шахтні печі, що дало можливість вперше добути чавун як побічний продукт при виплавленні заліза. Спочатку чавун просто викидали, а потім навчилися використовувати його, переробляючи на ковке залізо. Дедалі зростаюча потреба в залізних виробках вимагала нової, продуктивнішої технології виплавлення заліза з руди. Три тисячоліття залізо добували у вигляді губчастої, але твердої криці. Поступово почали переходити до рудоплавильних печей, які звалися домницями. В них добували рідкий чавун, який перетворювали у м'яке залізо, а пізніше — в сталь. Так виник двоступінчастий спосіб виробництва сталі. Залізні матеріали почали справляти помітний вплив на суспільне виробництво.

Промислова революція, що почалася у текстильному виробництві в Англії, у другій половині XVIII ст. зачепила й чорну металургію. Потреба в чавуні і сталі настільки зросла, що її не задовольняли існуючі способи їх виробництва.

Засновник сталеливарного виробництва — англійський винахідник Генрі Бессемер (1813—1898 рр.). У 1855 р. він відкрив спосіб переробки чавуну на сталь у конвертері «без палива та без топки». Виявилось, що під час продування повітрям розплавлений чавун не тільки не охолоджується, як передбачалося, а навпаки, розігрівається настільки, що утворена сталь,

температура плавлення якої вища, ніж у чавуну, залишається рідкою. Проте цей спосіб придатний, як виявилось, лише для переробки чавунів, бідних на фосфор. Переробка чавунів із значним вмістом фосфору стала можливою лише після розробки у 1878 р. англійським металургом С. Дж. Томасом (1850—1885 рр.) способу з використанням конвертера з основною футеровкою. Конвертер, як бессемерівський, так і томасівський, давав можливість за 20 хв перетворити на сталь 20 т чавуну. Металурги одержали у своє розпорядження два високопродуктивних процеси, що давало можливість задовольняти безперервно зростаючий попит на сталь. Але техніка не стояла на місці. У 1856 р. Вільгельм Сіменс (Англія) винайшов регенеративну піч для варіння скла, яку у 1864 р. батько і син Мартєні (Франція) використали для виплавлення сталі. Під час мартенівського способу виплавлення сталі відбуваються ті самі процеси, що й при бессемерівському або томасівському, але вони проходять повільно, що дає змогу контролювати й регулювати процеси, отже, видобувати високоякісну сталь певного складу. Нарешті світ позбавився «сталю голоду». Але металурги, вчені та інженери продовжували докладати чимало зусиль для дальшого вдосконалення металургійного процесу. Так, ще у 1856 р. Г. Бессемер запропонував використовувати чистий кисень для дуття у виробництві сталі. Але здійснити цю ідею в промисловості вдалося лише у 1953 р. металургам Австрії. З тих пір у багатьох країнах світу почалося виробництво сталі киснево-конвертерним способом.

На території нашої Вітчизни металургійна промисловість існувала з XVII ст. Перші залізо- й мідеплавильні підприємства були кустарного типу, розвивалася металургія повільно. До початку першої світової війни металургійна промисловість, що зосереджувалася в основному у Криворіжжі й на Донбасі, була розвинута слабо. Потреба в чавуні задовольнялася лише на 6%. Виробництва алюмінію, нікелю, мангану та інших кольорових металів взагалі не було.

У період громадянської війни всі доменні печі в Україні були погашені і чимало з них зруйновані. У період післявоєнної відбудови господарства старі металургійні підприємства реконструювались і розширювались. З часом ставали до ладу нові доменні печі з механізацією трудомістких операцій. Дав перший алюміній Дніпровський алюмінієвий завод (1933 р.). Нині на заводі проведено велику роботу по вдосконаленню існуючих способів виробництва глинозему, алюмінію, силіцію. Вперше тут освоєно виробництво термічного силуміну, оксиду ванадію (V) як супутного продукту глиноземного виробництва та ін.

В Україні успішно діє первісток кольорової металургії — Костянтинівський завод «Укрцинк» (1952 р.). Нині він випускає цинк, кадмій, свинець, сульфатну кислоту та інші продукти. Первістком титанової промисловості став Дніпровський титано-магнієвий комбінат (1962 р.). Унікальним гірничо-збагачувальним підприємством є Верхньодніпровський гірничо-металургійний комбінат, введений в експлуатацію у 1961 р. Тут видобувають і переробляють титано-цирконієві руди. Розробляється Нікопольське родовище марганцевих і нікелевих руд.

З 50-х років почало розвиватися виробництво сталі киснево-конвертерним способом. У 1975 р. в Кривому Розі стала до ладу найбільша в світі доменна піч об'ємом 5000 м³.

Нині металургійна промисловість не покриває зростаючі потреби народного господарства. Необхідно ширше впроваджувати кисневі конвертери, безперервне розливання сталі у спеціальних установках з перетворенням металу безпосередньо в заготовку. Перспективним напрямом розвитку металургії є порошкова металургія, яка відкриває великі можливості для створення нових матеріалів, економії металів та енергії і підвищення продуктивності праці. Потребує дальшого розвитку вакуумна металургія, особливо будівництво вакуумного обладнання, автоматизація керування металургійними процесами. Перспективними є пошуки нових, менш енергоємних способів добування алюмінію та його сплавів. Особливої уваги дослідників потребує проблема охорони природи, в тому числі й при добуванні алюмінію. Так, при виробництві глинозему споживається багато води, а при електролізі глиноземних розплавів виділяється велика кількість шкідливих газів і пилувидних матеріалів. Тому невідкладним стає вдосконалення технологічного процесу, створення ефективних укріплень електролізерів для зменшення газовиділень у навколишнє середовище, будівництво очисних споруд, впровадження якісного водопостачання, комплексне використання сировини, розробка й застосування безвідхідних технологічних процесів. Такі проблеми спільні як для чорної, так і для кольорової металургії.

Залитання і завдання для самоконтролю

197. Поясніть, що таке металургія: це галузь науки чи промисловості?
198. Чому поділ металів на чорні й кольорові є умовним?
199. Як класифікують метали в техніці?
200. На які групи поділяють металургійну сировину? Наведіть конкретні приклади.
201. Як можна підвищити якість залізорудної сировини?

202. Що являє собою вуглецева сталь? З якою метою вона використовується?

203. Що являє собою чавун і де він застосовується?

204. Які сталі називають легованими? Як класифікують сталі?

205. Домішки яких речовин шкідливі для сталі і чому?

206. Аналіз зразка вуглецевої сталі показав, що від спалювання шматочка масою 5 г утворюється оксид карбону (IV) масою 0,1 г. Визначте масову частку Карбону в сталі і на цій підставі зазначте, яка це сталь: низько-, середньо- чи високовуглецева.

207. Аналізуючи сплав заліза на вміст Карбону, в лабораторії спалили 1 г сплаву. При цьому виділився оксид карбону (IV) об'ємом 112 мл (н. у.). Яка масова частка Карбону в цьому сплаві? Що це — сталь чи чавун?

208. Чим пояснити, що оксид карбону (II) використовують для відновлення заліза з його оксидів, хоча відновні властивості CO вважаються порівняно слабкими?

209. Розкрийте суть процесу металотермії. Відповідь ілюструйте рівняннями реакцій.

210. Зазначте переваги й недоліки металотермії порівняно з відновленням металів Карбоном палива.

211. Які метали і чому добувають електрохімічним способом? У чому його суть?

212. На які дві групи можна поділити усі відомі вам способи добування металів? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

213. Яка сировина використовується для доменної плавки?

214. Як ви гадаєте, яка руда буде кращою для доменної плавки: дрібна, масова частка Феруму в якій становить 60 %, чи крупніша, що містить тільки 54 % Феруму?

215. Чому в доменних печах добувають чавун, а не залізо, хоч при відновленні руди утворюється саме залізо?

216. Розкрийте хімізм утворення чавуну і шлаку.

217. Які відновники беруть участь у відновленні заліза з руди?

218. Які методи підвищення ефективності доменного процесу ви знаєте?

219. За якими показниками судять про ефективність роботи печі?

220. Обчисліть КВКО кожної з двох доменних печей, якщо відомо, що корисний об'єм їх по 2000 м³, але одна виплавляє за добу 2700 т чавуну, а друга — 3080 т, і визначте залежність між КВКО і продуктивністю печі.

221. Корисний об'єм доменної печі 3200 м³, КВКО — 0,5. Яку масу чавуну виплавляє піч за місяць?

222. Яку масу чавуну з масовою часткою Феруму 94 % можна добути з червоного залізняку масою 1000 т, в якому масова частка пустої породи становить 27 %?

223. Як побудована і працює доменна піч?

224. Розкрийте принцип роботи кауперів.

225. Яка роль у доменному процесі прогитичіного руху матеріалів?

226. Від чого залежить температурний режим у доменній печі?

227. Які з принципів, покладених в основу доменного виробництва, можна віднести до загальних принципів хімічної технології?

228. Назвіть продукти доменного виробництва і їх використання. Як це пов'язано з проблемою охорони природи?

229. Розкрийте хімізм переробки чавуну на сталь, запишіть необхідні рівняння реакцій.

230. Які умови потрібні, щоб добути високоякісну сталь, витратити якнайменше теплоти на одиницю її маси, провести процес якнайшвидше і з високою продуктивністю?

231. Порівняйте мартенівський і киснево-конвертерний способи виплавлення сталі, зазначте переваги й недоліки кожного.

232. У чому суть електротермічного способу виплавки сталі? У чому його переваги порівняно з іншими способами?

233. Які загальні принципи хімічної технології застосовують у металургії?

234. Які способи очищення сталі ви знаєте? У чому суть електрошлакового переплаву?

235. Порівняйте традиційний спосіб переробки сталі у виробі з безперервним способом розливання сталі, зазначте їх переваги й недоліки.

§ 61. Загальні відомості про паливо

Паливо — це горючі речовини (основна складова частина — Карбон), які застосовуються з метою добування теплової енергії при їх спалюванні. Проте паливо — не тільки джерело добування теплоти, а й сировина для хімічної промисловості. З нього виробляють каучук і тканини, пластмаси й хімічні волокна, деталі літаків і предмети широкого вжитку, добрива та барвники тощо.

До палива належать існуючі в природі або штучно добуті горючі органічні речовини, в основному вуглеводні. Саме вони мають велике народногосподарське значення, бо є найважливішим видом сировини для добування майже всієї продукції сучасної промисловості органічного синтезу і широко застосовуються з енергетичною метою.

Паливо можна поділити за агрегатним станом на тверде, рідке і газоподібне, а за походженням — на природне й штучне. Загальну класифікацію палива подано у таблиці 7.

Тверде й рідке паливо містить органічну (горючу) масу і мінеральну (негорючу) частину. Негорюча маса містить вологу і неорганічні речовини — силікати, сульфати й фосфати металів та ін. При спалюванні палива утворюється твердий залишок — зола (оксиди відповідних металів). Сульфур органічних сполук і сульфідів палива під час горіння окиснюється у токсичну речовину SO_2 , а сульфатний сульфур залишається в золі.

Газоподібне паливо має багато переваг порівняно з твердим: воно повністю згоряє, не лишаючи попелу, його горіння легко регулювати, спрощується будова топки. З місця видобування газоподібне паливо можна пускати по трубах, що розвантажує транспорт.

Різні види палива відрізняються за складом і властивостями. Найбільш цінними для енергетики і переробки є такі види,

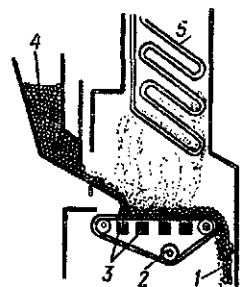
Таблиця 7. Загальна класифікація палива

Агрегатний стан палива	Походження палива	
	природне	штучне
Тверде	Деревина, буре вугілля, кам'яне вугілля, антрацит, горючі сланці, торф	Деревне вугілля, кокс, напівкокс
Рідке	Нафта	Бензин, гас, мазут та інші продукти переробки нафти, метиловий спирт, кам'яновугільна смола
Газоподібне	Природний і попутний газ	Коксовий, доменний, генераторний газ, газ нафтопереробки

в яких вміст вуглеводнів максимальний, а вміст баласту (золи, вологи, сірки та ін.) мінімальний.

Основною характеристикою палива є *теплота згорання*. Це — кількість енергії (у джоулях), яку можна добути при спалюванні 1 кг або 1 м³ палива. Наприклад, теплота згорання кам'яного вугілля 28—34 МДж/кг, бензину — близько 44 МДж/кг, природного газу — 31—38 МДж/м³. Отже, теплота згорання визначає енергетичну цінність палива. Проте доцільність використання окремих джерел енергії визначається не лише енергетичною цінністю, а й запасами їх у природі, географічним розміщенням, доступністю та деякими іншими факторами.

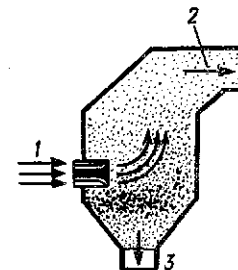
Для спалювання палива використовують певні пристрої — топки. Топка — це частина котла або печі, в якій спалюють паливо. У промисловості тверде паливо спалюють у камерних топках безперервної дії (мал. 47). На рухомому колосникову решітку безперервно надходить тверде паливо. Повітря подають крізь отвори знизу — піддувало. Газоподібні продукти горіння віддають свою теплоту воді в трубах (паровим котлам або іншим пристроям) і далі піднімаються угору, створюючи тягу, завдяки якій знизу крізь отвори в решітці, на якій лежить паливо, засмоктується свіже



Мал. 47. Схема камерної топки:
1 — зола; 2 — отвір для подавання повітря; 3 — колосники; 4 — паливо; 5 — труби з водою.

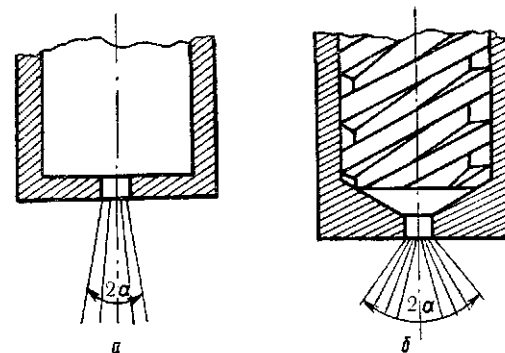
повітря. Щоб збільшити швидкість реакції горіння твердого палива, збільшують ступінь його подрібнення. При цьому збільшується площа поверхні стикання палива з повітрям, і швидкість спалювання зростає. Для цього використовують топку дещо іншої конструкції. На малюнку 48 подано схему камерної топки для спалювання подрібненого до пилоподібного стану твердого палива, а також газоподібного і рідкого в потоці повітря (у факелі). Паливо подають у топку разом з необхідним для горіння повітрям через пальниковий пристрій — форсунку. За її допомогою пило-видне паливо вдувають у топку, де воно спалюється у завислому стані. Форсунка має пристрій з одним або кількома отворами для розпилення рідини та ін., її будова нагадує пальник (мал. 49, а, б). Для розпилення рідкого палива (мазуту) у форсунках використовують водяну пару або стиснуте повітря. Краще змішується з повітрям і повніше згоряє газоподібне паливо.

Паливо, як і всі речовини, взаємодіє з киснем під час горіння не в довільних, а в певних відношеннях (масових, об'ємних). Тому в топку повинно надходити стільки повітря, щоб кисню, який є в ньому, вистачало на повне згорання палива. Якщо приплив повітря буде недостатнім, то в димар винеситимуться незгорілі продукти і частинки вугілля — сажа. Від присутності частинок сажі дим, що виходить з димаря, стає чорним. На практиці, щоб досягти повного згорання, у піч вводять невеликий



Мал. 48. Схема камерної топки для спалювання палива в повітрі:

1 — повітря і вугільний пил;
2 — димові гази; 3 — зола.



Мал. 49. Схема ацетиленокисневого пальника з форсункою.

надлишок повітря. А якщо повітря надходить занадто багато, паливо згорятиме повністю, але теплота, що в цей час виділятиметься, марно витрачатиметься на нагрівання надлишку повітря. Неправильне спалювання палива завдає великих збитків народному господарству.

Не все паливо, що добувають, використовують безпосередньо як пальне. Значну частину його попередньо піддають складній обробці. Наприклад, з нафти добувають бензин для авіаційних і автомобільних двигунів, гас для реактивних літаків, дизельне паливо для тепловозів. Крім того, у процесі переробки нафти добувають гази, які використовують як сировину в хімічній промисловості і частково як паливо. Отже, з одного виду природного палива — сирої нафти — добувають кілька видів штучного палива, як рідкого, так і газоподібного.

При спалюванні палива в повітря потрапляють газоподібні продукти горіння, насамперед оксид карбону (IV), а також оксид сульфуру (IV), оксиди нітрогену і пил. Щоб захистити повітря від забруднення продуктами горіння палива та іншими домішками, на промислових підприємствах. ТЕС встановлюють фільтри, пилоловлювачі, вбирники шкідливих газів, а інколи й спеціальні установки для збагачення повітря киснем, кондиціонери тощо. Крім того, намагаються садити якомога більше дерев на території підприємства, району, міста. Зелені насадження очищають повітря і збагачують його киснем.

§ 62. Переробка твердого палива

Викопне тверде паливо утворилось з рослин, що колись покривали Землю. Процеси утворення вугілля з рослинних залишків в результаті їх біохімічного розкладу без доступу повітря здійснювалися протягом мільйонів років. З рослин утворювалися торф, який з часом перетворювався на буре вугілля, а останнє — на кам'яне вугілля. У цьому процесі вуглеутворення змінювався склад палива: збільшувався вміст Карбону і зменшувався Гідрогену й Оксигену. Через це найбільш багате на Карбон «старе» за віком паливо — антрацит і кам'яне вугілля, а в «молодих» паливах — деревині, торфі (див. таблицю 8) Карбону значно менше.

Проте вугілля не тільки широко використовується як паливо, воно — вихідна сировина для добування різних хімічних продуктів. Основними методами переробки вугілля є піроліз (коксування й напівкоксування), газифікація і гідрогенізація.

Піроліз. В основі методів піролізу лежить нагрівання твердого палива в закритих реакторах без доступу повітря. У таких умовах відбувається розщеплення великих молекул і вторинне

Таблиця 8. Приблизний склад палива

Вид палива	Склад, %						Густина, г/см ³	Теплота згорання, МДж/кг
	органічна маса			волога	зола	сірка		
	С	Н	O+N					
Торф	59	6	35	25	4,5	0,4	0,5	24,0
Буре вугілля	75	5	20	до 50	4,0	2—3	1,3	26,0
Кам'яне вугілля	82	5	13	3—5	6,0	2—6	1,5	34,0
Антрацит	95	2	3	1—1,5	6,0	1—2	1,3	34,0

перетворення їх уламків, наприклад полімеризація, конденсація, ароматизація та ін. Ці процеси ендотермічні, вони вимагають безперервного підведення теплоти ззовні. Піроліз здійснюють у різних температурних інтервалах: при нагріванні до 900—1050 °C — високотемпературний піроліз, або коксування, і при температурах 500—550 °C — низькотемпературний піроліз, або напівкоксування.

Коксування вугілля. Коксування — один з найяскравіших прикладів комплексного використання сировини. Головною метою коксування кам'яного вугілля є добування металургійного коксу. Поряд з ним утворюються й інші, не менш цінні, хімічні продукти: коксовий газ, кам'яновугільна смола, сирий бензол, надемольна вода.

Кокс — матово-чорний твердий пористий матеріал, масова частка Карбону в якому становить близько 97 %. Він має високу теплоту згорання (32 МДж/кг) і високу механічну міцність. Основними споживачами коксу є чорна й кольорова металургія, хімічна промисловість (виробництво карбиду кальцію та інших продуктів). Кокс використовують як джерело теплоти у відновних процесах, він є компонентом реакційної суміші (шихти), забезпечуючи її газопроникність і фільтрувальну здатність.

Коксовий газ. З камери, в якій здійснюють коксування, виходить прямий коксовий газ. Він містить водень, метан, етилен, аміак, оксид карбону (II), азот та інші газоподібні продукти, пару кам'яновугільної смоли, сирого бензолу, води. Після видалення з нього смоли, сирого бензолу, аміаку, води утворюється зворотний коксовий газ, який використовують як паливо для коксових, сталеливарних та інших печей і як сировину для хімічних синтезів, через що використання його як джерела теплоти не раціональне.

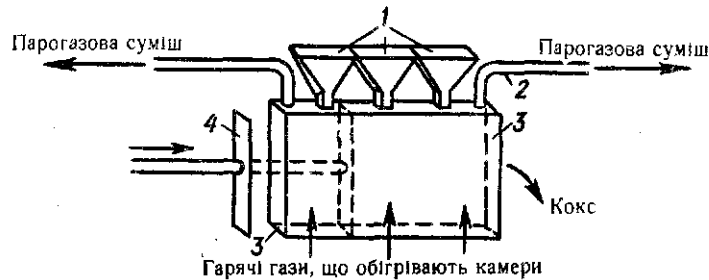
Кам'яновугільна смола — чорно-бура рідина із специфічним запахом, в'язка, важча за воду. Вона містить близько 10 000 індивідуальних хімічних сполук, з яких 300 вдалося виділити (масова частка більшості з них менша 1 %). Найважливіші хімічні продукти, які вилучають із смоли, — це бензол, толуол, ксилоли, фенол, крезолі, піридин, нафталін, антрацен та інші речовини, необхідні для виробництва пластмас, хімічних волокон, барвників, розчинників, вибухових речовин, фармацевтичних і парфюмерних препаратів, пестицидів тощо.

Сирий бензол — суміш легких ароматичних, ненасичених та інших вуглеводнів, основне джерело ароматичних вуглеводнів для народного господарства.

Надсмольна вода являє собою слабкий водний розчин аміаку й амонійних солей. Аміак вилучають з надсмольної води і використовують для виробництва добрив.

Коксування — багатостадійний гетерогенний процес з участю твердої і парогазової фаз. Він здійснюється в спеціальних реакторах — коксових печах.

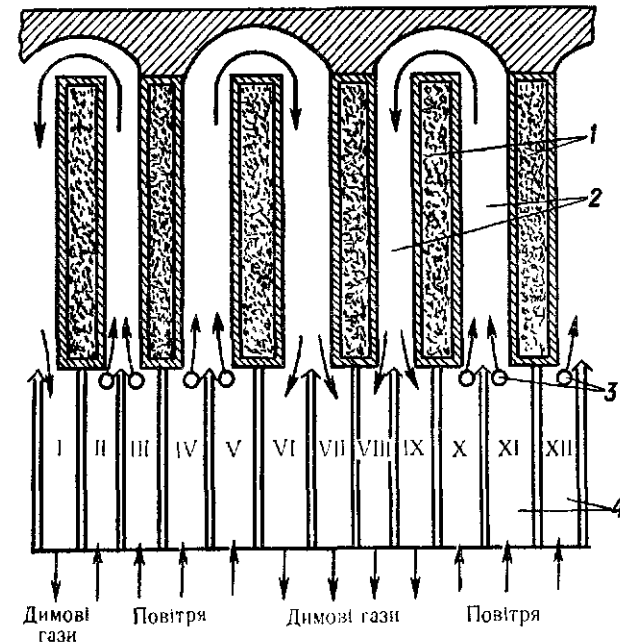
Коксова піч (мал. 50) — реакційний апарат періодичної дії, складається з довгої вузької коксувальної камери, викладеної вогнетривкою цеглою (динасом). У сучасних печах камери заввишки 7 м, завширшки 0,45 м і довжиною 16 м. Такі розміри забезпечують швидке й рівномірне розігрівання вугільної шихти. Зверху камера перекрита склепінням, в якому є отвори для завантажування через бункери 1 вугілля і для виходу легких продуктів коксування 2 в загальний газозбірник, де вони конденсуються. З боків камера закривається зйомними чавунними дверима, футерованими цеглою 3. У простінках між сусідніми камерами розміщені опалювальні канали, де спалюють газоподібне паливо (коковий або доменний газ). Щоб



Мал. 50. Схема коксової печі:

1 — бункери; 2 — стійки; 3 — дверці камери; 4 — коксувштовхувач.

досягти відповідної температури в опалювальних каналах (до 1500 °С) і зменшити витрати палива, горючий газ і повітря попередньо нагрівають окремо в регенераторах, мурована насадка яких заздалегідь розжарюється продуктами згорання газів, що виходять. Через кожні 20 хв клапани автоматично переключаються, і напрям руху холодних і гарячих газів змінюється на протилежний. Якщо опалення здійснюється коксовим або природним газом, то його подають без попереднього підігрівання, і повітря нагрівається тоді в обох регенераторах. Отже, камера коксування разом з опалювальним простінком і двома регенераторами — це і є коксова піч. Кілька десятків таких печей (60—80) поєднують у батарею коксових печей (на малюнку 51 подано фрагмент такої батареї). Це робиться для того, щоб устаткування для завантаження і вивантаження камер, вловлювання легких продуктів працювало безперервно. На сучасних коксохімічних заводах встановлено по 4—8 таких батарей. Отже, кожна коксувальна камера працює періодично, а вся батарея в цілому — безперервно.



Мал. 51. Фрагмент коксової батареї:

1 — камери; 2 — опалювальні простінки; 3 — отвори; 4 — регенератори.

Коксування триває 12—14 год. Після його закінчення спеціальними механізмами знімають передні і задні двері камери і за допомогою коксовиштовхувача готовий кокс («коксвий пиріг») вивантажують у вагон, який відвозить розпечений кокс під тушильну башту. Тут він зрошується водою, охолоджується і розтріскується на невеликі куски. При мокрому тушінні коксу безповоротно втрачається близько 50 % енергії, затраченої на коксування. Нині набуває поширення метод сухого тушіння коксу за допомогою циркулюючого інертного газу (азоту). Тепло нагрітого при тушінні інертного газу використовують для добування водяної пари. Продуктивність кожної коксової печі майже 35 т на добу, а батареї коксових печей — 2700 т, тобто близько 1 млн. тонн на рік.

Напівкоксування кам'яного вугілля здійснюється в основному для добування рідких вуглеводнів (бензину). Попутно утворюється напівкокс і суміш газів (CO, CO₂, H₂, N₂, CH₄ та ін.). Напівкокс не можна використовувати в металургії, його застосовують у виробництві карбїду кальцію і для газифікації вугілля. Температура, при якій здійснюється напівкоксування, не повинна перевищувати 550 °С, оскільки при вищій температурі вихід рідких вуглеводнів зменшується. З 1 т кам'яного вугілля добувають 110 м³ газу, 750—800 кг напівкоксу та 8 кг смоли і дьогтю. У зв'язку з нестачею нафти метод напівкоксування набуває дедалі більшого значення як джерело сировини для хімічної промисловості і способів добування рідкого палива з вугілля.

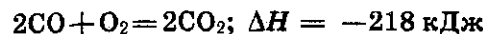
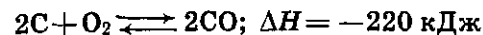
§ 63. Газифікація й гідрогенізація твердого палива

Газифікація — один із розповсюджених процесів переробки твердого палива під впливом кисню повітря, водяної пари, оксиду карбону (IV) при високій температурі з метою добування газоподібного палива — генераторного газу. Переваги цього процесу полягають в тому, що для нього можна використовувати будь-які види твердого палива — торф, буре і низькосортне вугілля, напівкокс тощо.

Газифікацію здійснюють в реакторах-газогенераторах двох типів — з фільтруючим або киплячим шаром вихідного палива. На малюнку 52 подано схему газогенератора фільтруючого шару. Він являє собою шахту, куди зверху періодично завантажують паливо, а знизу подають дуття — пропускають повітря (гаряче дуття) або водяну пару (холодне дуття). Відбувається протитечійний рух реагентів. Газифікація твердого палива —

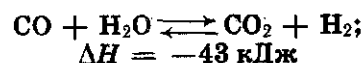
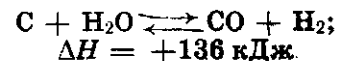
гетерогенний некаталітичний процес, який складається із стадій дифузії, масообміну і хімічних реакцій.

При гарячому дутті відбувається екзотермічний процес:



Утворена суміш газів (й азот повітря) називається *повітряним генераторним газом*. Його теплота згорання 4,3 МДж/м³, що набагато менше порівняно з теплою згорання природного газу (38 МДж/м³). Тому повітряний генераторний газ використовують як паливо лише в металургійному виробництві і на коксохімічних заводах.

При холодному дутті відбувається в цілому ендотермічний процес:

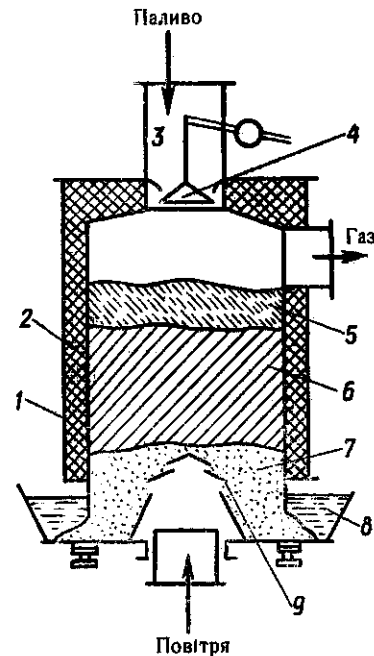


Утворена суміш газів називається *водяним генераторним газом*.

Його теплота згорання значно вища — 11,5 МДж/м³ (за рахунок вмісту синтез-газу, тобто суміші CO й H₂). Водяний генераторний газ використовують у багатьох промислових синтезах як сировину, наприклад для добування аміаку, метанолу, органічних кислот та ін.

Для підвищення енергетичної цінності генераторних газів і збагачення їх синтез-газом (CO + H₂) для дуття використовують суміш водяної пари з киснем (парокисневе дуття) або з повітрям, збагаченим киснем (пароповітряне дуття).

Для прискорення хімічних реакцій, що відбуваються при газифікації, застосовують високі температури (1000—1100 °С) і підвищений тиск (до 10 МПа). Процес здійснюється в газогенераторах (мал. 52). Паливо спочатку підсушується за рахунок теплоти газів, що піднімаються знизу у верхню частину шахти — зону підсушування 5, а потім, опускаючись у середню частину шахти — в зону газифікації 6, паливо окиснюється.



Мал. 52. Газогенератор:

1 — сталевий кожух; 2 — футеровка; 3 — завантажувальна коробка; 4 — конус ватора; 5 — зона підсушування; 6 — зона газифікації; 7 — зола; 8 — зольна чаша; 9 — колосникова решітка.

Утворений генераторний газ відводиться зверху. Зола 7, що залишилася після газифікації палива, видаляється знизу (періодично або безперервно).

Останнім часом газифікацію здійснюють у киплячому шарі палива. Для цього використовують генератори, які за своєю конструкцією аналогічні з печами для випалювання колчедану в киплячому шарі.

На решітку такого генератора подається дрібнозернисте паливо для збільшення поверхні стикання реагуючих речовин, а під решітку з великою швидкістю підводиться дуття. Утворений газ відводиться зверху.

Генератори такого типу — високоінтенсивні і дають можливість газифікувати дрібне паливо, непридатне для генераторів фільтруючого шару. Недолік генераторів киплячого шару полягає в тому, що разом з генераторним газом з апарата виноситься значна частина вугільного пилу і золи, для вловлювання яких необхідні спеціальні пристрої.

Перспективним є спосіб підземної газифікації вугілля. Це — термохімічний процес переведення вугілля в горючий газ, придатний для енергетичних і хіміко-технологічних цілей. Ідея цього способу належить Д. І. Менделєєву (1888 р.). За цим способом газифікація відбувається безпосередньо в підземних шарах вугілля без видобутку його на поверхню, тобто без трудомістких шахтарських робіт і без порушення природного ландшафту. З поверхні землі до вугільного шару пробурюють дві свердловини на відстані 15—20 м одна від одної і з'єднують їх каналом, що проходить через вугільний шар. Через одну свердловину подають дуття, а через другу відводять генераторний газ. Недолік існуючих способів підземної газифікації — низький вміст цінних компонентів у генераторному газі (12—16 % H_2 й 6—10 % CO) і відповідно невелика теплота згоряння — 3—4 МДж/м³.

Гідрогенізація (гідрування) — це процес обробки твердого палива воднем при температурі 380—550 °С і тиску 20—70 МПа в присутності каталізаторів. За таких умов в органічній масі вугілля руйнуються неміцні міжмолекулярні і внутрішньомолекулярні зв'язки і відбувається гідрування ненасичених зв'язків у молекулах. Одночасно гідруються сполуки, які містять Сульфур, Оксиген і Нітроген, утворюючи H_2S , H_2O й NH_3 . Продукти гідрогенізації являють собою суміш легких вуглеводнів, яка за своїм складом аналогічна легким нафтопродуктам з мінімальним вмістом S, O, N. Гідрогенізація низькосортного кам'яного вугілля («зрідження палива») — один із перспективних способів добування штучного бензину. Широкому запровадженню

його поки що заважають значні витрати на створення високих тисків. Нині розробляються більш активні каталізатори гідрування, які дадуть можливість проводити цей процес при нижчих тисках.

§ 64. З історії коксохімічної промисловості

Коксування — одне з найдавніших хімічних виробництв: воно існує понад 200 років. Вперше цей процес було здійснено в Англії у 1735 р. у зв'язку з необхідністю знайти заміну деревному вугіллю в доменному процесі при виробництві чавуну.

До середини XIX ст. коксування здійснювалося з єдиною метою — добування коксу для металургії. Пару кам'яновугільної смоли і сирого бензолу, коксовий газ і аміак викидали в атмосферу або спалювали в печах.

Ставлення до цих продуктів змінилося після того, як у 1833 р. німецький хімік Е. Мітчерліх (1794—1863 рр.) синтезував нітробензол з бензолу і в 1842 р. російський хімік М. М. Зінін (1812—1880 рр.) добув анілін із нітробензолу. Ці відкриття стали основою для створення анілінофарбової, а далі — фармацевтичної промисловості. Для цих галузей були потрібні бензол, толуол, феноли, нафталін, антрацен та інші продукти, які містилися в кам'яновугільній смолі і сирому бензолі. З цієї пори смола і сирій бензол перетворюються з відходів виробництва у важливі продукти.

Майже на кожному із заводів почали будувати установки, на яких вловлювалися кам'яновугільна смола і сирій бензол. Так з'явилися коксохімічні підприємства, на яких поряд із коксом добували бензол, ксилол, феноли, нафталін та інші потрібні продукти.

Перший коксохімічний завод в Україні став до ладу в 1872 р. в Юзівці (Донецьк). Зростання мережі залізниць, введення мита на кам'яне вугілля і кокс, освоєння Криворізького залізрудного басейну сприяли розвитку металургійної і коксохімічної промисловості. Але коксувалося в Україні на цей час лише незабагачене вугілля. Експлуатація коксових печей була дуже примітивною. Майже всі операції по завантаженню, вивантаженню, гасінню коксу виконувались вручну. Кокс видавався з печей за готовністю, порядок виштовхування його визначався напрямом вітру, нагрівання пічної кладки визначалось візуально. Проте і в той час намагалися вловлювати і переробляти хімічні продукти коксування.

Перша батарея коксових печей з вловлюванням хімічних продуктів була збудована в Щербинівці у 1889 р. Згодом стали до ладу Макіївський, Єнакіївський, Рутченківський та інші

коксіві заводи. Всі вони у період громадянської війни були зруйновані або зупинені.

Відбудова коксохімічної промисловості почалася з 1922 р. Поступово вводилися в експлуатацію старі та будувалися нові коксохімічні заводи — Рутченківський (1922 р.), Краматорський (1928 р.), Мушкетівський (1925 р.), Горлівський (1928 р.), а в 30-ті роки — Керченський, Харківський, Маріупольський, Запорізький, Дніпродзержинський, Дніпропетровський. Змінювалося географічне розміщення коксохімічних підприємств: знижувалася роль виробництва коксу в Донбасі за рахунок збільшення його у Придніпров'ї. Коксохімічна промисловість України на цей час досягла високого технічного рівня.

Під час другої світової війни Запорізький, Дніпропетровський, Дніпродзержинський, Маріупольський, Новомакіївський, Новоснакієвський, Горлівський, Мушкетівський коксохімічні заводи зазнали значного руйнування.

Відновлення коксохімічних підприємств почалось одразу після звільнення України від окупантів. Необхідність забезпечення коксом металургійних заводів змушувала вводити в експлуатацію спочатку менш зруйновані печі. Наприкінці 1943 р. вже стали до ладу печі Староснакієвського, Ольхівського, Ханженківського, потім Рутченківського, Горлівського, Новомакіївського, Алчевського заводів та ін. У міру відновлення коксових батарей ставали до ладу хімічні цехи, де встановлювалось сучасне обладнання. Приділялася увага очищенню стічних вод. З цією метою на коксохімічних заводах споруджувались пристрої, що вловлювали передусім фенол. Після очищення стічна вода разом з технічною водою подавалася на гасіння коксу. Так здійснювалася економія води, але разом з тим це призводило до погіршення умов праці і викликало корозію металоконструкцій і апаратури.

З 1950 р. в Україні почалося будівництво нових коксових батарей — Баглейської, Ясинівської, Андріївської. Збільшувалися потужності Алчевського, Криворізького, Маріупольського заводів. Технічно відстали підприємства і цехи закривалися.

Тепер в Україні експлуатується близько 53 батарей коксових печей. Здійснюється перекладка коксових батарей з нарощуванням потужності. Впроваджується метод сухого гасіння коксу. На Авдіївському коксохімічному заводі кокс охолоджують за допомогою інертних газів у спеціальних камерах, а теплоту розпеченого коксу використовують для добування водяної пари. Будуються нові вуглезбагачувальні фабрики. Проводяться роботи по скороченню до мінімуму забрудненого водоскиду, організуються замкнені цикли водопостачання.

У хімічних цехах коксохімічних заводів здійснюється перехід від періодичних процесів до безперервних, модернізується обладнання, впроваджується нова технологія, утилізуються відходи, збільшується асортимент готової продукції. На окремих коксохімічних заводах виробляють сульфатну кислоту, лікарські препарати, синтетичні вітаміни, матеріали для кольорової кіно- й фотоплівки, звукозапису, зйомок у темноті і дефектоскопії, інгібітори, ініціатори, синтетичні запахи речовини, реактиви та інші продукти малотоннажної хімії. Такими комплексними підприємствами стали Авдіївський, Харківський, Рутченківський коксохімічні заводи.

§ 65. Переробка рідкого палива

Найважливішим викопним рідким паливом є нафта. Вона використовується і як сировина для органічного синтезу. В природі нафта зустрічається у вигляді покладів (скупчень) у пористих шарах осадових порід, тріщинах, розколинах і пустотах, що утворилися внаслідок тектонічної¹ діяльності земної кори. Великі скупчення нафти в одному місці утворюють промислове родовище. У надрах землі поклади нафти розміщені на різних глибинах від 100 до 6000 м, найчастіше у вигляді кількох горизонтів, розміщених один над одним і розділених непродуктивними шарами пустої породи. Поклади нафти супроводжують попутні гази і нафтові води, які знаходяться під великим тиском (від 1 до 50 МПа залежно від глибини залягання, температури та ін.).

Походження нафти. Існує кілька теорій походження нафти. Найбільш вірогідно, що вона утворилась із залишків морських тваринних і рослинних організмів, які осаджувалися протягом мільйонів років на морське дно. Неорганічні речовини були каталізаторами гниття, яке спричинялося анаеробними бактеріями (живуть без доступу повітря). При тектонічних рухах ці органічні шари опинялися в товщі Землі, де на них впливали тиск земної кори і теплота внутрішніх шарів Землі. У такий спосіб донні шари перетворювалися на суміш вуглеводнів; рідка нафта скупчувалася у вигляді нафтоносних шарів над непроникиними для неї гірськими породами.

Крім такої, органічної, теорії існує неорганічна теорія походження нафти, автором якої є Д. І. Менделєєв. Згідно з нею

¹ Тектонічна діяльність — переміщення окремих ділянок земної кори й підкоркових мас (підняття, опускання, утворення складок, розриви верхніх твердих оболонок Землі тощо).

нафта могла утворитися з карбідів металів, які містяться у надрах Землі, під час їх взаємодії з водою, що туди просочується. Відома також космічна теорія, за якою нафта могла утворитися з Гідрогену і Карбону під час формування нашої планети.

Склад і властивості нафти. Нафта являє собою дуже складну суміш різних вуглеводнів: парафінових, нафтоєнових (циклічних із загальною формулою C_nH_{2n} , відкритих В. В. Марковниковим) і ароматичних. Ненасичених вуглеводнів C_nH_{2n} у нафті немає, але вони входять до складу продуктів її переробки.

Крім вуглеводнів, у нафті є неуглецева частина, що містить Оксиген, Сульфур і Нітроген у складі смолисто-асфальтових речовин. Особливо шкідливими домішками є сполуки Сульфуру. Їх присутність негативно позначається у процесі переробки нафти, бо спричиняє корозію апаратури і позначається на якості нафтопродуктів. Нафта містить і мінеральні домішки ($NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, SiO_2 , Al_2O_3 та ін.) і воду.

Основні елементи, з яких складаються всі компоненти нафти, — Карбон і Гідроген, їх масова частка коливається у межах 84—87 % С і 12—14 % Н. Поряд з ними всі види нафти містять Сульфур (до 8 %), Оксиген (до 2 %) і Нітроген (до 1 %).

Фізичні параметри нафти різних родовищ різні й коливаються у межах: густина — від 0,73 до 0,95 г/см³, теплота згорання — від 40 до 44 МДж/кг, температура застигання — від -20 до +20 °С, колір — від жовтого до чорного, температура кипіння — нижче ніж 100 °С. В'язкість нафти також неоднорідна і сильно зменшується з підвищенням температури. Ця властивість визначає витрачання енергії при транспортуванні нафти по трубопроводах. Температура спалаху, самозаймання, межі вибуховості визначають пожежо-вибухонебезпечні властивості нафти й нафтопродуктів.

Продукти переробки нафти. З нафти добувають велику кількість різних продуктів. Найважливіші нафтопродукти можна поділити на такі групи: 1) горючі гази; 2) рідке паливо; 3) мастила; 4) парафіни і церезини¹; 5) бітуми; 6) нафтовий кокс; 7) нафтохімічна сировина.

Горючі гази складаються в основному з пропану та бутану. Вони утворюються в процесах вторинної переробки нафти і застосовуються як паливо для енергетичних установок і побутово-

комунального споживання та як сировина для органічного синтезу.

Рідке паливо — основний продукт переробки нафти. До цієї групи належать: бензини (карбюраторне паливо), реактивне, дизельне, газотурбінне, котельне та інше паливо.

Авіаційні й автомобільні бензини використовують у двигунах внутрішнього згорання. Найважливішою характеристикою бензину як палива є його стійкість проти детонації. **Детонація** — це вибух горючої суміші пари бензину з повітрям в циліндрі двигуна. При роботі двигуна суміш пари бензину з повітрям надходить у гарячий циліндр двигуна, стискується в ньому поршнем і запалюється від іскри запальної свічки. Гази, що утворюються при цьому всередині циліндра, розширюються і рухають поршень; рух поршня передається в ходову частину машини. Чим сильніше стискується суміш в циліндрі двигуна, тим вища економічність роботи двигуна. Відбувається плавне повільне горіння паливної суміші зі швидкістю розповсюдження полум'я 10—20 м/с. Але буває, що при стискуванні суміші різко зростає швидкість її горіння аж до 2000 м/с, спричиняючи детонацію. Поява детонації викликає стук у циліндрі, перегрівання його, що призводить до передчасного спрацювання двигуна і зниження його потужності.

Причиною детонації може бути термічний розклад вуглеводнів з утворенням дуже нестійких органічних сполук, які стають центрами ланцюгового горіння з великою швидкістю. Найбільш схильні до детонації насичені вуглеводні нормальної будови з великою молекулярною масою. І навпаки: вуглеводні з розгалуженим ланцюгом атомів Карбону мають високу стійкість проти детонації.

Для оцінювання антидетонаційних властивостей бензину введено **октанове число**. Це умовний показник антидетонаційних властивостей моторного палива. Його визначають випробуванням палива у спеціальних двигунах. Беруть, наприклад, бензин і методом порівняння з різними сумішами з *n*-гептану (октанове число узятє за 0) та ізооктану 2,2,4-триметилпентану (октанове число узятє за 100) знаходять октанове число даного бензину. Воно дорівнюватиме об'ємній частці (у відсотках) ізооктану в суміші, яка детонує так само, як і даний бензин.

Для підвищення октанового числа бензинів до них додають антидетонатори. Найчастіше для цього використовують тетраетилплумбум (ТЕП) $Pb(C_2H_5)_4$ — надзвичайно отруйну речовину. Щоб зменшити її токсичну дію, в суміш додають галогенові вуглеводні, які сприяють видаленню з двигуна утворених оксидів плумбуму переведенням їх у леткі сполуки. Саме тому

¹ *Церезин* — воскоподібна суміш твердих насичених вуглеводнів складу C_{36} — C_{55} від білого до коричневого кольору; застосовується як ізоляційний матеріал в електро- і радіотехніці, компонент пластичних мастил і косметичних засобів, оболонка для сирів.

вихлопні гази двигунів внутрішнього згоряння дуже забруднюють атмосферу шкідливими речовинами.

Мастила застосовують для змазування різних машин і механізмів, при обробці металів різанням, для трансформаторів, герметизації різних систем, при збагаченні руд тощо. Якість мастил характеризується змазуючою здатністю, в'язкістю, температурами застигання і спалахування, густиною, вмістом води тощо.

Парафіни й церезини — суміші вищих парафінових вуглеводнів (понад 16 атомів С), схожі на віск. Парафіни містять вуглеводні нормальної будови, а церезини — розгалуженої. Тверді парафіни й церезини використовують в електротехнічній, паперовій, текстильній промисловості, для виготовлення свічок тощо.

Бітуми добувають із важких нафтових залишків. Це — органічні речовини, що складаються з вуглеводнів, їх оксигенових, сульфурних і нітрогенових похідних. Тверді бітуми — чорного кольору, густина їх майже 1000 кг/м³, розм'якшуються при температурі 25—90 °С. Використовуються в дорожньому будівництві, для гідро- та електроізоляції, виготовлення покрівельних матеріалів (рубероїду), поліграфічної фарби, пластмас, лаків.

Нафтовий кокс добувають із залишкових продуктів хімічної переробки нафти. Застосовують при виготовленні анодів для вицлавлення алюмінію, графітових електродів для добування сталі, хлору, магнію.

Нафтохімічна сировина — це індивідуальні вуглеводні, що добувають з нафти: етилен, пропілен, бутілен, ацетилен, дивініл, ізопрен, бензол та його гомологи, нафталін тощо, які в свою чергу є сировиною для виробництва пластмас, волокон, каучуків, мийних засобів, барвників.

Парафінові компоненти нафти є вихідною сировиною мікробіологічного виробництва білково-вітамінних концентратів.

Отже, нафта переробляється різнобічно. Комплексна переробка нафти — це характерна риса сучасної нафтохімічної промисловості.

§ 66. Способи переробки нафти. Перегонка нафти

Переробка нафти — складний процес, якому передують спеціальна підготовка. Адже сира нафта, що фонтанами виходить із свердловин, захоплює із собою пісок, глину, воду та інші речовини, що зустрічаються на її шляху. У ній розчинені гази, вода, солі. Все це треба видалити з неї, щоб не порушувати технологічних процесів її переробки. Підготовка нафти до переробки

починається на нафтових промислах і завершується на заводах, де її зневоднюють й остаточно звільнюють від механічних домішок і розчинних солей.

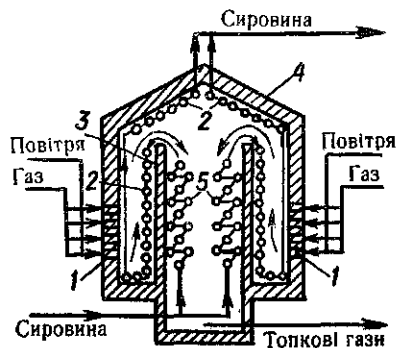
Способи переробки нафти поділяються на дві групи: фізичні (первинні) й хімічні (вторинні).

Фізичні способи переробки нафти ґрунтуються на використанні відмінностей у фізичних властивостях речовин, які входять до її складу. Наприклад, одні з них тверднуть або кристалізуються при вищих температурах, інші — при нижчих; одні розчиняються в якихось розчинниках краще, інші — гірше тощо. Початком переробки нафти є розділення її на фракції, які киплять у певних інтервалах температур. Цей фізичний спосіб ґрунтується на різниці в температурах кипіння окремих вуглеводнів, що входять до складу нафти. Якщо її нагріти, то з підвищенням температури з неї випаровуватимуться різні продукти: спочатку ті, що закипають і випаровуються при нижчих температурах, а потім ті, температура кипіння яких вища. Такий процес називають *перегонкою нафти*, серед фізичних способів він набув найбільшого розповсюдження.

Хімічні способи переробки ґрунтуються на тому, що під впливом температури, тиску, каталізаторів вуглеводні, що містяться в нафті і нафтопродуктах, зазнають глибоких хімічних перетворень. При цьому відбувається багато хімічних реакцій, в результаті яких утворюються нові сполуки, нові продукти.

Отже, природа фізичних і хімічних процесів переробки нафти принципово різна, але практичне їх здійснення має спільні риси. По-перше, ці процеси складаються з двох основних операцій — нагрівання до високої температури сировини, яка переробляється, і розділення продуктів; по-друге, в обох випадках використовуються однакові апарати: для нагрівання — трубчаста піч, а для розділення продуктів — ректифікаційна колона.

Трубчаста піч (мал. 53) являє собою камеру з теплоізоляційного мурування 4. В середині печі зроблені перегородки з вогнетривів 3, які утворюють широкий канал для відведення топкових газів. Холодна сировина (або попередньо нагріта в теплообмінниках) надходить у нижні труби камери 5 (всі труби з'єднані між собою послідовно), проходячи якими, вона нагрівається топковими газами, що виходять з печі. Далі сировина іде в труби 2, де ще більше нагрівається завдяки тепловому випромінюванню і дуже нагрітому топковому газу. Далі сировина відводиться з верхньої частини печі і подається на пере-



Мал. 53. Трубчаста піч:

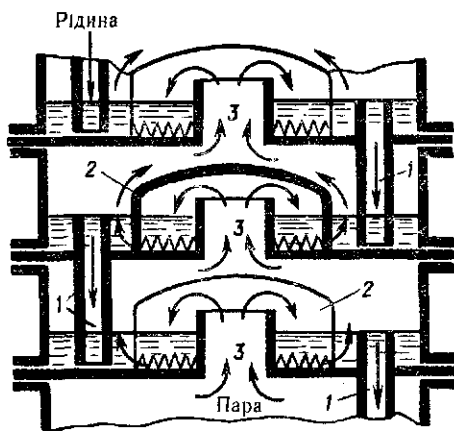
1 — пальники; 2 — труби; 3 — перегородки; 4 — корпус; 5 — цахера.

колона зрошується холодною рідиною, наприклад бензином, і через переливні труби 1 рідина стікає з тарілки на тарілку. Завдяки тому що переливна труба піднімається над рівнем тарілки, на ній завжди є шар рідини, крізь який пробулькують (барботують) пара і гази, що піднімаються вгору. Через те що за висотою колони температура знижується, пара поступово конденсується на тарілках, віддаючи свою теплоту рідині, яка стікає донизу. За рахунок цієї теплоти з рідини випаровуються найбільш легкокиплячі продукти, а сама рідина поступово збагачується висококиплячими продуктами.

Перегонка нафти. Нафта насосом 5 (мал. 55) послідовно прокачується через теплообмінники 6, 9, 12, 13 у трубчасту піч 1, де нагрівається до 320 °С і в парорідинному стані надходить у нижню частину ректифікаційної колони 3. Тут відбувається розділення нафти на фракції (дистилати), які відбираються за висотою колони. Після охолодження вони подаються у сховища. Бензин, нагрітий до температури 170 °С, виходить

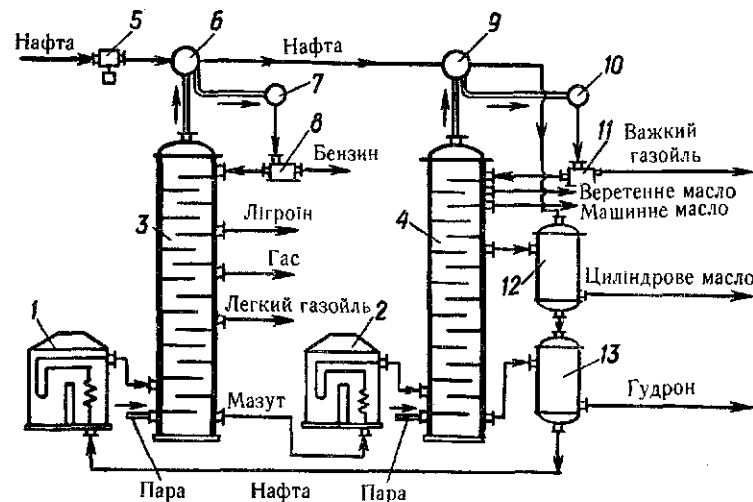
робку. Розділення добутих продуктів здійснюється в ректифікаційних колонах.

Ректифікаційна колона для розділення нафтопродуктів являє собою сталевий циліндр заввишки 40 м і діаметром до 4 м. Всередині колони встановлено кілька десятків горизонтальних полиць, або тарілок. Одна з конструкцій тарілок подана на малюнку 54. На них у центрі колони є спрямовані вгору патрубки 3, які зверху закриті ковпачками 2 із зазублиніми. Через патрубки і ковпачки піднімається пара нафти. Зверху



Мал. 54. Тарілка ректифікаційної колони:

1 — переливні труби; 2 — барботажні ковпачки; 3 — патрубки.



Мал. 55. Схема атмосферно-вакуумної перегонки нафти:

1, 2 — трубчасті печі; 3, 4 — ректифікаційні колона; 5 — насос; 6, 9, 12, 13 — теплообмінники; 7, 10 — конденсатори; 8 — відстійник бензину; 11 — збірник газойль.

з верхньої частини колони у пароподібному стані, охолоджується в теплообміннику 6 свіжими порціями нафти, проходить конденсатор 7 і у вигляді рідини потрапляє у відстійник 8 для відокремлення від води. Частина бензину повертається в колону на зрошування для конденсації пари висококиплячих фракцій, що поліпшує якість бензину. Незважаючи на це, бензини, добути перегонкою нафти, мають низькі октанові числа — від 30 до 45. З нижньої частини колони витікає мазут, нагрітий до температури близько 280 °С.

Мазут не є кінцевим продуктом перегонки нафти. Його одразу ж подають у трубчасту піч 2, де він нагрівається до 400—420 °С і надходить в колону 4, яка працює під вакуумом 8—11 кПа. У нижню частину колони подають перегріту водяну пару. Від гудрону починає відокремлюватися пара вуглеводнів, вона піднімається вгору і розділяється на фракції циліндрового, машинного, веретенного масел, які відбирають, охолоджують і перекачують у збірники. Важкий газойль відводять з колони у вигляді пари, охолоджують у теплообміннику 9, конденсаторі 10 і спрямовують у збірник. Частина його повертається на зрошування. З нижньої частини колони витікає рідкий залишок — гудрон. Вихід і якість добутих продуктів — моторних палив і мастил — залежить від складу нафти, що переробляється.

§ 67. Хімічні способи переробки нафти

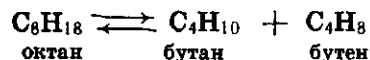
Хімічні способи переробки нафти порівняно з фізичними мають істотні переваги. Так, вихід бензину становить не 15, а 50 % і більше. Поряд з бензином добувають газоподібні вуглеводні, які є сировиною хімічної промисловості. Деякі хімічні процеси дають можливість добути не тільки газоподібну сировину, а й рідкі ароматичні вуглеводні — бензол, ксилол та ін. Завдяки можливості добування великих кількостей бензину та інших продуктів хімічні процеси стали одним з основних способів переробки нафти і нафтопродуктів.

Під час хімічних способів переробки як сировину використовують не тільки нафту, а й фракції, добуті при її перегонці, — від лігроїну до мазуту.

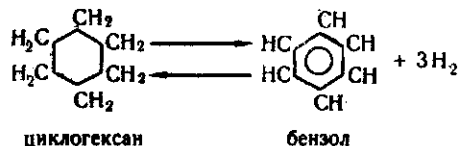
Серед хімічних процесів переробки нафти найбільше поширений *крекінг-процес* (розщеплення важких молекул).

Під час крекінгу здійснюються різноманітні хімічні реакції, серед яких найбільше значення мають такі:

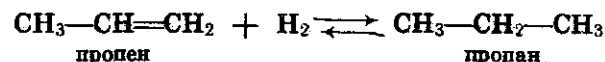
а) розрив ланцюга в молекулах парафінових (насичених) вуглеводнів:



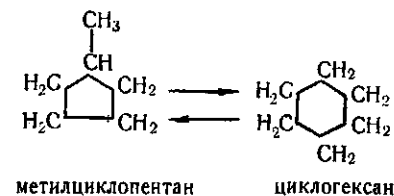
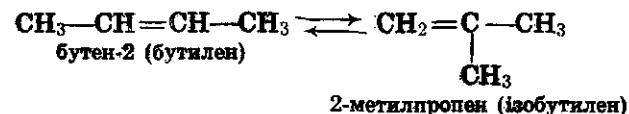
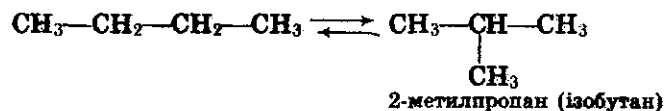
б) дегідрування парафінів і нафтенів (циклопарафінів з п'яти- і шестичленним циклом):



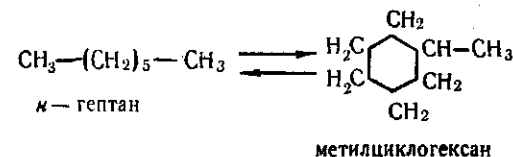
в) гідрування олефінів (ненасичених вуглеводнів) за рахунок водню, що нагромаджується в газах в результаті процесів дегідрування:



г) ізомеризація парафінів, олефінів, нафтенів:



д) циклізація:



Всі ці процеси — оборотні, ендотермічні, тому, виходячи з принципу Ле Шательє, для зміщення рівноваги у бік утворення легших продуктів, ніж вихідні, необхідні високі температури. Під їх впливом у першу чергу розщеплюються парафінові вуглеводні, особливо з довгими ланцюгами, потім — циклопарафінові (нафтеніві вуглеводні) і далі — ароматичні. Вони найбільш термічно стійкі, тому й нагромаджуються в рідких продуктах крекінгу.

Є два основних види крекінгу — *термічний*, який відбувається під впливом високої температури, і *каталітичний*, що здійснюється при нижчих температурах, але з використанням каталізаторів.

Термічний крекінг проводять майже в таких самих установках, що й перегонку нафти: нагрівання сировини відбувається в трубчастих печах, а розділення добутих продуктів — у ректифікаційних колонах. Але умови термічного крекінгу відрізняються від умов перегонки нафти. Залежно від вихідної сировини і необхідної глибини розщеплення вуглеводнів крекінг здійснюють при 450—950 °С і тиску від 1,5 до 7 МПа.

Головна мета термічного крекінгу нафти — добування бензину. Вихід його збільшується, якщо процес проводити при підвищеному тиску. Через підвищений вміст ароматичних сполук октанове число крекінг-бензину значно вище, ніж у бензині прямої перегонки, і становить приблизно 70.

Високотемпературний крекінг — піроліз — здійснюють залежно від перероблюваної сировини в широких інтервалах температур (600—1200 °С) головним чином з метою добування етилену та інших ненасичених вуглеводнів, які є цінною нафтохімічною сировиною.

Проте сьогодні серед хімічних методів переробки нафти і нафтопродуктів головними є каталітичні процеси. Саме вони дають можливість переробляти нафтопродукти на бензин з особливо високим октановим числом і одночасно добувати газу — цінну сировину для органічних синтезів. Порівняно з термічними каталітичні процеси відбуваються набагато швидше, при нижчих температурах і тисках. Крім того, вони дають можливість переробляти нафту, яка містить Сульфур, завдяки переходу сполук Сульфуру в газову фазу. Як каталізатор при цьому застосовують синтетичні алюмосилікати (платину, оксиди молібдену і хрому на пористих носіях). Найбільшого розповсюдження набули *каталітичний крекінг* і *каталітичний риформінг*.

Каталітичний крекінг — типовий гетерогенний процес, що включає дифузію вихідних речовин з газової фази до поверхні каталізатора, концентрування їх на поверхні каталізатора з утворенням проміжних сполук (хемосорбція), хімічні реакції, десорбцію продуктів крекінгу з поверхні каталізатора і дифузію їх у газову фазу. Ось чому каталізатори, що використовуються, повинні мати дуже розвинуту поверхню, добре регенеруватися, бути стійкими проти каталітичних отрут (сульфуристих сполук), мати високу механічну міцність.

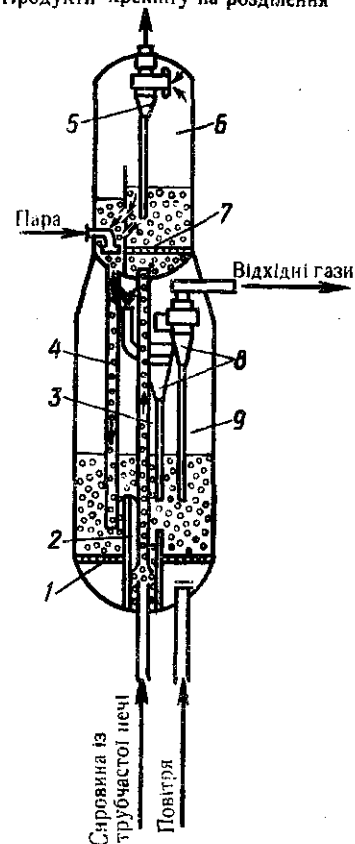
У промисловості каталітичний крекінг здійснюють на установках різних типів. Найбільшого розповсюдження набув крекінг у киплячому шарі каталізатора (мал. 56). Реактор 6 та регенератор 9 конструктивно об'єднані в одному апараті. Вони з'єднані між собою каталізаторопроводами 3 й 4. Сировина, що виходить із трубчастої печі, засмоктує регенований каталізатор з циліндричного колодязя 2 і по трубці 3 надходить у реактор крізь решітку 7. Оскільки місткість реактора велика, швидкість потоку в ньому різко зменшується. Тут і відбувається основний процес крекінгу. Продукти крекінгу піднімаються у верхню частину реактора, потрапляють в очисники-циклони 5, де звільняються від захоплених частинок каталізатора і надходять на ректифікацію. Відпрацьований каталізатор, який у процесі крекінгу вкривається продуктами розкладу (закоксується), по трубці 4 опускається в регенератор 9, в який під решітку 1 для випалювання коксу вдувається повітря. У регенераторі знову за принципом киплячого шару з каталізатора випаляються домішки, і він, змішуючись з потоком сировини, пневмотранспортом надходить у реактор.

Димові газу, що утворилися внаслідок горіння, після очищення в циклонах 8 виводяться з апарата в котел-утилізатор (для виробництва пари). У результаті каталітичного крекінгу збільшується вихід бензину до 70 % і поліпшується його якість (октанове число — понад 80).

Щоб загальмувати покриття каталізатора нелеткими продуктами розкладу вуглеводнів, так званим коксом, застосовують крекінг під тиском при наявності водню. Такий каталітичний процес називають *гідрокрекінгом*, широко використовують й *риформінг*.

Риформінг — один з видів крекінгу, він відрізняється сировиною, що використовується. Для риформінгу беруть низькооктанові бензини, лігроїни, добути під час прямої перегонки нафти. Здійснюється їх каталітична переробка за допомогою водню при температурі 500 °С і тиску 1—5 МПа. Як каталізатор використовують платину з добавкою ренію (платформінг) або суміш оксидів MoO_3 , CoO , Cr_2O_3 , нанесених на Al_2O_3 або алюмосилікати. Ці каталізатори сприяють перебігу реакцій дегідрування, гідрування, циклізації, ізомеризації, завдяки яким відбувається перетворення парафінів і циклопарафінів в ароматичні вуглеводні, тобто відбувається процес ароматизації вуглеводнів, тому бензин обогороджується, його октанове число підвищується. Риформінг застосовують для добування високооктанових бензинів. Так, з бензинової фракції нафти з октановим числом 30—45 в результаті каталітичного реформінгу добувають бензин з октановим числом близько 95. Крім того, за допомогою риформінгу добувають бензол та інші ароматичні вуглеводні, що є сировиною хімічної промисловості.

Продукти крекінгу на роздільня



Мал. 56. Реактор каталітичного крекінгу з киплячим шаром каталізатора:

1, 7 — решітки; 2 — циліндричний колодязь; 3, 4 — каталізатор; 5, 8 — циклономи; 6 — реактор; 9 — регенератор.

§ 68. З історії нафтопереробки

Нафта відома людству з найдавніших часів. Понад 500 тис. років тому її виявили на березі Каспійського моря, а за 6 тис. років до нашої ери спостерігався вихід на поверхню землі нафтового газу на Кавказі і в Середній Азії. У країнах Стародавнього Сходу нафта й асфальт¹ широко використовувалися у побуті, будівництві, військовій справі, медицині. У період раннього середньовіччя з'являються відомості про знахідки нафти й асфальту в Європі — Карпатах, Албанії, Італії, Румунії. У літопису XVI ст. є згадування про те, що за часів царювання Бориса Годунова (1598—1605 рр.) з Ухти в Москву була привезена «гаряча вода густа».

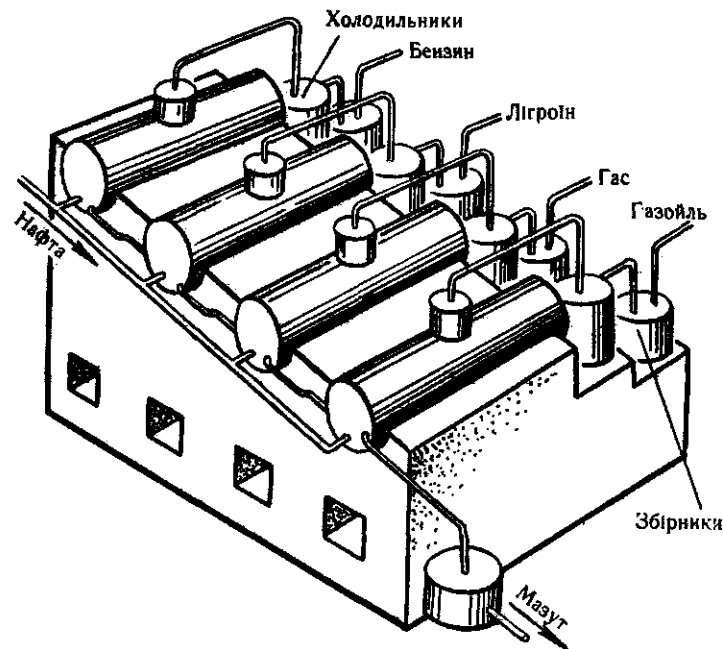
Але промислового значення нафта набула лише у XVIII ст. Першим поштовхом до розвитку промислової нафтопереробки було, очевидно, винайдення газової лампи. Підвищення попиту на газ спричинило до створення першої в Росії промислової установки по видобутку нафти в 1745 р. на річці Ухті. Проте до другої половини XIX ст. видобуту нафту не переробляли, а використовували як паливо. З другої половини XIX ст. починають з'являтися установки, на яких з нафти виділяли газ, що використовувався для освітлення, а бензин, який при цьому також утворювався, викидали через непотрібність. Так, у 1823 р. на Північному Кавказі в м. Моздоку кріпаки брати Дубиніни спорудили установку періодичної дії для добування газу (мал. 57). Бензин вважали відходом і спалювали в ямах. Д. І. Менделєєв ще в 1876 р. закликав до переробки нафти. Він зауважував, що топити нафтою — все одно, що топити асигнаціями².

З часом розвиток машинобудування став вимагати дедалі більшої кількості мастил, які поряд із гасом добували з нафти. Проте і в цей час бензин не використовували. Як продукт промислового споживання нафтопродукти стали необхідними з розвитком великої промисловості та будівництва залізниць.

В Україні про нафту стало відомо з XII ст. Про це свідчать такі географічні назви, що дійшли до наших днів, як Ропá (нафта), Роп'янка, Ропіук та ін. Перші ж згадування про видобуток нафти в Україні належать до початку XVII ст.

¹ Асфальт — суміш бітумів із мінеральними речовинами — вапняком, піщаником.

² Асигнації — паперові гроші, що були колись в обігу в Росії.



Мал. 57. Нафтоперегінна установка братів Дубиніних.

Центром видобутку нафти був Дрогобицький нафтоносний район. Основні нафтові родовища розміщувалися в районах Берислава, Тустановиці, Мразниці та ін. Пізніше у східних районах України були відкриті Миргородське, Полтавське і Чернігівське родовища. Нафта Дрогобицького родовища зазнавала примітивної переробки на невеликому заводі, в зв'язку з чим добути продукти мали низьку якість. У 1852 р. І. Лукасевич запропонував використовувати для очищення газу сульфатну кислоту і каустичну соду. Цей освітлювальний газ був названий «камфиною» і користувався великим попитом. У цей час у Львові діяв примітивний куб для перегонки нафти, але він не міг задовольнити вимоги до якості газу. Тому в селі Улашовиці був заснований перший нафтоперегінний завод, на якому перероблялася нафта, добута селянами в місцевих копанках. Постійно зростаючий попит на газ спричинив появу на околицях Львова нових нафтових колодязів і шахт та перегінних заводів.

На південному сході України — на березі Керченської протоки — також діяли дрібні газові піролізні заводи, а в



Мал. 58. Схема кубової батареї.

1869 р. був збудований великий нафтопереробний завод на 800 тис. відер гасу на рік. Але головним центром видобування нафти залишався район Борислав — Тустановиці, де протягом тривалого часу видобувалося понад 90 % нафти. Поблизу Дрогобича, Борислава, Коломиї та інших міст будувалися нові нафтопереробні заводи. Нафтова промисловість України незабаром

почала виробляти, крім гасу, ще й інші продукти: машинне масло, колбмазь, бітум, парафін, бензин та ін.

Але збільшений попит на гас і мастила кубові установки вже не задовольняли, бо були малопродуктивними. Потрібна була установка безперервної дії. Таку установку, що відповідала вимогам того часу, запропонував Д. І. Менделєєв у 1882 р. Вона складалася з циліндричних котлів (кубів), розміщених ступінчасто і сполучених трубами (мал. 58).

Кубові батареї здобули широке розповсюдження в Західній Європі, Азії і США. Вони застосовувались протягом десятків років, незважаючи на істотні недоліки. Основний з них — наявність великої кількості киплячої нафти, що дуже небезпечно в пожежному відношенні.

У 1886 р. К. І. Лисенко, досліджуючи розкладання нафтових залишків, визначив оптимальні температури розщеплення вуглеводнів нафти. Цей оптимальний температурний режим термічного крекінгу застосовується й досі. А в 1891 р. В. Г. Шухов і М. І. Гаврилов винайшли промисловий крекінг, який вперше був використаний в Америці у 1913 р., а на батьківщину повернувся через багато років і вже з англійською назвою «крекінг» (*cracking* — розщеплення).

Значний внесок у технологію переробки нафти зробив професор Львівського політехнічного інституту Р. В. Залозецький. Він працював над комплексом проблем, пов'язаних із фізичними властивостями нафти, її хімічним складом, походженням, транспортуванням, зберіганням і переробкою.

У зв'язку з розвитком автомобільної, авіаційної, тракторної промисловості зросла потреба в бензині, лігроїні, гасі, газойлі, мастилах. Це зумовило дальший розвиток нафтопереробки. У 1925 р. на зміну кубовим батареям приходять трубчасті печі. Починають реконструюватися Дрогобицький, Надвірнянський, Львівський нафтопереробні заводи та будуватися нові —

Одеський (1935 р.), Херсонський, Бердянський (1937 р.), Кременчуцький (1961 р.) заводи. Останнім часом став до ладу Лисичанський, розбудовуються Запорізький і Вінницький нафтопереробні заводи. Нафтопереробна промисловість України розвивається в напрямі глибокої хімічної переробки нафти, збільшення виробництва моторного палива і мастил, різних нафтохімічних продуктів: синтетичних каучуків, штучних волокон, пластмас, спиртів, фармацевтичних препаратів і товарів широкого вжитку.

§ 69. Газоподібне паливо

До горючих газів належать природні й попутні, гази нафтопереробки й генераторні, коксовий і доменний газ, який використовують як паливо і сировину для хімічної промисловості. Якщо до 1940 р. потреба народного господарства в газовій сировині задовольнялась за рахунок синтетичних газів, що утворюються при переробці твердого палива, то тепер домінуючим став природний і попутний нафтовий газ.

Природний газ — суміш газоподібних вуглеводнів метанового ряду з невеликою домішкою неорганічних газів — сірководню, азоту, оксиду карбону (IV), гелію та ін. За способом видобутку природні гази поділяють на два види: а) власне природні гази, які видобувають із суто газових родовищ; б) попутні гази, або нафтові, які видобувають разом з нафтою. Природні гази складаються переважно з метану, а нафтові, крім метану, містять значну кількість його гомологів (в основному від C_2 до C_5). У таблиці 9 подано орієнтовний склад того чи іншого виду природного газу.

Таблиця 9. Склад природних газів

Вид газу	Склад газу (у % за об'ємом)					
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	Вищі вуглеводні	Різні речовини
Природний	98—99	0,4	0,15	0,03	—	0,42—1,42
Попутний	31,0	7,5	21,5	20,4	19,5	0,1

Аналізуючи дані, наведені в таблиці, можна зробити висновок, що багатший вміст різних вуглеводнів у попутному газі (із значним вмістом метану) характеризує його якнайцінніше джерело хімічної сировини порівняно з природним газом. Тому попутний газ переробляють з метою розділення вуглеводнів на суміші з невеликою кількістю компонентів і навіть на окремі вуглеводні (газовий бензин — суміш легких рідких вуглеводнів, сухого газу, пропану, бутану та ін.).

Розвиток газової промисловості пов'язаний з тим, що газ — добре паливо. Його легко транспортувати по трубопроводах на великі відстані (не завантажуючи при цьому транспорт), він згоряє без золи, кіптяви й диму, продукти його спалювання не шкідливі для рослинного і тваринного світу. Завдяки тому що природний газ не містить води, він легко змішується з повітрям і згоряє при відносно невеликому надлишку його, через що на нагрівання повітря витрачається мало теплоти. Тому енергетична цінність природного газу значно вища, ніж інших видів палива, теплота згоряння його 38 МДж/м³. До того ж спалювання газу легше регулювати. Отже, природний газ — зручне, дешеве й висококалорійне паливо. Багато промислових печей нині переведено на природний газ. Його використовують у котельних установках, скловарних, доменних, мартенівських та інших печах.

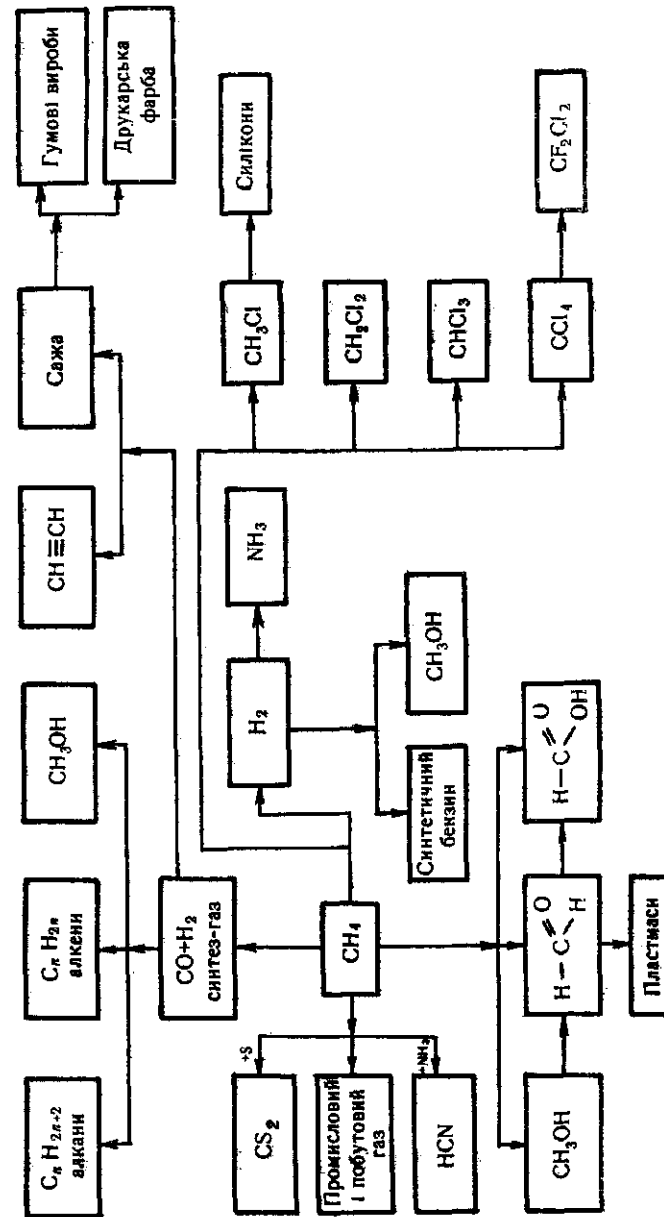
Пригадайте переваги використання природного газу в доменному виробництві (істотно економиться кокс, зменшується вміст Сульфуру в чавуні, підвищується продуктивність доменної печі).

Не так давно природний газ застосовували лише як паливо. Тепер його дедалі більше використовують як сировину для хімічної промисловості.

Користуючись схемою на малюнку 59, зверніть увагу, які продукти можна дістати при переробці метану. Запишіть рівняння реакцій добування з метану хлороподібних, сажи, ацетилену.

Отже, природний газ — це не тільки паливо, а й надзвичайно цінна й економічно вигідна сировина для органічного синтезу.

Газова промисловість України почала розвиватися у післявоєнний період. Було відкрито два потужних газових родовища поблизу Стрию (Угорське, Більця-Волиця). У 50-ті роки освоєно родовище Рудки, в 60-ті роки виявлені поклади газу в Битківському районі. Приблизно 80% видобутку газу одержували при експлуатації родовищ західних областей України — Рудківського, Більче-Волицького й Угорського у Львівській області. Після того як став до ладу потужний Долинський газо-бензино-



Мал. 59. Схема промислового застосування метану.

вий завод, почали використовувати попутний газ Долинського нафтопромислу. Газоносні родовища Прикарпаття в районі Дашава—Калуш—Косів і поблизу Харкова (Шебелинка) значною мірою тепер виснажені.

Альтернативою природному паливу є водень — найбільш перспективний і універсальний енергоносіє, паливо майбутнього. Водень має незаперечні переваги перед іншими видами палива. Вони полягають в тому, що: 1) сировиною для виробництва водню є вода, ресурси якої практично необмежені і відновлювані, бо при горінні водень знову перетворюється на воду; 2) водень — екологічно чисте паливо; 3) водень — унікальна сировина для хімічної промисловості, металургії, нафтопереробки, особливо для синтезу аміаку й метанолу, де він — основний вихідний реагент; 4) молекулярний водень має високу теплоту згоряння (125,5 МДж/кг), яка майже в 4 рази вища, ніж у вуглецю (32,8 МДж/кг); 5) водень можна транспортувати на будь-які відстані, використовуючи існуючу систему газопроводів; 6) водень можна зберігати у зрідженому стані або акумулювати у вигляді гідридів; 7) застосування водню в існуючих авіаційних і автомобільних двигунах не потребує їх істотної зміни.

Разом з тим, як енергоносіє водень має і значні недоліки. Його густина у 8 раз менша, ніж у природного газу, через що різко знижується теплота згоряння одиниці об'єму водню (в 3,3 рази). Температура зрідження водню при нормальному тиску (–253 °С) набагато нижча, ніж метану — природного газу (–165 °С), що збільшує витрати на зберігання. Крім того, під час зберігання в рідкому стані відбувається значний витік водню. Нарешті, водень вибухонебезпечніший, ніж природний газ.

Щоб замінити природне паливо воднем, треба розв'язати багато проблем, навчитися добувати водень не з вуглеводнів нафти і природного газу, а з води, розробити для цього найбільш економічні й ефективні способи; вишукати раціональні способи його зберігання й транспортування; дослідити всі аспекти застосування водню в транспортних установках, в енергетиці і побуті.

Радикальне розв'язання кожного з цих аспектів означає революцію у відповідній галузі науки і техніки.

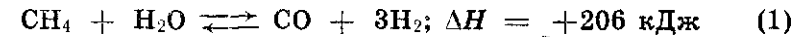
§ 70. Хімічна переробка метану. Добування водню

Як ви вже знаєте, природний газ — не тільки цінне побутове і промислове паливо, а й дуже важлива сировина для хімічної промисловості. Зокрема, хімічною переробкою метану з природ-

ного газу добувають синтез-газ і водень. З цією метою на метан діють окисниками: H_2O , CO_2 , O_2 . Відбувається конверсія (від лат. *conversio* — перетворення, зміна) метану. Первинний продукт конверсії — синтез-газ.

Синтез-газ — це газова суміш, що складається в основному з оксиду карбону (II) і водню. Його використовують для добування метанолу, вищих спиртів, синтетичного бензину, синтетичної оліфи, мийних засобів та ін.

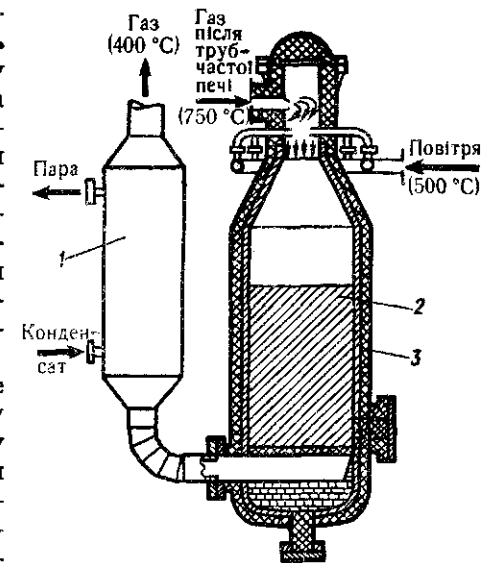
У промислових умовах використовують різні способи конверсії метану, наприклад *каталітичну конверсію* метану з природного газу з водяною парою, яка здійснюється у два етапи. Спочатку метан реагує з водяною парою:



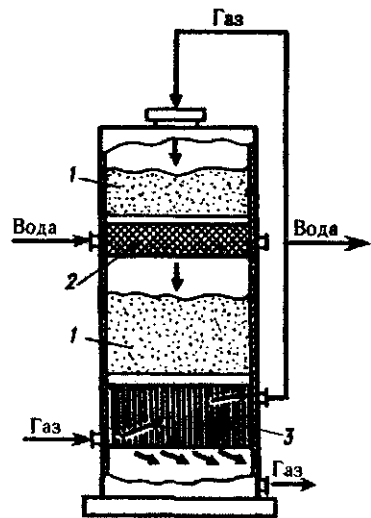
Ця реакція оборотна, ендотермічна, гетерогенно-каталітична. Оптимальні умови, за яких рівновага практично повністю зміщується в бік утворення продуктів реакції, — це наявність нікелевого каталізатора, атмосферний тиск, температура 800 °С і подвійний (порівняно із стехіометричною кількістю) надлишок водяної пари.

Але природний газ надходить на завод під підвищеним тиском. Це враховується, і процес проводять при тому тиску, при якому природний газ подається на виробництво. Це дає можливість знизити витрачання енергії на наступне стиснення газової суміші, зменшити об'єми всієї апаратури, повніше утилізувати теплоту, полегшити конструювання апаратів збільшеної потужності.

Проте за принципом Ле Шательє при підвищеному тиску в даному випадку рівновага зміщуватиметься у несприятливий бік, бо реакція відбувається із збільшенням об'єму газів. А це означає, що концентрація метану в утвореній газовій суміші збільшиться, що

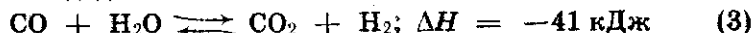


Мал. 60. Шахтний реактор:
1 — паровий котел; 2 — шар каталізатора;
3 — реактор.



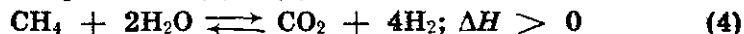
Мал. 61. Контактний апарат для взаємодії CO з водяною парою: 1 — шар каталізатора; 2 — випарник; 3 — теплообмінник.

Утворений синтез-газ (суміш CO й H₂) знову піддають конверсії на каталізаторі з оксидів феруму (III) та хрому (III). При цьому оксид карбону (II) діє як відновник. У результаті виділяється додаткова кількість водню:



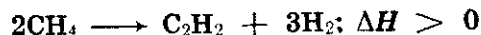
Ця реакція проста, оборотна, екзотермічна, гетерогенно-каталітична, тепловий ефект її невеликий, здійснюється в поличному контактному апараті (мал. 61).

Додаючи рівняння (1) й (3), дістаємо:



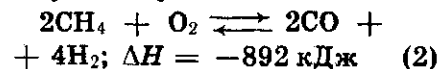
З добутої газової суміші відокремлюють водень від оксиду карбону (IV) за допомогою оксиду кальцію, який зв'язує CO₂ у карбонат.

Другий спосіб хімічної переробки метану для добування водню — це *окиснювальний піроліз*, або крекінг, метану. Він найбільш економічний, адже одночасно утворюється дуже цінний продукт — ацетилен:



Отже, ми бачимо, що в сучасних умовах сировинна база для виробництва водню змінилась у бік зростання частки газової сировини і скорочення частки твердого палива.

небажано. До того ж через ендотермічність реакції необхідно підводити теплоту в зону каталізу. Цього можна досягти, якщо частину метану спалювати:



Обидва процеси суміщають в реакторі (мал. 60), який являє собою башту, футеровану вогнетривким матеріалом і заповнену каталізатором. Сюди надходить парогазова суміш із трубчастих реакторів і повітря для спалювання частини метану з метою підвищення температури.

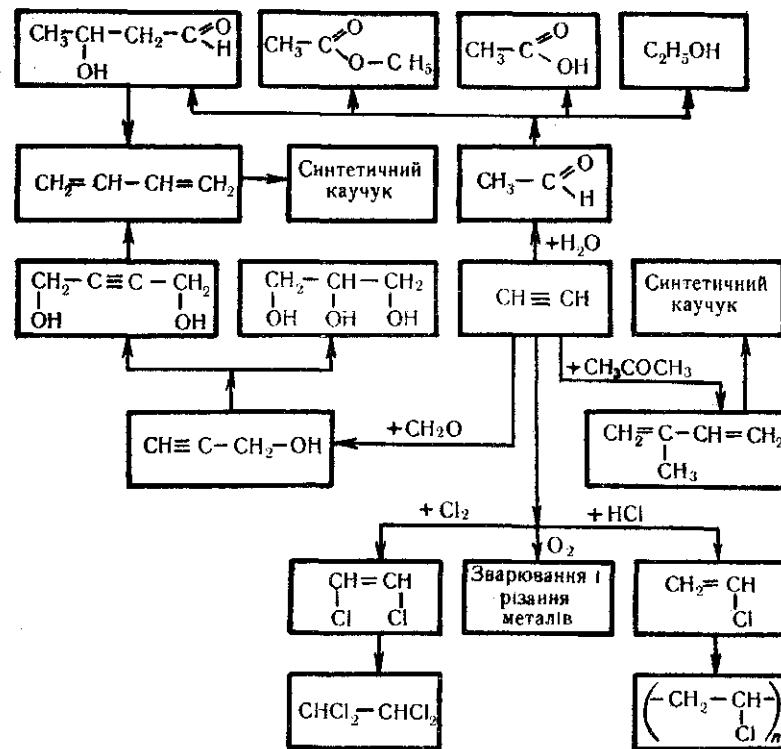
Такий автотермічний спосіб (без підводу теплоти ззовні) ґрунтується на суміщенні ендотермічної реакції (метан з водяною парою) і екзотермічної (метан із технічним киснем або киснем повітря) під тиском 2 МПа.

§ 71. Добування ацетилену

Пригадайте будову молекули ацетилену, електронну природу потрібного зв'язку й на цій основі — властивості ацетилену та його застосування. Зверніть увагу на схему промислового застосування ацетилену (мал. 62).

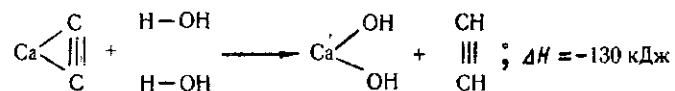
Ацетилен у промисловості добувають з карбіду кальцію і метану.

Карбід кальцію CaC₂ — типовий продукт електротермічного виробництва. Він утворюється під час взаємодії негашеного вапна з коксом в електропечах при 1800—2000 °С за рівнянням реакції:



Мал. 62. Схема промислового застосування ацетилену.

Під впливом води карбід кальцію легко розкладається з виділенням ацетилену й гідроксиду кальцію:



Реакція гідролізу карбіду кальцію була відкрита ще в 1862 р. Вона й лягла в основу промислового добування ацетилену наприкінці XIX ст.

Карбідний спосіб добування ацетилену дуже енергоємний. Витрачання значної кількості електроенергії на розігрівання й розплавлення вихідної шихти — істотний недолік цього способу. Крім того, громіздкість обладнання, викликана необхідністю переробки твердих матеріалів, й утворення великої кількості відходів (гашеного вапна) також є істотними недоліками.

А переваги карбідного способу у тому, що відразу утворюється концентрований ацетилен (вихід C_2H_2 понад 99 %), необхідний для органічних синтезів. Завдяки цьому, карбідний спосіб існує й досі.

Останнім часом у зв'язку із зростаючим попитом на ацетилен, якого карбідний спосіб задовольнити не може, набуває поширення новий промисловий спосіб добування ацетилену — піроліз природного газу (метану) як дешевої і доступнішої хімічної сировини.

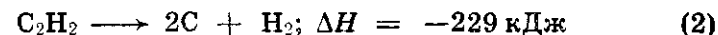
Метан піддають дії дуже високих температур (піролізу). При цьому він розкладається на сажу і водень. Але при дуже високих температурах 1200—1500 °С з молекул метану спочатку утворюються радикали: $-\text{CH}_3$ метил, $=\text{CH}_2$ метилен, $\equiv\text{CH}$ метин, а з них — етан, етилен, ацетилен. Зверніть увагу, що ацетилен порівняно з етаном й етиленом — найбільш термодинамічно стійка речовина при високих температурах. Проте й він зазнає дальших перетворень. Особливо небажане розкладання ацетилену на вуглець (сажу) і водень.

Отже, при нагріванні метану до дуже високих температур відбувається його крекінг. При цьому як проміжний продукт утворюється ацетилен (та інші гази, бо розклад супроводжується побічними реакціями):



Ця реакція оборотна й ендотермічна, відбувається із збільшенням об'єму газової суміші. Отже, за принципом Ле Шательє, щоб збільшити рівновагу праворуч і збільшити вихід

ацетилену, треба підвищити температуру і знизити тиск. Але ацетилен при нагріванні розкладатиметься:

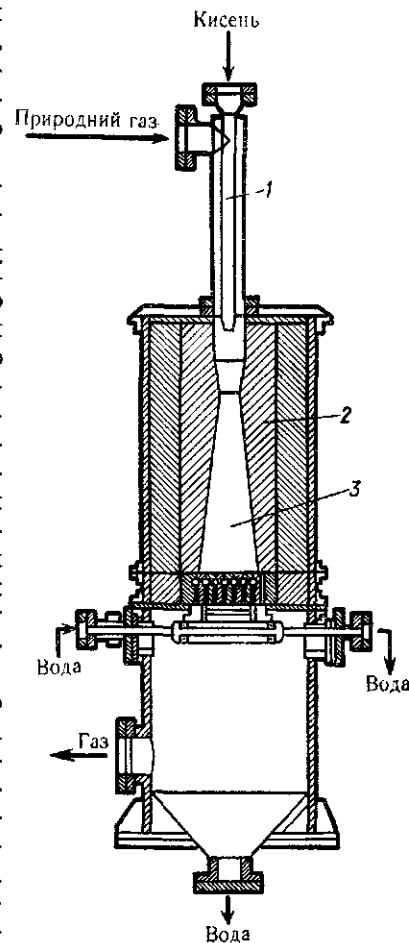


Швидкість реакцій (1) та (2) з підвищенням температури збільшується, але при 1200—1500 °С швидкість реакції (1) значно більша, ніж швидкість реакції (2).

Згідно із закономірностями керування складними реакціями підбирають таку температуру, при якій вихід проміжного продукту — ацетилену — буде найбільшим. Такою температурою є 1500 °С.

Але постає питання: як створити в реакційній зоні таку високу температуру? Можливі різні варіанти розв'язання цієї проблеми. Наприклад, з цією метою можна використовувати енергію дугового електричного розряду або змішувати вуглеводні з гарячими топковими газами, які утворюються при спалюванні паливного газу. Більшого поширення останнім часом набув *автотермічний окислювальний піроліз метану*. З цим процесом ви ознайомилися при вивченні добування синтез-газу і водню з метану. Його технологія містить такі операції.

У циліндричний реактор (мал. 63), викладений усередині вогнетривкою цеглою 2, з великою швидкістю надходять заздалегідь підігріті у трубчастих печах природний газ (метан) і кисень в об'ємному співвідношенні приблизно 2:1. Гази змішуються в окремій камері реактора 1 і через вузькі канали, на виході з яких відбувається запалювання суміші, потрапляють у реакційну камеру 3. Тут



Мал. 63. Реактор для добування ацетилену з метану:
1 — змішувач; 2 — футеровка; 3 — реакційна камера.

частина метану згоряє, внаслідок чого встановлюється температура близько 1500 °С, а решта за цих умов розкладається на ацетилен і водень.

Гази надходять у реакційну камеру з такою швидкістю, що продукти реакції перебувають у зоні високої температури лише тисячні частки секунди. Проходячи далі, вони інтенсивно охолоджуються водою (у газовий потік через форсунки впорскують холодну воду) — так здійснюється стабілізація, «загартування» ацетилену.

У продуктах реакції, крім ацетилену й водню, є сажа, оксиди карбону та інші речовини:

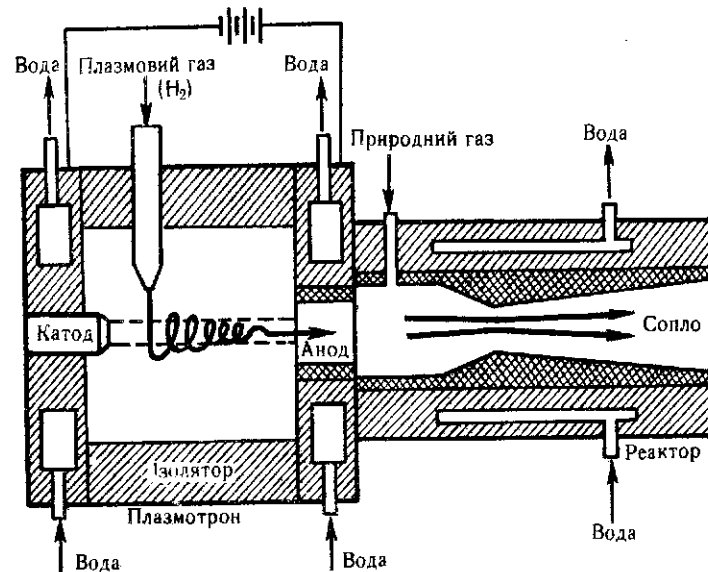


Сажа відокремлюється під час промивання газу водою. Остаточне його очищення від сажі здійснюється в електрофільтрі. Потім із суміші видаляють ацетилен. З цією метою застосовують речовини, в яких ацетилен розчиняється більше, ніж інші компоненти газової суміші (наприклад, рідкий аміак). Ацетилен відганяють з розчину, а розчинник знову використовують для вилучення нових його порцій. Водень, що утворюється у цьому процесі, використовують для синтезу аміаку та деяких органічних речовин. Так здійснюється комплексне використання сировини — природного газу (метану), що дає змогу зменшити кількість відходів, а отже, захистити навколишнє середовище від забруднення, підвищити економічну ефективність виробництва (собівартість ацетилену, добутого з метану, на 40 % нижча, ніж добутого карбідним способом).

Останнім часом успішно розробляється спосіб добування ацетилену електрокрекінгом природного газу й рідких вуглеводнів. Він здійснюється при проходженні природного газу через електричну дугу напругою 8000 В при атмосферному тиску. У результаті, крім ацетилену, утворюються етилен, високоякісна сажа і водень.

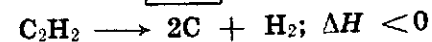
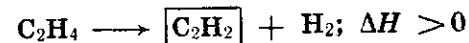
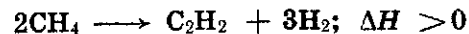
Тривають пошуки нових способів переробки вуглеводневої сировини на ацетилен. Одним з таких прогресивних способів є добування його з метану за допомогою плазмохімічних процесів. На малюнку 64 подано схему апаратури, яка при цьому використовується. Вона складається з електродугової камери — плазмотрона і реакційної камери — реактора (третья частина — гартівний пристрій — не зображена).

Плазмотрон (плазмовий генератор) — газорозрядний пристрій для добування плазми ($T \approx 1 \cdot 10^4$ К). Це циліндрична камера, викладена всередині ізоляційним матеріалом, в неї вбудовано вольфрамовий катод і мідний кільцевий анод, які утворюють



Мал. 64. Схема реакційного апарата для добування ацетилену плазмохімічним способом.

дугу. Стінки плазмотрона захищені від дії високої температури інтенсивним водяним охолодженням. Як плазмоутворюючий газ використовують водень (теплоносії). З плазмотрона плазмовий струмінь водню через кільцевий анод витікає в реактор, який також охолоджується водою. В реактор подається природний газ. Домішки в природному газі практично не впливають на вихід цільового продукту — ацетилену. Вихідна сировина — метан природного газу — добре перемішується з плазмовим струменем, що потрібно для одночасного й глибокого перебігу по всьому перерізу потоку. Досягти цього можна лише за умови максимально швидкого утворення однорідної суміші. Для прискорення плазмового струменя, який містить продукти реакції, в реакторі зроблене сопло. Це канал змінного перерізу, в якому збільшується швидкість потоків (рідин або газів). Процес перетворення метану на ацетилен у плазмовому струмені можна спрощено показати так:



Спочатку температура в реакційній зоні різко зменшується. Це пояснюється перебігом ендотермічних реакцій розкладу метану й етилену, завдяки чому відбувається різке охолодження плазмового струменя, що спричиняє часткову стабілізацію ацетилену (автозагартування).

Інтенсивне автозагартування продуктів плазмохімічного синтезу є однією з характерних особливостей ендотермічних плазмохімічних процесів.

Внаслідок виділення теплоти під час утворення сажі температура підвищується, і процес розкладання ацетилену прискорюється. Тому підвищення температури плазмового струменя — небажаний процес. Щоб його уникнути, здійснюють примусове загартування ацетилену (охолодження водою), що на малюнку 64 не показано.

Зверніть увагу, що ідеї обох способів добування ацетилену з метану (піролізом і плазмохімічним) спільні; використання метану як широко доступної природної сировини, виділення проміжного продукту реакції як кінцевого і створення для цього спеціальних умов — досягнення великої швидкості процесу й швидкого охолодження. Але є й відмінності. Вони полягають у тому, як ці умови досягаються, яке апаратне оформлення процесу застосовується, якими є собівартість, продуктивність та економічна ефективність кожного з процесів.

Отже, підвищений попит на ацетилен, який пояснюється широким застосуванням його в народному господарстві, особливо для виробництва різних видів синтетичних каучуків, пластмас та інших полімерів (див. мал. 62), тобто матеріальні потреби суспільства стимулюють розвиток науки й технології, на успіхи яких спирається в своєму розвитку виробництво хімічних продуктів.

Запитання і завдання для самоконтролю

236. Що таке паливо? Який його склад і як паливо класифікують?
237. Обґрунтуйте способи раціонального спалювання твердого, рідкого і газоподібного палива.
238. За якими основними напрямками використовують паливо? Відповідь обґрунтуйте.
239. Які види твердого палива ви знаєте? Які закономірні зміни в їх складі і властивостях можна помітити?
240. Що таке піроліз вугілля? Які види піролізу ви знаєте? Чим вони різняться між собою?
241. Як здійснюється коксування вугілля? Які продукти при цьому утворюються?

242. Що являють собою основні продукти коксування вугілля і як їх використовують?

243. Як побудована і працює коксова батарея?

244. За яких умов і з якою метою здійснюють напівкокування кам'яного вугілля? Які продукти при цьому утворюються і як їх використовують?

245. У чому полягає суть газифікації твердого палива? У яких апаратах та як вона здійснюється?

246. Схарактеризуйте газифікацію твердого палива як фізико-хімічний процес. Запишіть необхідні рівняння реакцій.

247. Що вам відомо про підземну газифікацію вугілля? У чому переваги і недоліки цього процесу?

248. Розкрийте суть гідрогенізації твердого палива. У чому переваги й недоліки цього процесу?

249. Які два способи добування рідкого палива з вугілля вам відомі?

250. Що вам відомо про походження нафти?

251. Розкрийте склад і властивості нафти.

252. Назвіть найважливіші групи продуктів нафтопереробки, зазначте їх використання.

253. У чому полягає найголовніша якість бензину?

254. Що таке октанове число бензину? Як його можна підвищити?

255. Які дві групи способів переробки нафти ви знаєте? Що у них спільного і чим вони принципово відрізняються?

256. Як здійснюється переробка нафти способом перегонки?

257. Чому мазут не можна переганяти при атмосферному тиску?

258. Розкрийте взаємозв'язок будови типових апаратів, які використовуються під час переробки нафти, з особливостями тих процесів, що в них відбуваються.

259. Які переваги мають хімічні способи переробки нафти порівняно з фізичними?

260. Які хімічні реакції здійснюються під час крекінг-процесу? Напишіть 2–3 рівняння і назвіть речовини.

261. Які види крекінгу ви знаєте? Розкрийте їх суть.

262. Що спільного і відмінного між перегонкою нафти і термічним крекінгом?

263. Схарактеризуйте переваги каталітичних процесів переробки нафти порівняно з термічними.

264. Користуючись малюнком 56, покажіть, як відбувається каталітичний крекінг у киплячому шарі каталізатора.

265. Під час риформінгу нафти відбуваються такі реакції: а) дегідродікляція парафінів; б) ізомеризація п'ятичленних нафтенів у шестичленні; в) дегідрування шестичленних нафтенів; г) дегідродікляція парафінів. Запишіть рівняння відповідних реакцій.

266. Які горючі гази використовуються в промисловості як газоподібне паливо? Що являє собою природний газ? Назвіть його склад, види і зазначте, де він використовується.

РОЗДІЛ 11

ПРОМИСЛОВИЙ ОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ

267. Схарактеризуйте переваги газоподібного палива порівняно з твердим і рідким.

268. Яка є альтернатива природному газоподібному паливу? Розкрийте переваги й недоліки водневої енергетики.

269. Як добувають водень з метану? Запишіть рівняння необхідних реакцій та обґрунтуйте оптимальні умови їх здійснення.

270. Користуючись малюнком 60, поясніть хід процесу конверсії метану з водяною парою.

271. Користуючись малюнком 61, поясніть, як відбувається конверсія оксиду карбону (II) з водяною парою.

272. Розкрийте суть карбідного способу добування ацетилену. Запишіть відповідні рівняння реакцій.

273. Розкрийте суть добування ацетилену окисним піролізом метану. Запишіть відповідні рівняння реакцій.

274. Які три умови сприяють максимальному виходу ацетилену при піролізі метану? Обґрунтуйте кожну з них.

275. Порівняйте карбідний і піролізний способи добування ацетилену й висловіть припущення, який з них прогресивніший. Обґрунтуйте свою точку зору.

276. У реактор надійшла суміш, що складається з метану об'ємом 200 м^3 (н. у.) і кисню об'ємом 100 м^3 . В результаті окисного піролізу метану утворився ацетилен об'ємом $73,5 \text{ м}^3$. Визначте вихід ацетилену (у %) відносно теоретичного.

277. Користуючись малюнком 64, поясніть, як реалізується плазмохімічний спосіб добування ацетилену з метану.

278. Порівняйте піролізний і плазмохімічний способи добування ацетилену з метану, зазначте спільні й відмінні ознаки.

279. На підставі ознайомлення з різними способами добування ацетилену зробіть узагальнюючий висновок про зв'язок науки і виробництва.

§ 72. Виникнення й розвиток промисловості органічного синтезу

Органічними речовинами люди користуються вже багато тисяч років. Їх виробництво зародилося ще у сиву давнину, але протягом тривалого часу воно ґрунтувалося на виділенні продуктів, які містяться в природних матеріалах (цукор, олія, жири, скипидар та ін.), або на розщепленні складних природних продуктів до простіших (спирт й оцтова кислота з харчових продуктів, мило та гліцерин з жирів тощо). І лише в середині XIX ст. виник органічний синтез, тобто добування складних речовин з простіших. Цьому сприяли успіхи в розвитку органічної хімії, яка тільки-но народжувалася. Видатну роль відіграли праці М. М. Зініна, О. М. Бутлерова, В. В. Марковникова, М. Г. Кучерова, Адольфа Байера, Еміля Фішера та ін. Крім того, в становленні промислового органічного синтезу істотне значення мали досягнення фізичної хімії і технічних наук, а також поява досить широкої для того часу сировинної бази (побічні продукти коксування кам'яного вугілля). Все це дало можливість виробляти необхідні людині продукти навіть з промислових відходів. Таким відходом у той час була кам'яновугільна смола. Саме вона, а пізніше і коксовий газ стали джерелом органічних речовин, передусім ароматичних вуглеводнів.

Вирішальне значення мало відкриття у 1842 р. М. М. Зініним способу добування аніліну відновленням нітробензолу, який був синтезований Е. Мітчерліхом у 1834 р. Виробництво барвників у 60-ті роки XIX ст. почало розвиватися бурхливими темпами переважно в Німеччині. Це пояснюється тим, що саме в Німеччині у цей час розвивалася текстильна промисловість, яка споживала багато природних барвників. Ось чому першою галуззю органічного синтезу була промисловість синтетичних барвників, дешевших, доступніших, ніж натуральні, що завозилися в Європу з Індії та інших далеких країн.

Наприкінці XIX ст. виникають й інші галузі промисловості органічного синтезу. Серед них передусім слід зазначити виробництво синтетичних лікарських речовин. Раніше в медицині застосовували як ліки переважно настойки й витяжки з рослин, а також неорганічні речовини. А потім почали швидко впроваджувати у медичну практику синтезовані ліки — жарознижувальні (аспірин, фенацетин), знеболюючі та дезінфікуючі засоби (салол, фенол) тощо.

Виникає також виробництво запашних речовин, спочатку — ароматичних сполук (ванілін, нітросполуки із запахом мускусу та ін.), а потім — гетероциклічних (індол, кумарин) тощо. Більшість цих сполук у природі не зустрічається.

Розвиток фотографії спричинив створення спеціального виробництва фотохімічних матеріалів.

Ці та інші аналогічні виробництва являють собою *тонкий органічний синтез*. Він характеризується спільністю сировинної бази та багатьох напівпродуктів.

Особливою галуззю органічного синтезу, яка частково використовує ту саму сировинну базу і виникла також у другій половині XIX ст., є виробництво вибухових речовин. На основі синтезованого тринітрогліцерину А. Нобель у 1867 р. виготовив динаміт. Одночасно був відкритий піроксилін (тринітрат целюлози), на основі якого Д. І. Менделєєв у 1891 р. винайшов один з видів бездимного порошу.

Незадовго до першої світової війни починає створюватися і в наступні роки набуває розвитку інша галузь промисловості органічного синтезу — *основний, або важкий, органічний синтез*. Це — виробництво спиртів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот, дієнових вуглеводнів та ін. Продукти ці здебільшого вироблялися в значних кількостях (звідси й назва — важкий органічний синтез).

Тепер відомо близько 3 млн. органічних речовин, синтезованих людиною, і багато тисяч з них виробляє хімічна промисловість.

§ 73. Сировина й основні процеси промислового органічного синтезу

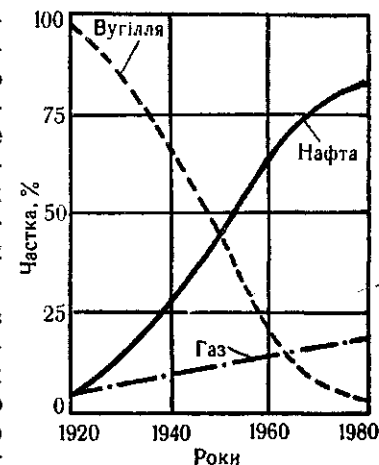
Сировина. Майже до середини XX ст. основним джерелом сировини для органічного синтезу була кам'яновугільна смола. Широко використовувалась також сировина рослинного й тваринного походження. У 30—50-ті роки XX ст. великі досягнення у видобуванні й переробці нафти і природного газу створили надійну сировинну базу для бурхливого розвитку органічного

синтезу. З'явилась тенденція заміни кам'яновугільної сировини нафтовою (мал. 65). У процесі такого переходу виник термін *нафтохімічний синтез*, який підкреслює лише нову сировинну базу, оскільки принципової різниці у виробництві тих самих органічних речовин з кам'яновугільної або нафтової сировини немає.

Промисловий органічний синтез споживає значну кількість неорганічної сировини — галогенів та їх сполук, кислот, оксидів, особливо CO, лугів, аміаку, соди, водню тощо, води й повітря. Ці речовини необхідні для введення в органічні продукти різних атомів і груп, для різноманітних перетворень одних речовин в інші, для відокремлення й очищення індивідуальних сполук. Вихідними речовинами органічного синтезу є найпростіші сполуки, в основному вуглеводні: парафіни (від метану до пентанів), олефіни, діолефіни (бутадиєн, ізопрен), ацетиленові й ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилол).

Основні процеси. Технологія органічних речовин базується на реакціях синтезу, але використовують і реакції розкладання. Найбільш вживаними є реакції галогенування, сульфування, нітрування, окиснення і відновлення, гідратації й дегідратації, гідрування та дегідрування, циклізації, ізомеризації, естерифікації, полімеризації й поліконденсації та ін.

У процесі органічного синтезу відбувається, як правило, не одна, а кілька паралельних і послідовних хімічних реакцій. Як наслідок, крім цільового продукту, утворюються ще побічні продукти й відходи виробництва. Для інтенсифікації процесів органічного синтезу застосовують селективні каталізатори (вибіркової дії), які прискорюють лише основну реакцію. Для прискорення реакції і збільшення рівноважного виходу продукту полімеризацію, гідрування та інші процеси, що відбуваються із зменшенням об'єму, здійснюють при підвищених і високих тисках. У газових реакціях окиснення, хлорування, гідрування швидкість процесів збільшують, варіюючи температуру й тиск і зміщуючи тим самим рівновагу в бік утворення цільового продукту.



Мал. 65. Зміна ролі різних видів сировини в промисловості органічного синтезу.

Поряд із каталізаторами для збільшення швидкості процесу у виробництві органічних продуктів використовують ініціатори, фотосинтез, радіаційне випромінювання та ін. Під впливом випромінювання можна проводити окиснення парафінових вуглеводнів, хлорування бензолу, полімеризацію етилену, вулканізацію каучуку тощо. Продукти, які утворюються при цьому, мають цінніші властивості, ніж добуті звичайним способом. Так, після опромінення сульфохлорований поліетилен виявляє підвищену теплостійкість, а також стає стійким проти дії кислот, сильних окисників, навіть озону.

Для прискорення гетерогенних процесів застосовують інтенсивне переміщення фаз, що знижує дифузійний опір, який перешкоджає взаємодії компонентів. Можливість застосування тих чи інших способів інтенсифікації визначається й економічною ефективністю, зокрема складністю апаратурного оформлення. Нові сучасні апарати забезпечують безперервний процес за всією технологічною схемою при комплексній переробці сировини. Сучасні заводи органічного синтезу являють собою поєднання різних технологічних цехів: не тільки таких, де добувають певний продукт, а й таких, що мають установки для вловлювання більшості побічних продуктів, які нещодавно були відходами.

§ 74. Народногоосподарське значення промисловості органічного синтезу

Сучасний промисловий органічний синтез розв'язує два найголовніших завдання:

а) синтез багатьох цільових продуктів — мийних засобів, пластмас, волокон, лаків, розчинників та ін., які стали незамінними завдяки їх цінним властивостям в різних галузях промисловості; інших продуктів (отрутохімікатів, гербіцидів, стимуляторів росту), необхідних для успішного розвитку сільського господарства; багатьох продуктів, що відіграють важливу роль у лікувальній справі населення і в побуті (лікарські речовини, фотохімічні матеріали, клеї, лаки та ін.);

б) великомасштабне виробництво (обчислюється десятками й сотнями тонн) напівпродуктів для інших галузей промисловості (наприклад, мономерів для добування високомолекулярних сполук).

Продукти органічного синтезу дають можливість замінити дефіцитні матеріали. Наприклад, пластмаси успішно використовують для заміни кольорових і чорних металів. Здійснюється випуск тканин і трикотажу із суміші синтетичних та штуч-

них волокон із природними — бавовною й вовною. Виробляють штучне хутро із синтетичного волокна, взуття із штучної шкіри. Крім того, в промисловості харчову сировину для виготовлення мила, оліфи, замазок та ін. замінюють нехарчовою, попутним нафтовим і природним газом та нафтопродуктами. Клей з казеїну, для добування якого витрачається молоко, замінюється синтетичними смолами. Мають бути замінені синтетичними матеріалами картопляний крохмаль і вироблюваний з нього декстрин, які ще й досі витрачаються у великих кількостях в текстильній промисловості для шліхтування ниток перед процесом ткання і при нанесенні візерунків на тканини. Сьогодні немає жодної з галузей народного господарства, яка в тих чи інших масштабах не використовувала б продукти органічного синтезу. Це видно із схеми, наведеної на малюнку 66.

Для промислового органічного синтезу характерний динамічний розвиток з постійним оновленням та розширенням асортименту продукції, що випускається: освоєння нових процесів і апаратів, широке впровадження досконалішої технології,

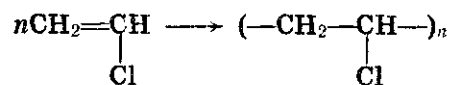


Мал. 66. Роль основного органічного синтезу в народному господарстві.

реакторів великої одиничної потужності, оснащення виробництва високоефективними засобами автоматизації й механізації. Найближчі завдання промислового органічного синтезу — зниження енергоспоживання виробництв, збільшення ефективності переробки сировини і зменшення кількості відходів з метою зниження шкідливого впливу на навколишнє середовище.

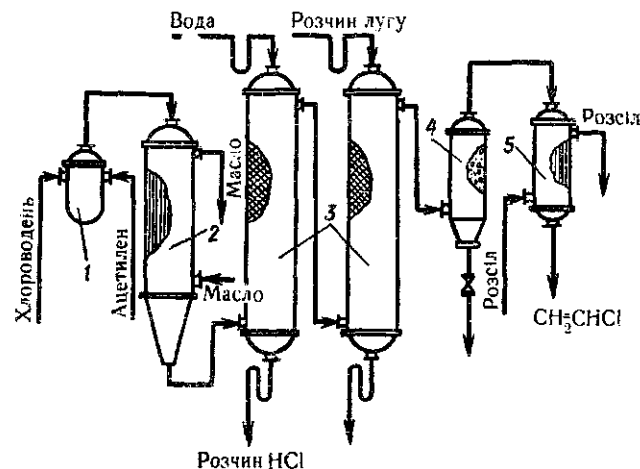
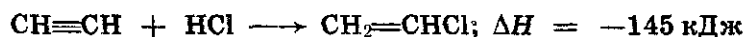
§ 75. Синтез вінілхлориду

Вінілхлорид (хлорвініл, хлористий вініл, хлоретен, монохлоретилен) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ являє собою безбарвний газ із ефірним запахом. Це найважливіша сировина для добування полімерів, необхідних у виробництві пластичних мас і синтетичних волокон. Зокрема, полімеризацією вінілхлориду добувають полівінілхлорид:



Полівінілхлорид широко застосовують для ізоляції проводів, виготовлення клейонки, плащів, штучної шкіри, труб тощо.

Вінілхлорид добувають різними способами, один з них — гідрохлорування ацетилену:



Мал. 67. Схема виробництва вінілхлориду:

1 — змішувач; 2 — контактний апарат; 3 — скрубери; 4 — апарат для сушіння; 5 — конденсатор.

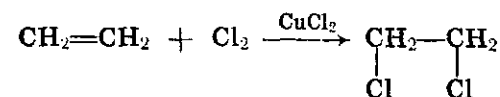
Процес здійснюють у газовій фазі при 170°C (мал. 67). Суміш хлороводню й ацетилену із змішувача 1 надходить у трубчастий контактний апарат 2, трубки якого заповнені катализатором. Теплота реакції відводиться холодною водою, яка циркулює в міжтрубному просторі реактора. Гази, що виходять із контактного апарата 2, подаються в скрубери 3 (апарати для промивання промислових газів, очищення їх від твердих і газоподібних домішок). Тут їх спочатку промивають водою для вибирання хлороводню, який не прореагував, а потім нейтралізують лугом. В апараті 4 гази висушують твердим лугом. Далі вони конденсуються в апараті 5 — конденсаторі, який охолоджується розсолем, після чого гази надходять на ректифікацію для відокремлення чистого вінілхлориду.

Переваги цього способу у тому, що використовуються дуже прості технологічна схема й обладнання, а ступінь перетворення вихідних продуктів (99 %) і вихід вінілхлориду (до 99 %) високі. Недоліки: низька продуктивність одного реактора (8—10 тис. тонн на рік) та висока вартість ацетилену.

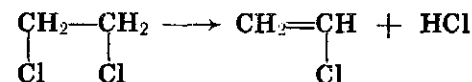
Найбільшого розповсюдження набув процес добування вінілхлориду з етилену за збалансованою за хлором схемою:



Етилен приблизно в рівних кількостях подають в реактори на хлорування:



Утворений в обох реакторах дихлоретан після очищення й сушіння об'єднують і піддають парогазовому дегідрохлоруванню в трубчастій печі при $400\text{--}550^\circ\text{C}$:

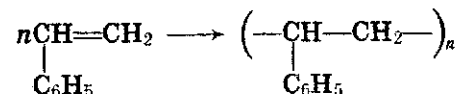


Реакційні гази дуже швидко охолоджують (загартовують) і розділяють.

Цей спосіб прогресивний завдяки великій продуктивності реакторів (120—250 тис. тонн на рік), високій автоматизації і низькій вартості етилену.

§ 76. Добування стиролу

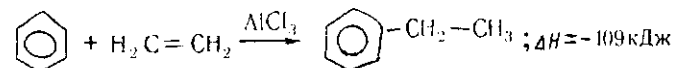
Стирол (вінілбензол, фенолетилен) $C_6H_5CH=CH_2$ являє собою безбарвну рідину із своєрідним запахом, яка подразнює слизові оболонки дихальних шляхів та очей. Він легко полімеризується з утворенням полістиролу:



Полістирол має високі діелектричні властивості, але малі міцність і теплостійкість. Завдяки дешевизні він широко застосовується в більшості галузей промисловості і в побуті (виробництво пінопластів, корпусів радіо- й телеапаратури та ін.). Через велику крихкість полістиролу у виробництві частіше використовують спільну полімеризацію стиролу з бутадієновим каучуком і добувають удароміцний полістирол.

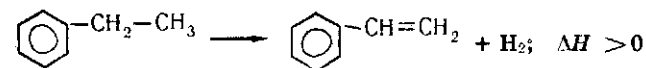
Крім того, стирол є цінним мономером у виробництві бутадієн-стирольних каучуків, термоеластопластів, йонообмінних смол, важливим компонентом поліефірних смол (реакційно-здатний розчинник).

Синтез стиролу — це двостадійний процес. Вихідна сировина у його виробництві — бензол та нафтохімічний етилен. На першій стадії добувають етилбензол (за реакцією Фріделя — Крафтса) взаємодією бензолу з етиленом при наявності каталізатора (безводний хлорид алюмінію):



Основна реакція ускладнюється перебігом побічних процесів, тому утворену реакційну суміш промивають розчином лугу й розділяють у двох ректифікаційних колонах: у першій відганяють бензол, що не прореагував, і спрямовують його знову в реактор, а в другій відокремлюють етилбензол (вихід до 90—95 %).

Друга стадія — дегідрування етилбензолу:



Одночасно з основною реакцією відбуваються побічні, які спричиняють утворення бензолу, толуолу, етилену, метану та ін. При дегідруванні реакційна суміш збільшується в об'ємі, тому на зміщення рівноваги вправо сприятливо позначиться зниження тиску. Як правило, зменшують тиск етилбензолу введенням в реактор надлишку перегрітої до 700—750 °С водяної пари, яка одночасно виконує й функцію теплоносія, бо реакція дегідрування етилбензолу — ендотермічна. Мольне співвідношення етилбензолу й пари становить 1:15. До відокремленого етилбензолу додають інгібітор (для запобігання полімеризації). Вихід стиролу становить 90 %.

§ 77. Добування метанолу

Метанол (метиловий спирт) CH_3OH являє собою безбарвну прозору рідину із слабким запахом, що нагадує запах етанолу. Змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Температура кипіння 64,5 °С. Сильна отрута (прийом всередину 30 мл — смертельний).

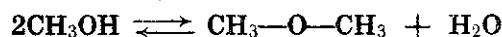
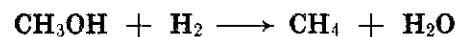
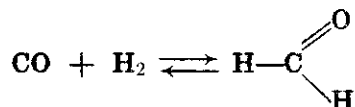
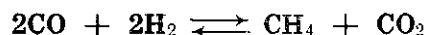
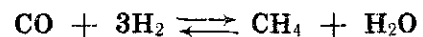
Раніше метиловий спирт добували тільки способом сухої перегонки деревини (деревний спирт). З розвитком хімічної промисловості, зокрема органічного синтезу, споживання метанолу збільшилося. Його використовують для синтезу формальдегіду, оцтової кислоти, ефірів, необхідних для виробництва пластмас і поліефірних волокон, як розчинник, добавку до моторного палива з метою підвищення його октанового числа, для виготовлення антидетонаційних сумішей, у виробництві лаків та барвників.

Тепер основну кількість метанолу добувають способом гідратування оксиду карбону (II):



У нашій країні цей спосіб почали реалізовувати з 1933 р. Вихідною сировиною є синтез-газ, що його добувають взаємодією метану з водяною парою (див. § 70). Поряд з основною реакцією може відбуватись багато побічних, що призводять до утворення

метану, формальдегіду, диметилового ефіру та інших побічних продуктів:



Щоб цього уникнути, вживають відповідних заходів.

Подумайте, яких саме, адже ви вже обізнані з подібними процесами. Зверніть увагу на фізико-хімічну характеристику реакції гідрування оксиду карбону (II): реакція оборотна, екзотермічна, гетерогенно-каталітична, відбувається із зменшенням об'єму реагуючої суміші. З такими реакціями ви вже знайомі (синтез аміаку, див. § 22). За аналогією з'ясуйте наукові основи синтезу метанолу, знаючи, що за фізико-хімічними умовами здійснення і технологічним оформленням він подібний до синтезу аміаку.

Синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), як і азотно-водневу суміш, добувають з метану конверсією його з водяною паром. В обох випадках вихідна суміш газів має бути ретельно очищеною, щоб запобігти отруєнню каталізатора. У зв'язку з тим що утворення метанолу, як і аміаку, здійснюється із зменшенням об'єму реакційної маси, то згідно з принципом Ле Шательє підвищення тиску в системі сприятиме зміщенню рівноваги в бік утворення спирту і пригніченню побічних реакцій. Через екзотермічність процесу підвищення температури зміщуватиме рівновагу ліворуч, і рівноважний ступінь перетворення синтез-газу на метанол зменшиться. Отже, процес бажано проводити при підвищеному тиску і зниженні температури. Разом з тим при низьких температурах, коли рівновага досить сильно зміщена управо, швидкість синтезу настільки мала, що проводити його недоцільно. І не існує таких каталізаторів, які могли б прискорити його за таких умов. Тому в промисловості процес проводять при високих температурах (300—400 °C) на цинк-хромовому каталізаторі. Для зміщення рівноваги у бік утворення спирту беруть надлишок водню проти стехіометричного (співвідношення $\text{CO} : \text{H}_2$ дорівнює 1 : 3) і застосовують тиск близько 25 МПа.

Використання високої температури, необхідної для забезпечення великої швидкості процесу, несприятливо позначається на стані рівноваги. Тому фактичний вихід спирту завжди ниж-

чий за рівноважний через недостатню активність і вибіркочу дію застосовуваних каталізаторів і становить 5—20 % за одnorазове проходження газової суміші через реактор. Ось чому технологічна схема синтезу метанолу повинна включати багаторазову циркуляцію вихідних речовин із безперервним відокремленням спирту.

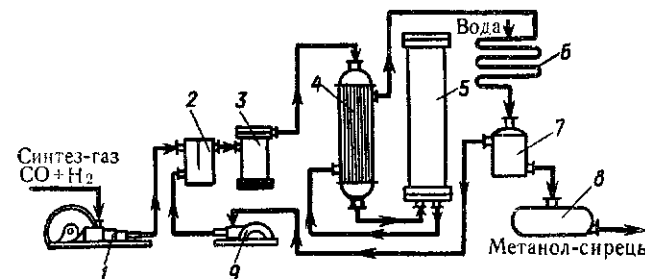
На малюнку 68 подано спрощену схему синтезу метанолу. Очищений від домішок синтез-газ надходить у компресор, де стискується до 25 МПа, і подається у змішувач 2. Тут він змішується з циркуляційним газом, який подається компресором 9. Із змішувача газ надходить у фільтр 3 для очищення від мастила, яке потрапляє в газову суміш від змащування компресора. Далі газ проходить трубчастий теплообмінник, де відхідними контактними газами нагрівається до 220 °C, і потім спрямовується в колону синтезу 5.

Колона синтезу метанолу — циліндричний реактор заввишки 12—18 м, внутрішній діаметр 0,8—1,2 м, товщина стінки 0,04—0,1 м. Ураховуючи те, що оксид карбону (II) реагує з вуглецевою сталлю з утворенням пентакарбонілу феруму $\text{Fe}(\text{CO})_5$, який посилює побічні реакції, стінки колони і деякі деталі футерують червоною міддю або виробляють з високолегованої сталі.

У промисловості застосовують колони двох типів: а) такі, що поєднують в одному корпусі каталізаторну коробку, електропідігрівач і теплообмінник; б) поличні, в яких каталізатор розміщений на кількох полицях, і газ послідовно проходить один шар за другим.

Порівняйте з будовою колон синтезу аміаку (див. § 23, мал. 17).

Синтез метанолу — процес екзотермічний. Тому нагрітий (за рахунок теплоти реакції) газ, що виходить з колони синтезу 5,



Мал. 68. Схема синтезу метанолу:

1, 9 — компресори; 2 — змішувач; 3 — фільтр; 4 — теплообмінник; 5 — колона синтезу; 6 — холодильник-конденсатор; 7 — сепаратор; 8 — збірник.

проходить міжтрубний простір теплообмінника 4, де він охолоджується, віддаючи теплоту свіжому газу, який надходить на синтез. Це дає змогу забезпечити автотермічність процесу, тобто створення потрібної для проведення процесу температури за рахунок теплоти самої реакції. З теплообмінника газ надходить у водяний холодильник-конденсатор 6, звідти — у сепаратор 7 для відокремлення сконденсованого спирту. А газова суміш, що залишилась, повертається в технологічний цикл циркуляційним компресором 9 для повторного перетворення. Із сепаратора метанол надходить у збірник спирту-сирцю, звідти подається на ректифікацію. Утворюється спирт-ректифікат із масовою часткою чистого метанолу близько 99,7 %. На виробництво 1 т метанолу витрачають 700 м³ СО і понад 2000 м³ Н₂, тобто вихід становить до 87 % від теоретичного.

Останнім часом виробництво метанолу здійснюють на низькотемпературних мідних каталізаторах при 220—230 °С й 5—10 МПа у високоефективних агрегатах великої одиничної потужності. Вихід метанолу за один прохід реагуючих газів через реактор становить до 40 %, загальний вихід — 95 %.

В усіх випадках виробництво метанолу із синтез-газу дуже небезпечно. Основна небезпека зумовлена: 1) високою температурою процесу і можливістю значного її підвищення в колоні синтезу через високу екзотермічність основної реакції; 2) високим тиском водню, що пов'язано з можливістю його витоків і самозапалення або вибуху на повітрі.

§ 78. Добування етанолу

Етанол (етиловий спирт, винний спирт) С₂Н₅ОН — безбарвна легкорухлива рідина з пекучим смаком і характерним запахом, температура кипіння 78,4 °С. Виявляє наркотичну дію.

Етанол — найважливіший з органічних продуктів, тому виробляється у великих кількостях. Його використовують для добування бутадієну, з якого виробляють синтетичний каучук, у виробництві хлороформу, діетилового етеру, ацетальдегіду, етилацетату, оцтової кислоти, синтетичного волокна, вибухових речовин, парфумів, а також як розчинник лакофарбових матеріалів, як моторне паливо, для виготовлення лікєро-горілчанних виробів.

Етиловий спирт відомий давно. Колись його відганяли з вина, де він утворювався в результаті бродіння цукристих речовин (звідси назва «винний спирт»). Це найдавніший спосіб його добування. Пізніше процес бродіння почали використовувати

й у промисловості — збродуванням цукристих речовин (мальтози з крохмалю картоплі або злаків) за допомогою мікроорганізмів. Такий біохімічний спосіб добування етанолу потребує багато харчової сировини.

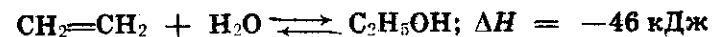
Тепер дуже розвинуте виробництво етанолу гідролізом рослинних матеріалів, наприклад деревини. Деревину (целюлозу), як і крохмаль, перетворюють спочатку на цукор (глюкозу). Сумарно гідроліз крохмалю можна виразити таким рівнянням:



Потім із глюкози бродінням добувають етиловий спирт (гідролізний). Сумарно хімізм спиртового бродіння, яке відбувається під впливом ферментів дріжджів, можна виразити рівнянням:



Найдосконалішим способом добування етанолу є синтетичний. Він полягає в каталітичній гідратації етилену водяною парою:

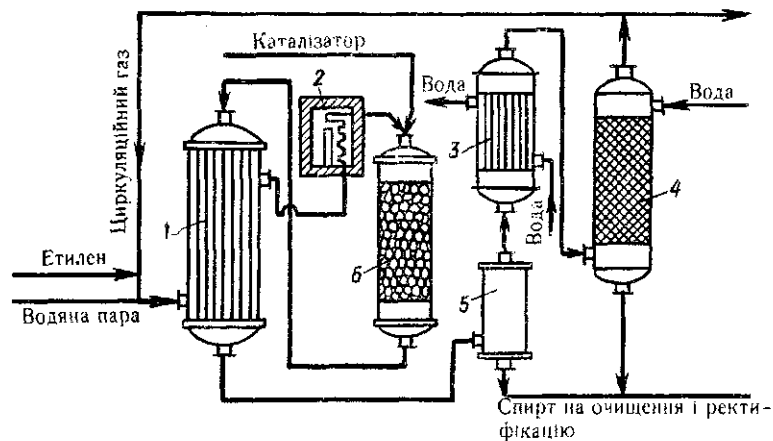


Ця реакція оборотна, екзотермічна, гетерогенно-каталітична, відбувається із зменшенням об'єму реагуючої суміші. Отже, за принципом Ле Шательє, рівновагу можна змістити в бік утворення спирту при зниженні температури і підвищенні тиску. Але застосовувати тиск більше 8 МПа економічно не вигідно. До того ж використання низьких температур значно знижує швидкість реакції. Тому доцільно застосовувати циркуляцію непрореагованих компонентів.

Пригадайте оптимальні умови синтезу аміаку й метанолу.

Промисловий синтез етанолу складається з кількох стадій: 1) виготовлення і нагрівання вихідної парогазової суміші (С₂Н₄ + Н₂О); 2) гідратація етилену; 3) нейтралізація продуктів реакції; 4) очищення циркуляційного газу; 5) ректифікація спирту.

На малюнку 69 подано спрощену схему добування етанолу гідратацією етилену. Стиснутий компресором до 7—8 МПа, етилен змішується з водяною парою і циркуляційним газом. Утворена суміш газів надходить у теплообмінник 1 для попереднього нагрівання до 200 °С теплотою реакційних газів, які виходять з контактного апарата гідрататора 6. З теплообмінника



Мал. 69. Схема добування етанолу гідратацією етилену:
1 — теплообмінник; 2 — піч; 3 — холодильник; 4 — скруббер; 5 — збірник спирту; 6 — гідрататор.

виходить парогасова суміш і для дальшого підігрівання до 280—290 °С подається в трубчасту піч 2. Звідти вона надходить у верхню частину контактного апарата-гідрататора 6.

Гідрататор — це циліндрична порожниста сталевна колона заввишки 10 м і діаметром 1,5 м. Щоб уникнути корозії, зсередини колона футерована червоною міддю. До висоти 8,5 м вона заповнена твердим каталізатором (фосфатна кислота, осаджена на твердому носії). На ньому відбувається гідратація етилену водяною парою. Час контактування — 19—20 с. Утворена внаслідок реакції суміш продуктів відводиться з нижньої частини контактного апарата і подається в теплообмінник 1, щоб віддати теплоту реакції на нагрівання вихідної суміші (забезпечується автотермічність процесу). В результаті частково утворюється конденсат, який відокремлюється в збірнику 5 (збирається водний розчин спирту). А парогасова суміш, що не сконденсувалася, проходить додаткове охолодження в холодильнику 3 і промивається водою в скруббері 4 від пари етанолу. З нижньої частини промивної башти-скрубера витікає спирт-сирець. Він змішується з таким самим спиртом-сирцем із збірника 5 і подається на ректифікацію. А з верхньої частини скрубера 4 відводяться промиті й нейтралізовані (на схемі не показано) гази, які додатково стискаються компресором, змішуються із свіжим етиленом та водяною парою і знову повертаються у виробництво.

Спосіб добування етанолу прямою гідратацією етилену прогресивніший за інші. Він дає можливість створювати установки

великої одиничної потужності. Але є в нього й істотні недоліки: а) доводиться часто міняти каталізатор, бо він ефективно працює лише протягом 500 год, після чого його активність знижується через виведення фосфатної кислоти циркулюючими газами; б) потрібно використовувати етилен високої концентрації. Вдосконалення цього способу полягає у винайденні активніших і стійкіших каталізаторів та способів здійснення процесу в рідинній фазі.

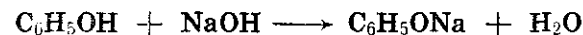
§ 79. Добування фенолу

Фенол (гідроксибензол, карболова кислота) C_6H_5OH являє собою безбарвні кристали з характерним запахом, які рожевють при зберіганні, добре розчинні в більшості органічних розчинників, але обмежено розчинні у воді.

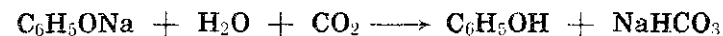
Фенол — отруйна речовина: його пил, розчини і пара подразнюють слизові оболонки дихальних шляхів і очей, при попаданні на шкіру викликає опіки. Він має дезинфікуючі й антисептичні властивості (вбиває мікроорганізми).

Його застосовують у виробництві феноло-формальдегідних смол, капролактаму, барвників, лікарських речовин, як дезинфікуючий засіб. Естери фенолу використовують як присадки до палива і мастил.

Фенол вперше виділив Ф. Рунге у 1834 р. з кам'яновугільної смоли і назвав його карболовою кислотою (оскільки ця речовина взаємодіє з лугом). Цим методом його добувають і в наш час, а саме: середнє масло, яке утворюється при перегонці кам'яновугільної смоли, обробляють розчином лугу, внаслідок чого феноли переходять у розчинні у воді феноляти, які легко відокремлюються від ароматичних вуглеводнів та інших речовин, що містяться в середньому маслі і залишаються без змін.



Добутий водний розчин феноляту обробляють вуглекислим газом або розведеною мінеральною кислотою, які розкладають феноляти з утворенням фенолів:



Утворені вільні феноли (погано розчинні у воді) відщеплюють один від одного фракційною перегонкою і очищають.

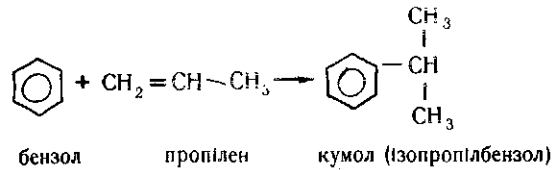
Нині таким способом добувають близько 5 % фенолу від загального його виробництва. Оскільки потреба у фенолах не

§ 80. Добування формальдегіду

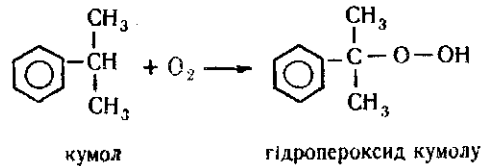
може бути задоволена лише за рахунок добування їх з кам'яно-вугільної смоли, феноли найчастіше добувають синтетично.

Найважливіше значення має кумольний спосіб. Процес складається з трьох стадій:

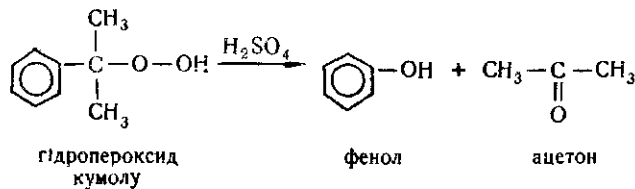
1) добування кумолу (ізопропілбензолу) при взаємодії бензолу з пропіленом:



2) окиснення кумолу киснем повітря до гідропероксиду кумолу (при наявності основних каталізаторів — солей Fe, Cu, Mn в розчині соди):



3) розкладання гідропероксиду кумолу на фенол й ацетон (при наявності розведеного розчину сульфатної кислоти і під тиском):



Цей спосіб економічно дуже вигідний, бо одночасно з фенолом утворюється інший важливий продукт — ацетон (диметилкетон), який застосовують як розчинник у виробництві лаків, хімічних волокон, як сировину для синтезу етерів та багатьох інших органічних речовин. Ось чому цей спосіб нині дуже поширений.

Формальдегід (мурашиний альдегід, метаналь) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

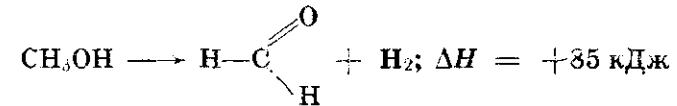
безбарвний газ із різким задушливим запахом, дуже отруйний. Легко полімеризується. Для зручності зберігання й транспортування випускається у вигляді водних розчинів (формаліну) і твердих кристалічних продуктів (параформу, або параформальдегіду).

Формальдегід застосовують для добування феноло-формальдегідних та інших пластмас, поліформальдегіду, ізопренових каучуків, вибухових речовин, лікарських засобів, а також як дубильну речовину (згортає білок), антисептик і дезодорант.

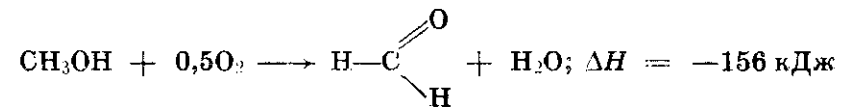
Формалін — водний розчин, масова частка формальдегіду в якому становить до 40 %, й до 15 % містить метилового спирту (інгібітор полімеризації формальдегіду). Використовують як дезинфікуючий і дезодоруючий засіб, джерело формальдегіду, а також для вичинки шкіри і в анатомічній практиці.

У промисловості формальдегід добувають з метанолу каталітичним окисненням повітря. Як каталізатор застосовують срібло. При цьому відбуваються такі реакції:

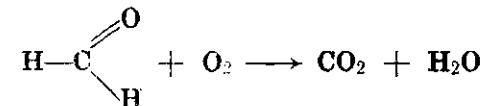
а) ендотермічне дегідрування спирту:

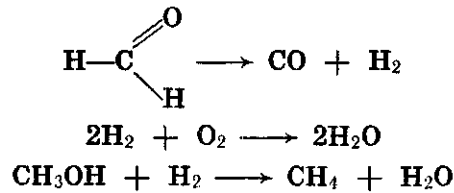


б) екзотермічне окиснення спирту:



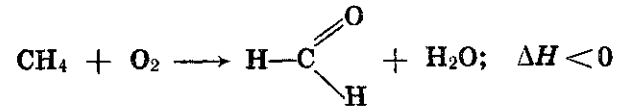
Крім того, відбуваються й побічні процеси, в результаті яких утворюються оксиди карбону, вода, метан:



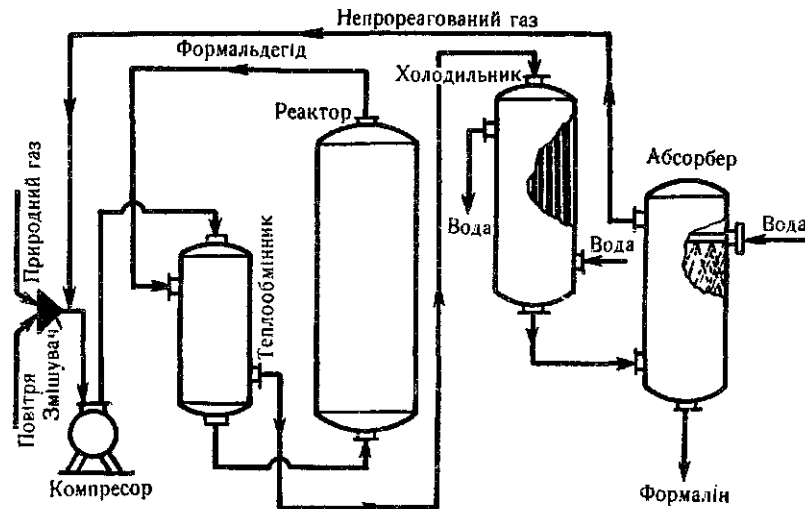


Якщо врахувати, що сам метанол є цінною сировиною для промисловості органічного синтезу, то стає зрозумілою необхідність пошуку нових способів виробництва формальдегіду.

На малюнку 70 подано схему добування формальдегіду з природного газу. Спосіб розроблено ще на початку 60-х років. Він ґрунтується на використанні дешевої й недефіцитної сировини — метану з природного газу. Його суть полягає у неповному окисненні метану киснем повітря при температурі 600—700 °С в присутності оксидів нітрогену, які є каталізатором:



Суміш природного газу й повітря нагрівається у теплообміннику, надходить у реактор, змішується з незначною кількістю



Мал. 70. Схема добування формальдегіду з природного газу.

оксидів нітрогену (близько 0,1 %) і витримується при цій температурі протягом короткого часу. Після попереднього охолодження в теплообміннику і холодильнику виділяється формальдегід, який разом із залишковими газами надходить в абсорбер (їх два-три в системі). Газоподібний формальдегід вбирається водою за принципом протитечії, утворюючи при цьому формалін, а залишкові газу (метан і кисень, що не прореагували) повертаються знову на виробництво (принцип циркуляції). Вихід продукту становить 9 % від вихідного газу.

Формалін, добутий цим способом, у два рази дешевший, ніж формалін із метилового спирту. Якщо природний газ містить пропан, масова частка якого становить від 5 до 20 %, то вихід формальдегіду при окисненні такого газу вдвічі більший, ніж при окисненні чистого метану.

Застосування цього способу відкриває додаткові можливості для здійснення промислових синтезів багатьох багатотоннажних хімічних продуктів на базі доступної сировини — природних і попутних газів — при одночасному зниженні їх собівартості й вивільненні великих кількостей використовуваної ще й досі харчової та більш дефіцитної промислової сировини.

§ 81. Добування ацетальдегіду

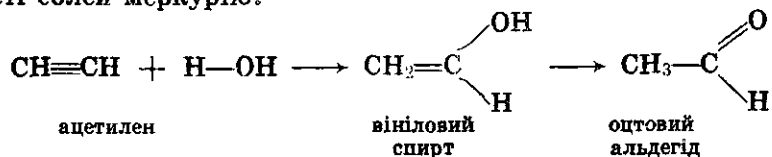
Ацетальдегід (оцтовий альдегід, етаналь) $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ — без-

барвна рідина із задушливим запахом. Подразнює слизові оболонки, викликає пневмонію й набряк легенів. Добре розчиняється у воді, змішуючись з нею у будь-яких відношеннях. Суміші пари ацетальдегіду з повітрям і киснем — вибухонебезпечні.

Ацетальдегід застосовують у виробництві ацетатів целюлози, оцтової кислоти та багатьох інших органічних сполук, для добування твердого пального («сухого спирту»¹) і як відновник при виготовленні дзеркал тощо.

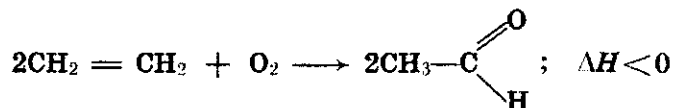
¹ Сухий спирт (метальдегід) — це полімер, точніше, тетрамер ацетальдегіду $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$.

У промисловості ацетальдегід добувають за реакцією М. Г. Кучерова (1881 р.) — гідратацією ацетилену в присутності солей ртутію:



Цей спосіб має серйозні недоліки: а) значна токсичність сполук Меркурію; б) велике витрачання ртуті, яка дорого коштує (при виробництві 1 т ацетальдегіду безповоротно втрачається близько 1 кг ртуті). Це зумовило розробку нових безртутних способів добування ацетальдегіду.

Останнім часом в промисловості застосовується спосіб добування ацетальдегіду каталітичним окисненням етилену. Рівняння реакції у спрощеному вигляді можна записати так:

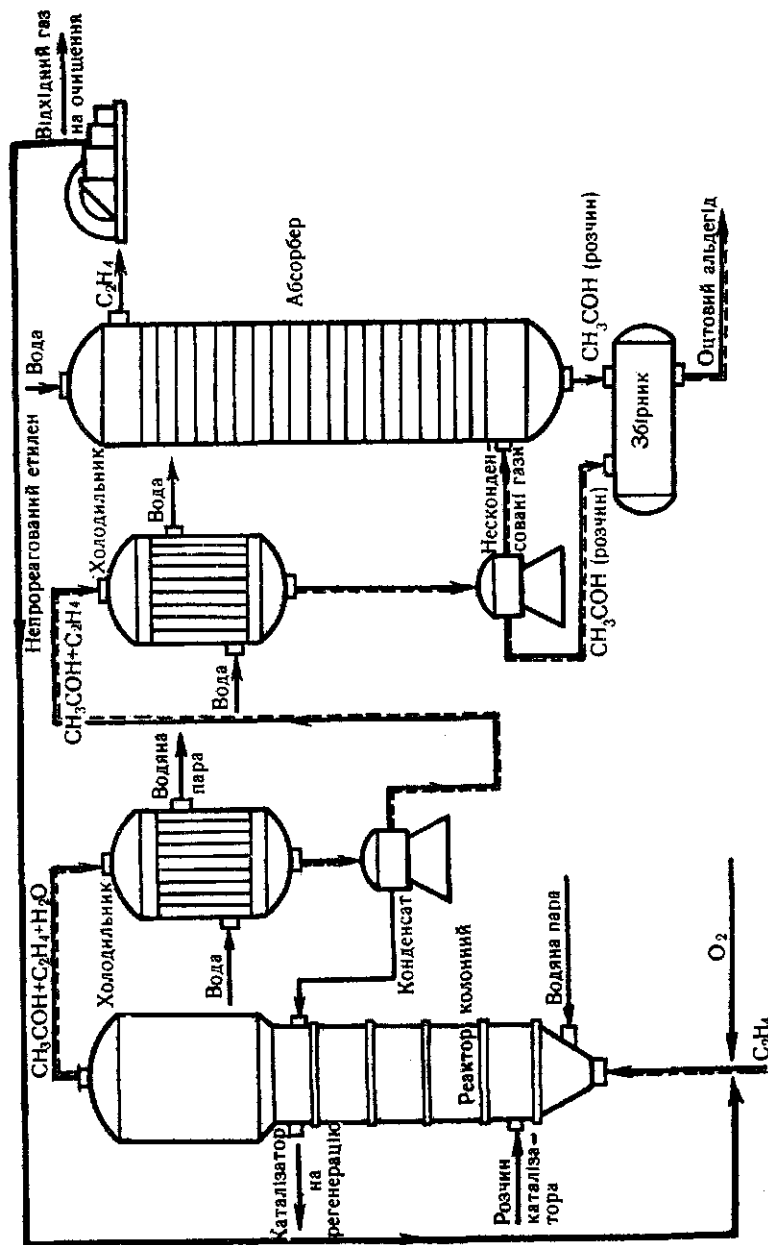


Цей спосіб вважається найперспективнішим, оскільки етилен став доступнішою і дешевшою сировиною, ніж ацетилен (чому?).

На малюнку 71 подано схему добування оцтового альдегіду окисненням етилену.

Колонний реактор заповнюється контактною рідиною — водним розчином каталізатора хлориду паладію (II) PdCl_2 й окисника для регенерації каталізатора. Окисником є CuCl_2 . Контактна рідина має температуру 100°C і подається в реактор під тиском 1 МПа. У нижню частину колонного реактора безперервно надходять етилен і кисень. Гази пробулькують крізь контактну рідину, якою заповнена вся звужена частина апарата. Температура в реакторі підтримується за допомогою перегрітої водяної пари, яка також подається у нижню його частину.

Масова частка етилену, який встигає окиснитися, становить від 30 до 50 %. При цьому виділяється теплота. Розчин закипає, і з верхньої частини реактора виходить суміш водяної пари з етиленом і альдегідом. Вона потрапляє в холодильник. Водяна пара конденсується, конденсат повертається у верхню частину реактора, а розчин альдегіду в суміші з газами, що не сконденсувалися, проходить другий холодильник. За допомогою газовіддільника суміш розділяється: водний розчин ацетальдегіду надходить у збірник, а несконденсовані гази — у тарілчастий



Мал. 71. Схема добування ацетальдегіду окисненням етилену.

абсорбер, зрошуваний водою, в якій розчиняється ацетальдегід. Його водний розчин також витікає у збірник. З верхньої частини абсорбера виходить етилен, що не прореагував. За допомогою циркуляційного компресора він повертається у виробництво. Частину відхідного газу після очищення викидають в атмосферу. Контактну рідину, що виходить з реактора, регенерують і повертають у виробництво. Добутий ацетальдегід надходить на дистиляцію й ректифікацію.

§ 82. Добування оцтової кислоти

Оцтова кислота (етанова кислота) CH_3COOH — безбарвна рідина з різким запахом і кислим смаком. Виявляє сильну подразнювальну дію.

Безводна оцтова кислота («льодяна») застигає у вигляді безбарвних кристалів при температурі $16,75^\circ\text{C}$. Добре розчиняється у воді, спирті, етері, бензолі, змішуючись з ними у будь-яких співвідношеннях.

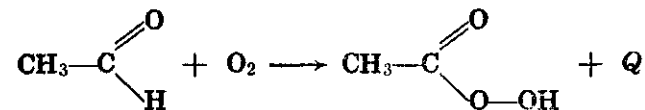
Оцтова кислота — одна з найважливіших органічних кислот. Її значення в розвитку багатьох галузей народного господарства дуже велике. Оцтову кислоту використовують у виробництві ацетилцелюлози, ацетатного шовку, розчинників, пластмас, лаків, оцтового ангідриду, ацетону, каучуків, лікарських препаратів (аспірину, фенацетину), барвників, інсектицидів, запашних речовин, у текстильній промисловості при фарбуванні тканин, харчовій і кондитерській промисловості для консервування й виготовлення есенцій, як коагулянт латексів, як розчинник лаків та ін.

Оцтова кислота відома з давніх-давен. Її добували у невеликих кількостях у вигляді розведеного водного розчину (оцту) бродінням спиртових рідин (вина, пива та ін.) у присутності особливих бактерій, які спричиняють оцтовокисле бродіння. З давніх часів оцтову кислоту виробляли у значних кількостях за допомогою сухої перегонки деревини.

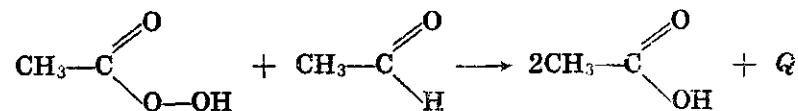
Такі способи виробництва не могли задовольнити зростаючу потребу в оцтовій кислоті. Розвиток виробництва ацетатного шовку і лаків, багатьох виробництв тонкого органічного синтезу викликав необхідність пошуків нових способів її виробництва. На початку ХХ ст. починають виробляти синтетичну оцтову кислоту.

Тепер поширеним способом добування оцтової кислоти є окиснення оцтового альдегіду. Процес відбувається за допомогою кисню у дві стадії:

1) спочатку ацетальдегід окиснюється з утворенням нестійкого проміжного продукту — наоцтової кислоти:



2) наоцтова кислота як сильний окисник реагує з ацетальдегідом, окиснюючи його в оцтову кислоту, а сама відновлюється до кислоти:

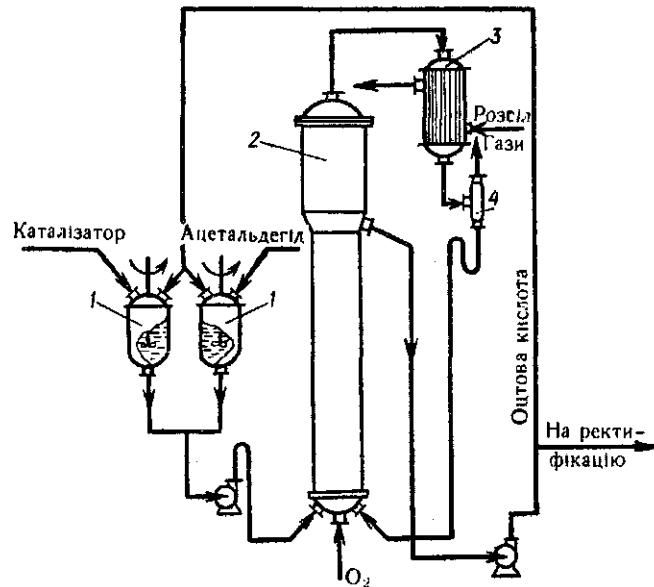


Обидві реакції відбуваються з виділенням теплоти, а підвищення температури небажане, бо ацетальдегід — летка сполука і при підвищенні температури активізуються побічні реакції, тому вихід оцтової кислоти знижується. Важливо також запобігати нагромадженню наоцтової кислоти, яка має властивість розкладатися з вибухом на атомарний кисень і оцтову кислоту, що дуже небезпечно для виробництва. Щоб цього уникнути, процес проводять у такий спосіб, щоб наоцтова кислота якомога швидше перетворювалася на оцтову. З цією метою використовують не чистий ацетальдегід, а його розведений розчин в оцтовій кислоті і каталізатор — розчин ацетату мангану $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ в оцтовій кислоті.

Процес окиснення здійснюють у рідинній фазі при температурі $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Спрощену схему добування оцтової кислоти подано на малюнку 72.

Основним апаратом є окиснювальна колона 2. У нижню частину надходять розчини ацетальдегіду і каталізатора. Ці розчини виготовляють у змішувачах 1. За принципом прямогоку разом з окиснюваною рідиною в нижню частину колони вводять повітря або кисень. Для відведення теплоти екзотермічної реакції окиснення і підтримання потрібної температури в колоні встановлені охолоджуючі водяні змішувачі, по яких проходить вода (на схемі не показані). Ретельне регулювання температури дуже важливе, бо зменшення її нижче 60°C призводить до нагромадження наоцтової кислоти, а підвищення понад 70°C — до посилення побічних реакцій.

Газ, що виходить з окиснювальної колони 2, містить пару оцтової кислоти і ацетальдегіду. Вони конденсуються в конденсаторі 3, який охолоджується розсолем. Конденсат після сепаратора 4 повертається в колону 2, а гази



Мал. 72. Схема виробництва оцтової кислоти:

1 — змішувач; 2 — окиснювальна колона; 3 — конденсатор; 4 — сепаратор.

виводяться в атмосферу. Утворену оцтову кислоту, що виходить з колони, розділяють на два потоки: менший з них іде на виготовлення розчинів ацетальдегіду і каталізатора, а більший подається на ректифікацію, щоб очистити кислоту від домішок і підвищити її концентрацію. Ректифікацію повторюють двічі і добувають розчин, в якому масова частка CH_3COOH становить до 98,5 %.

Тепер перспективним вважається виробництво оцтової кислоти способом каталітичного окиснення бутану:



Спосіб цінний тим, що використовується доступна сировина бутан, яка входить до складу попутних і нафтозаводських газів. Можна використовувати дешевшу сировину — легкий бензин прямої перегонки нафти. Але при проведенні цієї реакції у виробничих умовах виникають великі труднощі. Вони спричиняються тим, що одночасно з оцтовою кислотою утворюється багато інших речовин (мурашина кислота, метанол, етанол, ефіри оцтової кислоти, а також CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 та ін.), і кислоту як цільовий продукт важко виділити з утвореної суміші. Роз-

в'язують цю проблему так само, як і в попередніх випадках, з якими ви вже знайомі: за допомогою підбору селективних (вибіркової дії) каталізаторів, певного співвідношення температури, тиску і часу реакції. Як каталізатор використовують солі жирних кислот, де метали виявляють змінну валентність (манган, кобальт та ін.).

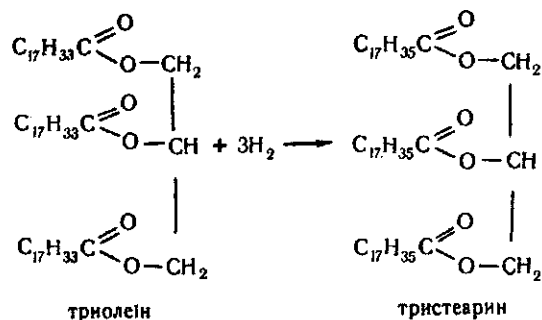
Окиснення здійснюють при температурі 150—160 °С, тиску 5 МПа і великому надлишку бутану. У зв'язку з тим що ступінь перетворення бутану за один прохід невеликий, застосовують його циркуляцію. За таких умов масова частка виходу оцтової кислоти становить 80 %. Собівартість кислоти, добутої з бутану, на 30 % нижча, ніж добутої з ацетальдегіду. Проте синтез оцтової кислоти з ацетальдегіду зберігає своє значення (чому?).

§ 83. Виробництво мила

Мила — це солі вищих карбонових кислот. У виробництві й побуті милами називають суміші водорозчинних (як правило, натрієвих) солей стеаринової, пальмітинової, олеїнової та деяких інших кислот, які містять добавки, що виявляють мийну дію. До мила часто відносять солі, добуті з жирозамінників — синтетичних жирних і нафтоєвих кислот, каніфолі тощо.

Мила бувають тверді, м'які й рідкі. Їх застосовують у побуті як мийний засіб і в багатьох галузях промисловості, особливо у текстильній як змочувачі, емульгатори, стабілізатори колоїдно-дисперсних систем, у машинобудуванні як компонент мастильно-охолоджуючих рідин під час обробки металів різанням і тиском, у нафтовій промисловості як знижувач твердості під час буріння, як флотореагенти при флотаційному збагаченні руд багатьох корисних копалин, для виготовлення піноматеріалів та на багатьох інших виробництвах. До мила належать також нерозчинні у воді солі вищих карбонових кислот та лужноземельних або перехідних металів (Ca, Al, Co, Pb, Zn та ін.). Такі мила називають «металічними». Вони використовуються як загусники пластичних мастил і сикативи, тобто речовини, що прискорюють процес висихання олій з утворенням твердої плівки. Отже, народному господарству потрібно багато мила, а добувають його з твердих жирів, які є цінними продуктами харчування.

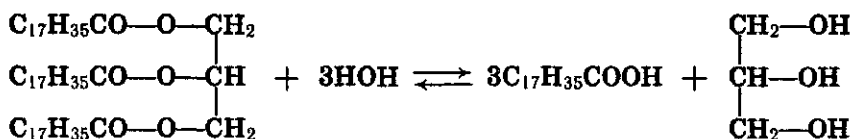
Щоб уникнути витрачання поживних жирів на технічні потреби, значно дешевші рослинні жири (соняшникова, кукурудзяна, конопляна, лляна, ріпакова та інші олії) перетворюють гідруванням на тверді жири:



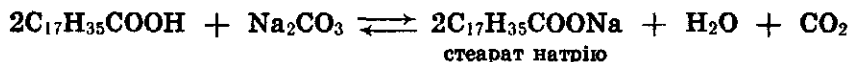
Крізь нагріту суміш олії з тонко подрібненим каталізатором (Ni, Cu) під тиском пропускають водець. Він приєднується за місцем подвійних зв'язків у вуглеводневих радикалах. Гідрювання здійснюють безперервним методом. Проходячи систему автоклавів¹, жир дедалі більше гідрується, внаслідок чого перетворюється на масу, яка за своєю консистенцією схожа на сало, через що гідровану олію називають саломасом. Щоб звільнити саломас від каталізатора, його фільтрують, після чого він використовується як сировина для виготовлення мила.

Метод гідрогенізації жирів розробив професор С. О. Фокін ще у 1903 р. і створив першу в Росії промислову установку. У 1909 р. у Нижньому Новгороді став до ладу перший у світі гідрогенізаційний завод.

Технологічний процес виготовлення мила включає варіння і надання йому товарного вигляду. Спочатку у величезні залізні котли завантажують саломас і соду Na_2CO_3 . Суміш нагрівають, добавляють жирозамінники (відходи нафтопереробки — асидол, милонафт, а також каніфоль) і обробляють суміш каустиком (їдким натром). Саломас гідролізується:



Утворені кислоти взаємодіють із содою (або їдким натром):



¹ Автоклав — герметичний апарат для проведення різних процесів при нагріванні і під тиском, більшим за атмосферний.

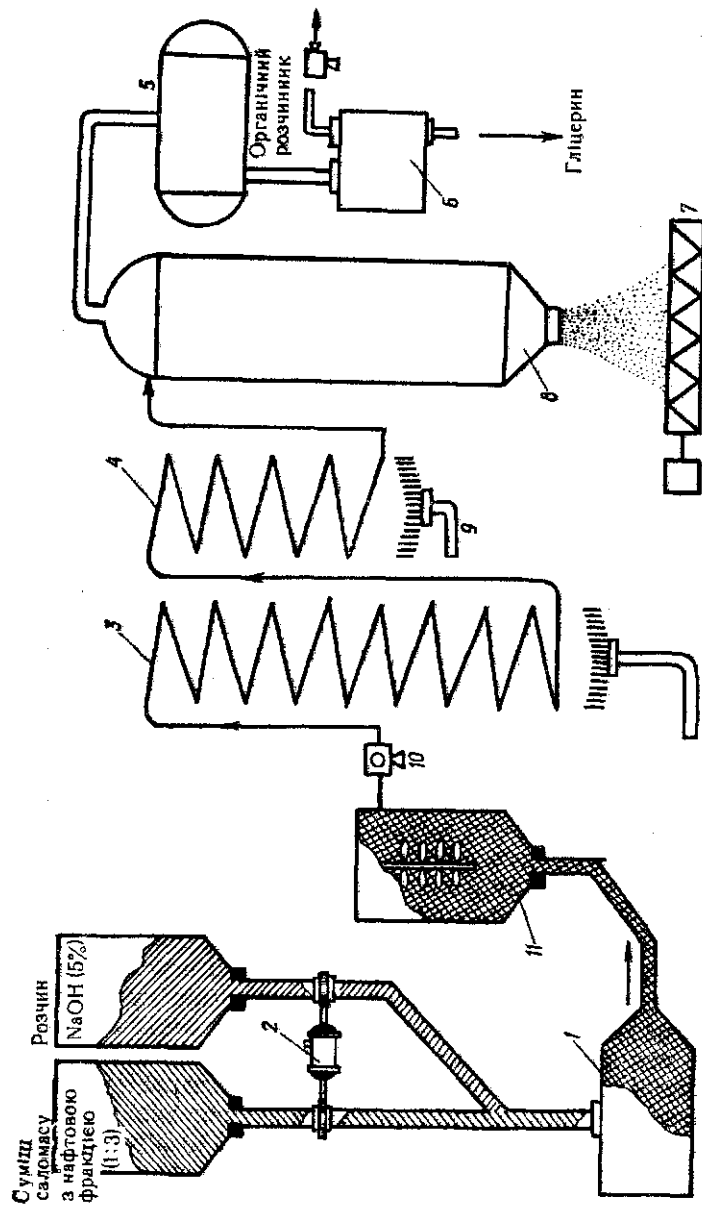
Процес миловаріння триває протягом двох діб. Суміш варять доти, поки не утвориться клейка прозора маса (клейове мило). Це колоїдний розчин мила у воді, масова частка якої становить до 90 %.

Щоб виділити мило з розчину, проводять висолювання — засипають у варильні котли кухонну сіль. Під її впливом (NaCl — електроліт) відбувається коагуляція колоїду, і мило спливає на поверхню у вигляді щільного шару — ядра. Ядрове мило для подальшої обробки витримують дві години у холодильній машині, де маса застигає у вигляді плит. Далі готове мило виймають з форми і ріжуть на спеціальному верстаті. Утворені шматки мила подають транспортером до штампувального апарата і потім — у пакувальне відділення.

Миловарне виробництво, що здійснюється за таким способом, має ряд недоліків. Передусім це періодичність процесу, внаслідок чого миловарні заводи мають громіздке обладнання і займають величезні виробничі площі. Періодичність роботи миловарних котлів, необхідність упарювання гліцеринових вод, що при цьому утворюються, потребують великих витрат палива і робочої сили.

Усі ці недоліки змусили вчених шукати нові способи виробництва мила. Останнім часом досягнуто значних успіхів, зазначені недоліки вдалося подолати. Розроблено і впроваджено у виробництво спосіб безперервного добування мила, за яким омилення жирів відбувається у вуглеводневому середовищі при підвищеному тиску (мал. 73).

Фракцію нафти, що кипить при температурі 230—260 °С, перемішують із саломасом у співвідношенні 3:1. Для омилення застосовують водний розчин каустику, масова частка NaOH в якому 5 %. Він надходить з бака і дозувальним насосом (так само, як і суміш саломасу з вуглеводнями) по трубопроводу в потрібному співвідношенні подається в гомогенізатор, де утворюється тонка емульсія, яка складається з мікроскопічних частинок лугу в розчині жиру, що омиляється. З гомогенізатора емульсія надходить у змішувач, де за допомогою пропелерної мішалки утворюється однорідна маса. Вона подається у змішувач. Тут при температурі близько 250 °С і тиску 0,7 МПа відбувається омилення жиру в рідинній фазі. У міру перебігу реакції омилення (близько 7 хв) рідинна емульсія змінює свої властивості і перетворюється на гелеподібну (драглисту) однорідну масу, яка надходить у трубчастий підігрівач. За допомогою пальника вона нагрівається тут до температури 250 °С і через форсунку подається у випарний апарат, де при високій температурі й вакуумі (остаточний тиск 0,0035—0,007 МПа) гліцерин і розчинник швидко випаровуються. Пара потрапляє у конденсатор,



Мал. 73. Схема виробництва мила безперервним способом:

1 — гомогенізатор; 2 — дозувальний насос; 3 — змішувач; 4 — трубчастий підігрівач; 5 — конденсатор;
6 — сепаратор; 7 — шнек; 8 — вакуум-випарник; 9 — палильник; 10 — насос; 11 — змішувач.

при цьому гліцерин і органічний розчинник перетворюються на рідину. У сепараторі ця рідина розділяється на два шари. У вакуум-випарнику тверде безводне мило осаджується у вигляді порошку, який шнеком видаляється з апарата.

До 1917 р. в Україні було мало миловарних підприємств заводського типу. Техніка виробництва мила була дуже низькою. Згодом миловарна техніка вдосконалювалась, старі миловарні підприємства реконструювалися, обладнувалися новою технікою, і виробництво мила зростало. Поступово ставали до ладу й нові заводи в Києві, Харкові, Вінниці, Одесі, Слов'янську та інших містах України. Але після 1965 р. виробництво мила в країні дещо знизилося і продовжує знижуватися. Це пояснюється зростанням виробництва пральних порошків та інших мийних засобів.

§ 84. Біохімічні виробництва

Поняття про біотехнологію. Біохімічними називають такі виробництва, в основу яких покладені біохімічні процеси, що відбуваються під впливом мікроорганізмів та органічних каталізаторів (ферментів).

Людство з давніх часів у своїй господарській діяльності використовує деякі біохімічні процеси, зокрема при вичинці шкіри і хутра, випіканні хліба, сироварінні й добуванні кислородної продукції, у виробництві вина, оцту та багатьох інших продуктів, пов'язаних із переробкою природних матеріалів. Пізніше інтуїтивні здогадки та емпіричний досвід, на яких базувалися стародавні біохімічні процеси, було обґрунтовано науково. Фундаментальні наукові досягнення мікробіології, генетики й хімічної технології лягли в основу нової галузі народного господарства — мікробіологічної промисловості.

Мікробіологічна промисловість виробляє за допомогою мікроорганізмів цінні продукти: кормові білки, ферменти, антибіотики, амінокислоти, вітаміни, бактеріальні добрива, засоби захисту рослин тощо, і все це з нехарчової сировини — деяких фракцій вуглеводнів нафти, природного газу, відходів целюлозно-паперової промисловості, гідролізатів деревини, соломи, відходів промислової переробки цукрових буряків, кукурудзи та ін. З середини 70-х років ХХ ст. методи, які використовує мікробіологічна промисловість, почали називатись біотехнологією.

Отже, біотехнологія — це сукупність промислових способів, в яких використовуються живі організми та біохімічні процеси для добування цисних продуктів.

Біохімічні виробництва використовують здатність дріжджів, плісневих грибів, бактерій синтезувати й швидко накопичувати в процесі свого розвитку значну кількість біомаси і відходів життєдіяльності. Висока продуктивність мікроорганізмів пояснюється хіміко-біологічними закономірностями, які полягають у тому, що інтенсивність обміну речовин у живих організмів пропорційна поверхні тіла, а не їхній масі. Мікроорганізми, розміри яких дуже малі (2—10 мк), мають величезну поверхню і відповідно високу інтенсивність обміну речовин (подвоєння клітин дріжджів відбувається за 2—3 год, бактерій — за 20—30 хв).

Біохімічні виробництва мають певні переваги перед хімічними у добуванні багатьох продуктів:

синтез складних продуктів здійснюється у порівняно м'яких умовах, без використання високих температур, тисків або вакууму;

вихідною сировиною є доступні й порівняно дешеві технічні речовини: вуглеводні нафти, природний газ, спирти, відходи лісової, деревообробної, харчової промисловості і сільськогосподарського виробництва;

біохімічний процес не залежить від ґрунтів, кліматичних умов, погоди й може бути реалізований у будь-якому географічному регіоні;

можна використовувати дані генетики і селекції, швидко відбирати й створювати більш ефективні продуценти потрібних продуктів;

можна добувати речовини, синтез яких сучасними хімічними способами або неможливий, або надто складний і дорогий (вітамін В₁₂, ферменти, антибіотики тощо);

добута продукція нетоксична для людини й тварин;

технологічний процес здійснюється безперервно, легко піддається механізації й автоматизації, не дає шкідливих для навколишнього середовища викидів.

Продукція біохімічних виробництв широко застосовується в різних галузях народного господарства і в першу чергу в медицині й сільському господарстві. Після другої світової війни методами біотехнології почали добувати кормовий білок. Нині біотехнологію використовують для очищення стічних вод, добування вітамінів, антибіотиків, інсуліну, інтерферону, при вилученні цінних компонентів та відокремленні шкідливих домішок з руд і відходів виробництва в кольоровій металургії (бактеріальне видуговування); у харчовій та легкій промисловості (використання ферментів для добування харчового білка й для шкіряного виробництва); в нафтогазовій (для буріння і селективного очищення масел).

Всі добувані біопрепарати можна поділити на три основні групи:

1) життєздатні мікроорганізми (засоби захисту рослин, бактеріальні добрива, закваски);

2) інактивована біомаса і продукти її переробки (дріжджі, грибний міцелій);

3) очищені продукти метаболізму мікроорганізмів (вітаміни, амінокислоти, ферменти, антибіотики тощо). Всі вони широко використовуються в народному господарстві, і потреба в них дедалі зростає. Тому біохімічні виробництва набувають в наш час дальшого розвитку.

Розвиток біотехнології. Бурхливий розвиток фізико-хімічної біології, відкриття гена, встановлення матричного принципу наслідування, виявлення зв'язку між генами і ферментами спричинили виникнення сучасного етапу розвитку біотехнології. У 50-ті рр. ХХ ст. була відкрита модель подвійної спіралі ДНК. В 70-ті рр. створена техніка відокремлення гена з ДНК і методика розмноження потрібного гена. В результаті цих відкриттів виникла генетична інженерія. Укорінення в живий організм чужорідної генетичної інформації і прийоми, що змушують організм цю інформацію реалізувати, становлять один з найперспективніших напрямів у розвитку біотехнології.

Проте об'єкт біотехнології сьогодні вже не окремий ген, а клітина в цілому. Клітинна інженерія дає можливість зливати дві різнотипні клітини в одну гібридну, з якої утворюється цілий організм.

Перспективним напрямом у розвитку біотехнології є інженерна ензимологія. Найважливіше її досягнення — створення ферментів, які використовуються для здійснення складних хімічних процесів, у тому числі для переробки сільськогосподарських, харчових і побутових відходів. Особливо перспективне їх використання в медицині, де вже створено унікальні препарати для запобігання й лікування атеросклерозу, тромбозів, інфаркту міокарда та інших тяжких захворювань судинної системи.

Інженерна ензимологія і технічна біохімія можуть мати велике значення у розв'язанні таких проблем, як екологічна (охорона навколишнього середовища), продовольча (добування харчових продуктів і високоефективних органічних добрив) та енергетична (добування метану й використання в широких масштабах фотосинтезу).

Розвитку біотехнології у наш час сприяють дві обставини. З одного боку, становлення сучасної молекулярної біології і генетики, які спираються на досягнення хімії й фізики, дають можливість використовувати потенціал живих організмів в інтересах господарської діяльності людини. З другого боку,

виникла гостра практична потреба в нових технологіях, за допомогою яких можна ліквідувати нестачу продовольства, енергії, мінеральних ресурсів, поліпшити стан охорони здоров'я і навколишнього середовища.

Разом з тим біотехнологія як принципово нова сфера науково-технічного прогресу, що лише освоює малодосліджені явища й закономірності, містить в собі й чималу небезпеку. Передусім це пов'язано з можливістю конструювання нових генів, клітин і навіть цілих організмів, існування яких не обумовлено ні еволюційно, ні екологічно. Розповсюдження в біосфері таких організмів, як віруси, бактерії, рослини, може призвести до непередбачених і тому важко контрольованих наслідків, пов'язаних з нормальним функціонуванням біотичного кругообігу біосфери, здоров'ям людини. У зв'язку з цим особливу небезпеку становить можливість використання біотехнології, зокрема генної інженерії, для виробництва бактеріологічної зброї масового знищення.

§ 85. Біохімічний синтез кормового білка

Продукція біохімічних виробництв широко застосовується в сільському господарстві. Включення кормових дріжджів, амінокислот, вітамінів і деяких інших добавок у раціон кормів сільськогосподарських тварин дає можливість значно збільшити витрат кормів, часу відгодівлі і знизити витрат праці. Тому перед мікробіологічною промисловістю стоїть завдання значно розширити виробництво кормового білка та інших біологічно активних речовин, розвивати сировинну базу біотехнології (у тому числі за рахунок збільшення використання газу).

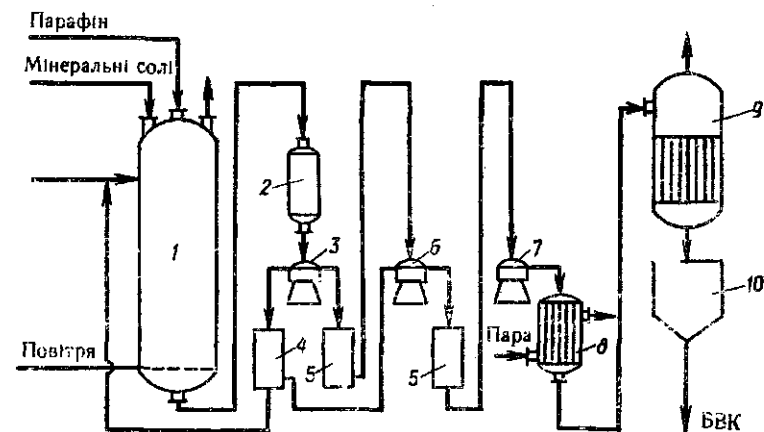
Одним із найважливіших за своїм значенням і обсягом виробництв поки що залишається біохімічний синтез кормового білка з вуглеводнів нафти. Здатність мікроорганізмів засвоювати вуглеводні нафти була відкрита ще в 20-ті рр. нинішнього століття. Тепер відомо понад тисячу мікроорганізмів, здатних переробляти різні класи вуглеводнів нафти. Серед них високопродуктивними є культури дріжджів роду *Candida*, які переробляють переважно парафінові вуглеводні з великим виходом біомаси та високим вмістом білка (50—55 %) і вітамінів. Переробка біомаси, вирощеної таким способом, дає високопоживний кормовий продукт — білково-вітамінний концентрат (БВК). Його склад (за сухою речовиною): масова частка білка — 48—53 %, жиру — 3—5 %, вуглеводнів — 14—18 %, мінеральних речовин — 5—7 %. Крім того, БВК багатий на вітаміни групи В

і незамінні амінокислоти, яких у 2—3 рази більше, ніж у рослинних білках.

Сировиною для промислового добування БВК є очищені рідкі парафіни, відокремлені карбамідним способом із нафтових фракцій з температурою кипіння 230—365 °С. Масова частка парафінових вуглеводнів нормальної будови становить 97,5 %, ізопарафінових і нафтових — 2 %, ароматичних — не більше 0,5 %.

Основні стадії виробництва БВК такі самі, як і біохімічних виробництв: а) підготовка поживного середовища й мікроорганізмів; б) вирощування біомаси; в) виділення добутої біомаси і промивання її від культуральної рідини; г) концентрування і сушіння біомаси.

Принципову технологічну схему добування кормового білка подано на малюнку 74. Виділені з дизельного палива рідкі парафінові вуглеводні дозувальним насосом подаються у верхню частину апарата колонного типу — дріжджовий ферментатор 1. Одночасно в нього подають суміш розчинів мінеральних речовин (суперфосфату, хлориду калію, аміаку, сульфатів магнію і амонію, мікроелементів, 80—85 % відпрацьованої культуральної рідини, 15—20 % свіжої води і додають чистої культури дріжджової суспензії, вирощеної окремо в спеціальних апаратах. У нижню частину ферментатора безперервно надходить повітря. Протягом 6 год відбувається ферментація.



Мал. 74. Схема виробництва БВК:

1 — дріжджовий ферментатор; 2 — збірник-декантатор; 3 — сепаратори I ступеня; 4 — збірник культуральної рідини; 5 — збірник дріжджової суспензії; 6 — сепаратори II ступеня; 7 — сепаратори III ступеня; 8 — теплообмінник; 9 — двокопурна вищарна установка; 10 — розплювальна сушарка.

Ферментація — це переробка сировини, яка здійснюється біохімічними розкладаваннями органічних речовин під впливом ферментів, що їх виробляють відповідні мікроорганізми.

Готова біомаса дріжджів із рідиною подається у збірник-декантатор 2, звідки зливається в сепаратори I ступеня 3. Тут дріжджова суспензія відокремлюється від культуральної рідини. Остання надходить у збірник 4, стерилізується озоном і повертається у ферментатор 1. А дріжджова суспензія збирається в збірнику 5, звідки подається у сепаратори II ступеня 6, де концентрується. Відокремлена рідина повертається в збірник 4, а концентрована дріжджова суспензія подається в сепаратори III ступеня 7 для промивання теплою водою. Потім дріжджовий концентрат підігрівають у теплообміннику 8 і подають у двокорпусну випарну установку 9. Вона складається з випарного апарата, в якому упарюється дріжджовий концентрат (масова частка сухих речовин має становити 25—30 %), і розпилювальної сушарки 10, в якій він остаточно висушується (8—10 % вологості). Сухий БВК розфасовують у мішки і відправляють споживачам. Вихід БВК становить приблизно 80 %. Технологічний процес здійснюється за замкнутою схемою. Він достатньою мірою автоматизований і не дає викидів, які забруднюють навколишнє середовище.

Мікробіологічний білок — БВК виробляється на основі гідролізатів деревини й сільськогосподарських відходів і значна кількість — на основі очищених парафінів нафти. Досліджується можливість виробництва білка одноклітинних на базі етанолу, метанолу і природного газу. Відсутність аналогічних виробництв у розвинених країнах пояснюється лише економічними міркуваннями. Так, в США, країнах Західної Європи і Японії в тваринництві використовують білок соєвих бобів, який значно дешевший за мікробіологічний.

Запитання і завдання для самоконтролю

280. Що являє собою промисловість органічного синтезу? Яка сировина тут використовується?
281. Які основні процеси застосовують в органічному синтезі і як ними керують?
282. Розкрийте народногосподарське значення промисловості органічного синтезу.
283. Що являє собою вінілхлорид, з якої сировини і як його добувають і для чого застосовують?
284. Що являє собою стирол і які хімічні реакції лежать в основі його добування?
285. Що являє собою метанол і для чого він використовується?

286. Запишіть рівняння реакції добування метанолу із синтез-газу, дайте фізико-хімічну характеристику цієї реакції і обґрунтуйте оптимальні умови її здійснення.

287. Яких заходів треба вжити, щоб у процесі добування метанолу сприяти перебігу основної реакції і пригніченню побічних?

288. Користуючись малюнком 68, розкрийте технологічний процес добування метанолу.

289. Порівняйте промислові синтези метанолу й аміаку та зазначте, що у них спільне.

290. Порівняйте синтез метанолу на високо- й низькотемпературних каталізаторах. Які переваги і недоліки цих способів?

291. На добування 1 т метанолу витрачено близько 2500 м³ синтез-газу (співвідношення CO й H₂ в суміші 1:2). Обчисліть вихід метанолу.

292. Обчисліть об'єм синтез-газу (м³), необхідного для добування 1 т метанолу 98 %-вої чистоти, якщо в присутності каталізатора і за оптимальних умов вихід метанолу можна довести до 87 %.

293. Що являє собою етиловий спирт і для чого він застосовується?

294. Які способи добування етанолу ви знаєте?

295. Запишіть рівняння реакції добування етанолу гідратацією етилену і обґрунтуйте оптимальні умови здійснення її в промисловості.

296. За малюнком 69 поясніть хід промислового синтезу етанолу.

297. Назвіть загальні наукові принципи, на яких ґрунтується синтез етанолу.

298. Яку масу етанолу з масовою часткою C₂H₅OH 96 % можна добути з етилену об'ємом 400 м³?

299. Що являє собою фенол і для чого він застосовується?

300. Запишіть рівняння реакцій добування фенолу з кам'яновугільної смоли.

301. Які реакції лежать в основі кумольного способу добування фенолу? Обґрунтуйте, чим цей спосіб прогресивніший за інші.

302. Що являє собою формальдегід і для чого його використовують?

303. Які два способи добування формальдегіду в промисловості ви знаєте? Який з них прогресивніший і чому? Запишіть рівняння необхідних реакцій.

304. Що являє собою ацетальдегід і для чого його використовують?

305. Розкрийте хімічну суть добування ацетальдегіду гідратацією ацетилену, зазначте недоліки цього способу.

306. Поясніть, як добувають ацетальдегід окисненням етилену. Чому цей спосіб вважається найперспективнішим?

307. Спосіб добування ацетальдегіду каталітичним окисненням етилену має великі економічні переваги: собівартість ацетальдегіду на 40 % нижча, ніж при гідратації ацетилену. Обчисліть вихід ацетальдегіду за цим способом, якщо практично мають 1,5 т C₂H₂CHO на 1 т етилену, масова частка домішок в якому становить 5 кг.

308. Що являє собою оцтова кислота і яке значення вона має для народного господарства?

ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ
І ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

309. Які способи добування оцтової кислоти ви знаєте? Розкрийте хімізм синтезу її з ацетальдегіду, обґрунтовуючи оптимальні умови процесу.

310. За малюнком 72 поясніть процес добування оцтової кислоти.

311. Порівняйте синтетичні способи добування оцтової кислоти з ацетальдегіду і бутану, зазначте спільне й відмінне та зробіть висновок, який з них перспективніший і чому.

312. Що являє собою мило? Яке воно буває і для чого застосовується?

313. Як розв'язується сировинна проблема в миловарному виробництві? Запишіть для прикладу рівняння реакції.

314. Які хімічні реакції лежать в основі добування мила з жирів? Запишіть необхідні рівняння і назвіть добуті речовини.

315. Які недоліки традиційного миловарного виробництва ви знаєте і як їх уникають у наш час?

316. Скільки жиру потрібно використати, щоб добути гліцерин масою 5,83 т, коли припустити, що жир — чистий триолеїн і що масова частка жиру, який вдалося розщепити внаслідок гідролізу, становить 85 %?

317. Що являють собою біохімічні виробництва? У чому їх особливість?

318. Які переваги мають біохімічні виробництва перед хімічними?

319. Що таке біотехнологія і для чого вона використовується?

320. Які перспективи розвитку біотехнології як нової сфери науково-технічного прогресу?

321. Яка сировина використовується для біохімічного синтезу кормового білка і за якими стадіями здійснюється його виробництво?

322. Користуючись малюнком 74, розкрийте хід технологічного процесу виробництва БВК.

Високомолекулярні сполуки (ВМС) — це такі хімічні речовини, для яких характерна відносна молекулярна маса від кількох тисяч до багатьох мільйонів. Більшість ВМС — це полімери. Вони мають величезні молекули — макромолекули.

Жива природа — унікальна фабрика високомолекулярних сполук (бавовна, вовна, натуральний шовк, деревина, шкіра, каучук та ін.). З давніх часів люди широко використовують природні ВМС для виготовлення одягу, взуття, житла і знарядь праці. Наприкінці ХІХ ст. промисловість почала освоювати виробництво хімічно змінених (модифікованих) природних ВМС. Однак асортимент, механічні властивості, ресурси і висока вартість виробництва природних ВМС не задовольняли зростаючі потреби промисловості і господарської діяльності людини. Життя вимагало переходу до використання синтетичних полімерів. І хоч окремі полімери були добуті ще в першій половині ХІХ ст., їх виробництво не розвивалось, бо на той час полімери розглядали як небажані побічні продукти.

Перші згадування про синтетичні полімери належать до 1838 (полівінілхлорид) і 1839 рр. (полістирол). Наука про полімери до кінця 20-х рр. ХХ ст. розвивалася головним чином завдяки інтенсивним пошукам способів синтезу каучуку — Гюстав Бушард (1879 р.), І. Л. Кондаков (1899 р.), С. В. Лебедєв (1928 р.) та ін. Одним із основоположників хімії ВМС вважається німецький хімік Герман Штаудінгер (1881—1965 рр.), який довів, що полімери складаються з велетенських молекул, запропонував термін «макромолекула», розробив теорію будови полімерів, дослідив багато природних і синтетичних полімерів.

Значний вклад у розвиток хімії і фізики полімерів внесли С. С. Медведєв (1891—1970 рр.), дослідження якого сприяли розробці промислових способів синтезу полімерів; К. А. Андріанов (1904—1978 рр.), засновник хімії кремнійорганічних

полімерів, який ще в 1937 р. вперше синтезував поліорганосилоксани, та інші.

У наш час синтетичні ВМС — пластмаси, каучуки, волокна, плівки, лаки — набули виключно важливого значення, без них неможливий розвиток жодної галузі народного господарства. Світове виробництво і споживання ВМС уже тепер перебільшує кількісно і якісно кольорові метали і продовжує швидко зростати. Це обумовлено сукупністю різноманітних властивостей, притаманних ВМС: еластичністю і твердістю, високою міцністю, прозорістю і непрозорістю для світла, невеликою густиною, хімічною й термічною стійкістю тощо.

Окремі синтетичні ВМС за поєднанням різноманітних властивостей не мають аналогів серед природних матеріалів. Процеси добування ВМС та виробів на їх основі легко піддаються механізації й автоматизації. Вартість виробів з ВМС здебільшого нижча, ніж таких самих виробів з традиційних матеріалів. Тому ВМС знайшли широке застосування в авто-, судно- і літакобудуванні, в електротехнічній, радіоелектронній, космічній, хімічній, легкій, харчовій, медичній та інших галузях промисловості.

§ 86. Загальні відомості про полімери

Будова і властивості. Полімери — це високомолекулярні сполуки, до складу макромолекул яких входять угруповання атомів однакового хімічного складу та будови, що багаторазово повторюються і зв'язуються між собою хімічними зв'язками. Такі угруповання називають мономерними ланками. Наприклад, в поліетилені ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) маномерна ланка $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Кількість таких ланок в макромолекулі називають ступенем полімеризації n .

На відміну від звичайних речовин полімери складаються з молекул різної молекулярної маси, тому для них можна визначити лише середню молекулярну масу й середній ступінь полімеризації.

Для полімерів характерні деякі загальні властивості, які визначаються передусім розмірами молекулярної маси. Із зміною кількості зв'язаних між собою маномерних ланок змінюються властивості полімеру. Так, поліетилен в міру збільшення молекулярної маси стає більш в'язким, потім пастоподібним і нарешті твердим.

Полімери часто важкорозчинні, деякі з них лише набухають, інші взагалі не розчиняються. Із збільшенням молекулярної маси розчинність зменшується. Розчинення звичайно

відбувається повільно, і йому часто передують стадія набухання. Розчини полімерів навіть при дуже низьких концентраціях виявляють велику в'язкість. Вони нелеткі і не мають певної точки кипіння. При нагріванні полімери поступово розм'якшуються (у них немає конкретної точки плавлення) і переходять у в'язкотекучий стан. Чим більша молекулярна маса полімеру, тим вища температура його розм'якшення. Багато з них при нагріванні розкладаються, не розм'якшуючись.

Механічні властивості полімерів також залежать від молекулярної маси. Чим вона більша, тим більші сили міжмолекулярної взаємодії між макромолекулами, за рахунок чого збільшується міцність полімеру на розрив.

Властивості полімерів зумовлюються й фізичним станом. Так, залежно від розміщення макромолекул одна відносно одної полімер може бути в кристалічному (упорядкована структура) або аморфному (хаотичне розміщення макромолекул) станах. Із зростанням кристалічності полімеру підвищується його міцність і жорсткість. Аморфний стан полімеру зумовлює його пластичність. Полімери з невисоким ступенем кристалічності залежно від температури можуть бути склоподібними, високопластичними і в'язкотекучими. При нагріванні відбувається перехід з одного стану в інший із зміною механічних властивостей.

Властивості полімеру залежать від просторової будови та його структури (мал. 75).

У макромолекулах лінійної структури мономерні ланки утворюють ниткоподібну молекулу (мал. 75, а). Такі макромолекули можуть бути розміщені в полімері паралельно одна одній (мал. 75, б) або переплітатися без хімічного зв'язку (мал. 75, в). Вони можуть бути зігнутими або скрученими у клубок (мал. 75, г, д). Макромолекули лінійної структури характерні для поліетилену, поліпропілену, целюлози, поліефірів, поліамідів та багатьох інших ВМС, які широко використовуються для добування волокон,

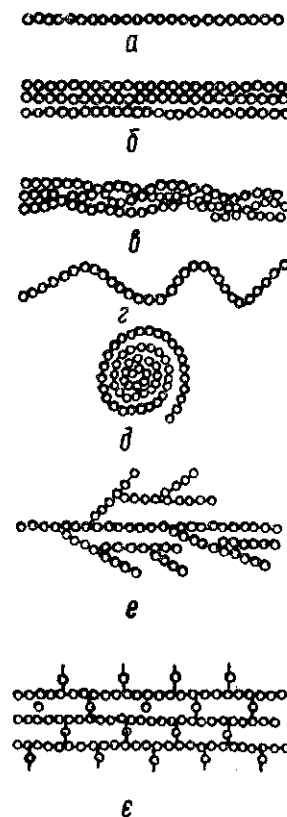


Рис. 75. Структура макромолекул.

плівок, пластмас, гуми. Ці полімерні матеріали, як правило, міцні, еластичні, здатні розчинятися і розм'якшуватися (поліетилен, каучук, целюлоза та ін.).

Макромолекули розгалуженої структури мають бічні відгалуження від основного ланцюга (мал. 75, е). Полімери з такою структурою молекули розчиняються і плавляться гірше, ніж лінійні.

Будову макромолекул із сітчастою структурою малюнок 75, е передає лише умовно, бо насправді довгі ланцюги молекул з'єднані між собою короткими ланцюжками в трьох вимірах, тобто лінійні молекули хімічно зв'язані з молекулами, розміщеними над площиною і за площиною зображення. Таку структуру називають просторовою, або тривимірною. Чим більше «містків» у молекулі, тим менш еластичний полімер, і в нього значною мірою виявляються властивості твердого тіла. Такі полімери нерозчинні і не здатні розм'якшуватися (гума, фено- й амінопласти та ін.).

Структура ланцюгів полімерних молекул може бути різною. В одних випадках утворюються полімери, у яких мономерні ланки мають різне просторове розміщення бічних угруповань, а в інших — строго регулярне просторове розміщення. Такі полімери мають високу твердість і теплостійкість.

Молекули полімерів можуть складатися як з однакових, так і різних мономерних ланок. В останньому випадку ВМС називають *сополімером*. Вони суміщають в собі характерні властивості кожного з компонентів. Таким чином вдається надавати полімерам деяких специфічних властивостей, наприклад добувати каучуки з підвищеною бензо- і маслостійкістю, хімічною стійкістю тощо.

Властивості окремих полімерів зумовлюються хімічним складом, будовою, взаємним розміщенням макромолекул.

Взагалі полімери характеризуються малою густиною (найлегші пластмаси у 800 раз легші за сталь), високою механічною міцністю (перевиплюють міцність дерева, скла, кераміки), високими термо-, звуко-, електроізоляційними властивостями, високою хімічною стійкістю, добрими оптичними властивостями, вони здатні поглинати й гасити вібрацію, утворювати надзвичайно тонкі плівки й волокна, легко піддаються обробці.

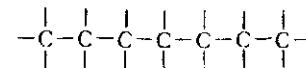
Цінні властивості полімерів зумовили їх широке використання.

Класифікація полімерів здійснюється за походженням, складом головного ланцюга, структурою макромолекул, способом добування й переробки тощо.

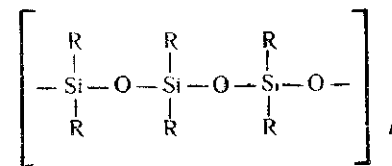
За походженням ВМС поділяють на: а) *природні*, або *біополімери* (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, натуральний

каучук); б) *штучні*, які добувають хімічною переробкою природних полімерів (нітроцелюлоза, ацетилцелюлоза) і в) *синтетичні* полімери (поліетилен, полістирол, бутадієновий каучук, феноло-формальдегідні, епоксидні, поліефірні й поліамідні смоли).

За хімічним складом головного ланцюга макромолекули всі полімери поділяють на три групи: 1) *органічні*, якщо до складу основного ланцюга макромолекули входять лише атоми вуглецю (карболанцюгові):



2) *елементорганічні*, якщо до макромолекули поряд з вуглеводневими групами входять неорганічні елементи, атоми Si, В, Ti, Р, Al, часто з'єднані через кисень. Наприклад кремнійорганічні полімери:



3) *неорганічні*, якщо в основному ланцюзі та бічних замісниках атоми вуглецю відсутні.

Полімери, основні ланцюги яких складаються з однакових атомів, називають *гомоланцюговими*; з різних атомів — *гетероланцюговими*. Останні в основному ланцюзі мають атоми вуглецю, які чергуються з атомами кисню, азоту, сірки та ін. Наприклад, капрон $[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$ і лавсан $[-OCO-C_6H_4-COONH_2-CH_2-]_n$.

За структурою макромолекул розрізняють *лінійні*, *розгалужені й тривимірні полімери* (див. мал. 75). Крім того, якщо ланки макромолекули (однакової або різної конфігурації) чергуються в ланцюзі у певній послідовності, такі полімери називають *стереорегулярними*, а якщо чергування довільне — *нерегулярними*.

За способами добування розрізняють *полімеризаційні й поліконденсаційні* полімери. Ті й інші утворюються з низькомолекулярних сполук — мономерів, здатних за певних умов реагувати один з одним.

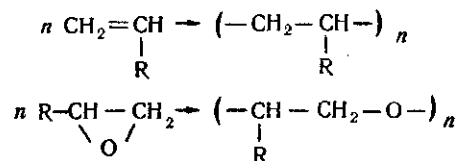
Хімія і технологія полімерів кінця ХХ ст. характеризуються інтенсивним пошуком нових мономерів і розробкою їх

промислової технології. Проте дальший прогрес у виробництві полімерів очікується не стільки в створенні нових матеріалів, скільки у промисловому освоєнні вже відомих полімерів.

§ 87. Способи добування полімерів

Синтез полімерів здійснюють двома основними способами — полімеризацією і поліконденсацією.

Полімеризація — це процес утворення макромолекул сполученням великої кількості молекул мономера без виділення побічних продуктів. Полімеризація відбувається за рахунок розриву кратних зв'язків або розкриття циклу:



Добутий полімер має той самий елементарний склад, що й вихідний мономер. Процес необоротний і відбувається з виділенням теплоти.

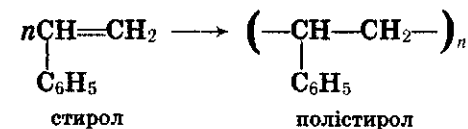
Для здійснення реакції полімеризації необхідно мономер перевести з неактивного стану в активний. З цією метою використовують ініціатори¹, каталізатори, теплоту, світло або ядерну енергію.

Реакції полімеризації за механізмом утворення макромолекул поділяються на *ступінчасті й ланцюгові*. На практиці широкого розповсюдження набули процеси ланцюгової полімеризації, які відбуваються в три стадії: ініціювання, зростання ланцюга, його обрив.

Ланцюгова полімеризація може бути викликана опроміненням світлом, променями сонця, дією струму високої частоти, нагріванням, впливом ініціаторів чи каталізаторів. Ініціатори, як і каталізатори, прискорюють реакції полімеризації, але на відміну від каталізаторів необоротно витрачаються в ході процесу. Ініціатори під час реакції розпадаються на реакційно здатні радикали, які входять до складу молекул полімеру у ви-

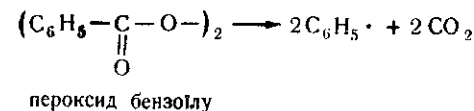
¹ *Ініціатори* — нестійкі органічні речовини, при термічному розкладанні яких утворюються радикали, що взаємодіють з молекулами мономера і спричинюють зростання ланцюга (органічні пероксиди, гідропероксиди, азотовмісні сполуки).

гляді кінцевих груп (ланцюгова радикальна полімеризація). Наприклад, стирол під дією пероксиду бензоїлу перетворюється на полістирол. Спрощено процес можна подати так:

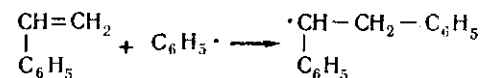


Полімеризація відбувається у такий спосіб:

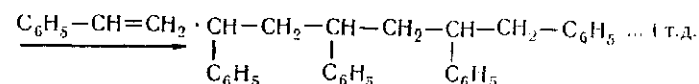
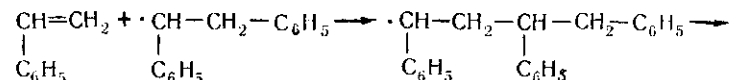
а) розкладання ініціатора з утворенням вільного радикала:



б) ініціювання процесу, початок ланцюга:



в) процес ланцюгової полімеризації:



Зростання ланцюга після початкового ініціювання реакції продовжується доти, поки не витратиться весь мономер або не станеться обрив ланцюга.

Ланцюгова полімеризація відбувається з великою швидкістю навіть при низьких температурах. Інколи швидкість її така велика, що реакція відбувається миттєво, причому досягається дуже висока молекулярна маса полімеру.

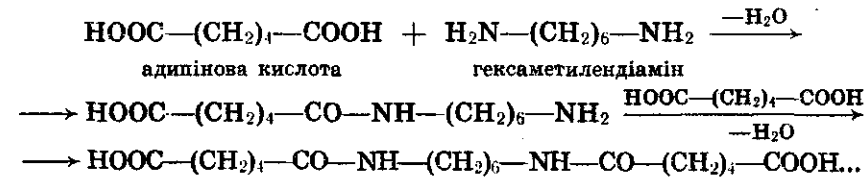
Крім радикальних, відомі реакції полімеризації, що відбуваються за йонним механізмом: активними частинками тут стають позитивні або негативні йони. Йонна полімеризація відбувається під впливом каталізаторів.

Велике значення має спільна полімеризація суміші мономерів — *сополімеризація*. Змінюючи склад суміші мономерів,

можна тонко регулювати властивості добуваних матеріалів. Наприклад, бутадієновий каучук і гума на його основі мають високу еластичність, але недостатню стійкість проти стирання. Полістирол — жорсткий і крихкий матеріал. Спільна ж полімеризація бутадієну і стиролу (до 30 %) дає можливість добути синтетичний каучук із зменшеною еластичністю, але з високою стійкістю проти спрацювання.

У промисловості процеси полімеризації здійснюють чотирма способами: 1) в масі (блочний спосіб); 2) у розчині; 3) в емульсії; 4) у суспензії.

Поліконденсація — процес послідовного утворення полімеру, який супроводжується виділенням побічних низькомолекулярних продуктів, наприклад води, спирту, оксиду вуглецю (IV), аміаку. Елементарний склад добутого полімеру дещо відрізняється від складу вихідних мономерів. У реакціях поліконденсації беруть участь мономери, які мають не менше двох реакційноздатних функціональних груп (—COOH, —OH, —NH₂ та ін.). Наприклад, поліконденсація адипінової кислоти з гексаметилендіаміном, що веде до утворення поліаміду-аніду (найлону):



і т. д.

Процес поліконденсації відбувається ступінчасто — молекули приєднуються одна за одною. Всі проміжні продукти — стійкі сполуки, які треба щоразу активувати для дальшого приєднання. Для цього їх нагрівають. У процесі поліконденсації молекулярна маса полімеру поступово збільшується.

Внаслідок поліконденсації утворюються полімери, які мають лінійну або сітчасту структуру. Процес поліконденсації екзотермічний, тому, виходячи з принципу Ле Шательє, для зміщення рівноваги управо необхідно проводити його при низькій температурі. Однак для збільшення швидкості процесу температуру треба підвищити. Щоб все це врахувати, спочатку процес проводять при підвищеній температурі, а потім її поступово знижують для зміщення рівноваги в бік утворення полімеру.

Поліконденсацію здійснюють як у присутності каталізатора, так і без нього. Її проводять в розплаві, розчині і на межі розподілу двох фаз. Поліконденсацією добувають феноло-формальдегідні, сечовинно-формальдегідні, поліефірні смоли, які є сировиною для виробництва синтетичних волокон (анід, лавсан, енант та ін.).

Пластмаси (пластичні маси, пластики) — органічні матеріали, основою яких є синтетичні або природні полімери. Вони здатні при підвищеній температурі й тиску переходити в пластичний стан і формуватися, а після охолодження зберігати надану їм форму. Процес формування супроводжується переходом пластично деформованого (в'язкотекучого) стану в склоподібний.

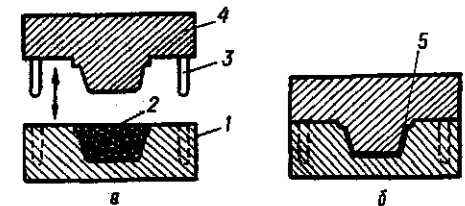
Класифікація пластмас. Залежно від природи полімеру і характеру його переходу з в'язкотекучого у склоподібний стан при формуванні виробів пластмаси поділяють на термо- й реактопласти.

До **термопластів** належать полімери, які при нагріванні розм'якшуються, переходять у пластичний стан, а при охолодженні знову тверднуть, зберігаючи свої властивості: розчинність, здатність розм'якшуватися та ін. (поліетилен, полівінілхлорид, полістирол).

До **реактопластів** належать полімери, які при нагріванні спочатку стають пластичними, здатними до формування, але потім під впливом температури набувають просторової тривимірної структури (внаслідок поєднання окремих макромолекул між собою) і тверднуть. Після затвердіння такі пластмаси стають неплавкими й нерозчинними (феноло-формальдегідні й аміно-формальдегідні смоли).

Властивості. Для пластмас характерна мала густина (0,85—0,8 г/см³), надзвичайно низька електрична й теплопровідність, не дуже значна механічна міцність. При нагріванні (часто з попереднім розм'якшенням) вони розкладаються. Нечутливі до вологи, стійкі проти дії сильних кислот і основ, відношення до органічних розчинників різне (залежно від хімічної природи полімеру). Фізіологічно майже нешкідливі.

Властивості пластмас можна змінювати способами сополімеризації або стереоспецифічної полімеризації, поєднанням різних пластмас одна з одною та з іншими матеріалами — скляним волокном, текстильною тканиною, введенням наповнювачів, барвників, пластифікаторів, тепло- і світлостабілізаторів, а також опромінюванням й варіюванням сировини.



Мал. 76. Схема прямого пресування: а — форма відкрита, б — форма закрита: 1 — матриця; 2 — полімер; 3 — напрямні стрижні; 4 — пуансон; 5 — виріб.

§ 89. Промисловий синтез поліетилену

Поліетилен — термопласт білого кольору, легко забарвлюється різними фарбами, тонкі листи — прозорі та безбарвні. Воскоподібний на дотик. Нечутливий до ударів, погано склеюється. Стійкий проти дії води, сильних кислот і лугів, органічних розчинників, окисників (перманганат калію на нього не діє). Концентрована азотна кислота руйнує поліетилен. Горить він голубуватим, слабкосвітним полум'ям. Густина 0,92—0,96 г/см³. Добрий діелектрик, має низьку водо- й газопроникність. Фізіологічно нешкідливий.

З якою метою можна використовувати поліетилен завдяки таким його властивостям?

Сировиною для виробництва поліетилену є етилен, добутий із нафтових фракцій. Його попередньо ретельно очищають, оскільки домішки заважають полімеризації — призводять до передчасного обривання ланцюга і відповідно до зниження молекулярної маси полімеру.

У промисловості поліетилен добувають різними способами. Поширеним є полімеризація етилену під високим (130—250 МПа) і низьким (0,5—0,8 МПа) тиском. Утворений поліетилен відрізняється за своєю структурою, властивостями, застосуванням.

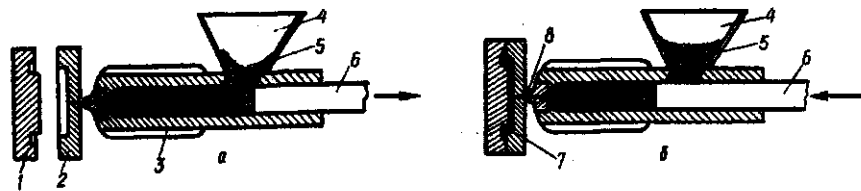
Поліетилен високого тиску має розгалужену структуру, відносно молекулярну масу близько 45 000, ступінь кристалічності 40—61 %, низьку температуру розм'якшення. Полімеризація відбувається за радикальним механізмом, як ініціатор використовується кисень.

Поліетилен низького тиску має лінійну структуру, відносно молекулярну масу близько 140 000, ступінь кристалічності до 93 %, вищу температуру розм'якшення (на 20 °С). Полімеризація відбувається за йонним механізмом з участю каталізаторів.

Дешевим є поліетилен високого тиску, масова частка його в загальному обсязі виробництва поліолефінів становить 75—78 %.

Очищений етилен (мал. 79) змішують із циркуляційним газом (етиленом, що не прореагував) і киснем (ініціатор полімеризації — 0,008 %), суміш стискають у багатоступінчастому компресорі 1 до 120—200 МПа, пропускають через масловіддільник 2 для додаткового очищення і подають у реактор-полімеризатор 3.

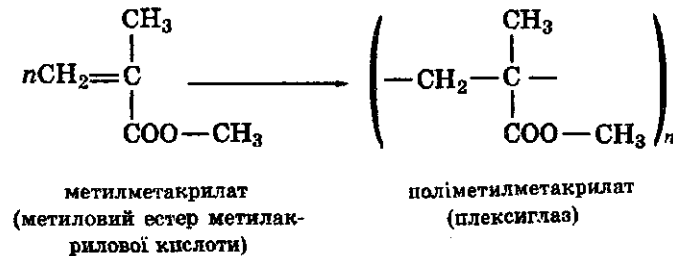
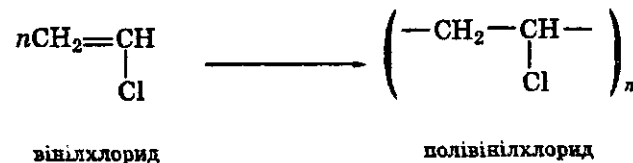
Полімеризатор — це трубчастий реактор-змійовик, конструкція якого дає можливість підтримувати оптимальний режим процесу. Діаметр змійовика за ходом газу збільшується



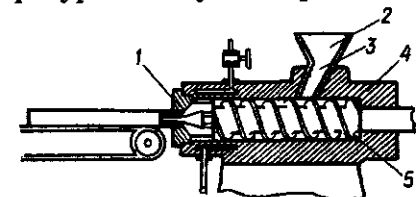
Мал. 77. Машина для лиття:

a — форма відкрита; *b* — форма закрита; 1 — рухлива плита; 2 — непорушна плита (матраца); 3 — обігрівальна камера; 4 — лійка; 5 — матеріал; 6 — плунжер; 7 — виріб; 8 — соплло.

Способи добування. Виробництво синтетичних пластмас ґрунтується на реакціях полімеризації і поліконденсації. Наприклад, радикальною полімеризацією в присутності ініціаторів добувають полівінілхлорид (під тиском 500—1200 МПа) і поліметилметакрилат із відповідних мономерів:



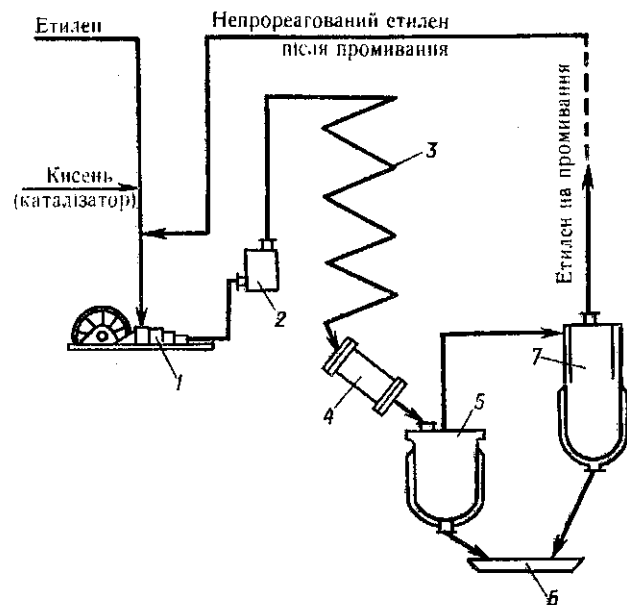
Способи переробки пластмас ґрунтуються на властивостях полімерів набувати пластичності й текучості під впливом температури і тиску та зберігати надану форму в звичайних умовах.



Мал. 78. Екструдер:

1 — мундштук; 2 — лійка; 3 — матеріал; 4 — камера; 5 — шнек.

Основними способами формування виробів із пластмас є пресування (мал. 76), лиття під тиском (мал. 77), екструзія (видавлювання) — обробка тиском, що полягає у продавлюванні полімеру через отвори наданого профілю (мал. 78), обробка різанням, штамповка та ін.



Мал. 79. Схема добування поліетилену:

1 — компресор; 2 — масловіддільник; 3 — реактор-полімеризатор; 4 — сепаратор; 5 — приймач; 6 — ванна; 7 — вловлювач.

з 10 до 24 мм, загальна довжина становить 300 м. За температурним режимом в ньому розрізняють три зони: 1) зона підігрівання етилену (до 200 °С); 2) зона полімеризації (200—250 °С); 3) зона охолодження реакційної суміші (110—125 °С).

У реакторі під високим тиском відбувається ланцюгова полімеризація етилену за радикальним механізмом із виділенням великої кількості теплоти:



Швидкість полімеризації і вихід полімеру залежать від ступеня чистоти етилену, кількості ініціатора, температури й тиску. З підвищенням тиску збільшується швидкість реакції і вихід продукту. Чим більше кисню, тим енергійніше відбувається полімеризація етилену, вищий вихід полімеру, але менша його молекулярна маса, що небажано (чому?).

З трубчастого реактора суміш розплавленого поліетилену і непрореагованого етилену виходить у сепаратор 4, де тиск зменшується до 25—30 МПа, потім у роздільник-приймач 5, де тиск знижується ще більше (до 0,1—0,3 МПа). Утворений поліетилен видавлюється у вигляді джгута, охолоджується й грану-

люється у ванні 6. Етилен, що не прореагував, потрапляє у фільтр-уловлювач 7, додатково промивається, очищається і повертається на полімеризацію. Принцип циркуляції дає можливість досягти виходу полімеру до 95—97 %.

В останні десятиліття ширше використовується й полімеризація етилену під низьким тиском (до 1 МПа). Вона стала можливою після того, як німецький хімік Карл Ціглер у 1953 р. відкрив змішаний титано-алюмінієвий каталізатор, що дав можливість добувати поліетилен регулярної будови, і тоді, як італійський хімік Джуліо Натта у 1954 р. відкрив спосіб стереоспецифічної полімеризації, змінивши дещо каталізатор, запропонований К. Ціглером, і добув стереорегулярні полімери. Обидва хіміки одержали в 1963 р. Нобелівську премію.

Тепер каталізатор Ціглера — Натта (суміш триетилалюмінію — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ і хлориду титану (IV) — TiCl_4) успішно використовують для стереорегулярної полімеризації етилену під низьким тиском. Процес відбувається в реакторах місткістю до 50 м³ у середовищі вуглеводнів (спиртово-бензинова суміш) при температурі 60—80 °С. Утворений поліетилен випадає в осад, і його відокремлюють від розчинника в системі сепараторів. Непрореагований етилен і розчинник після очищення повертають на полімеризацію. Вихід полімеру становить 95—98 %.

Нині впроваджується радіаційна полімеризація етилену. Ініціатором стають радикали, що утворюються при опроміненні етилену γ -променями, α - або β -частинками, прискореними електронами, протонами та ін. При такій полімеризації швидкість ініціювання не залежить від температури, процес легко регулювати, утворюється поліетилен високого ступеня чистоти з великою молекулярною масою.

§ 90. Виробництво блочного полістиролу

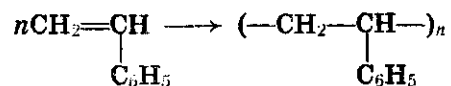
Полістирол — твердий продукт полімеризації стиролу, термопластичний, без запаху, з густиною 1,05 г/см³, починає розм'якшуватися при ≈ 80 °С. Той полістирол, що виготовляє промисловість, — аморфний полімер із відносною молекулярною масою 50 000—200 000. Виявляє виключну водостійкість і високі діелектричні властивості, які дають можливість використовувати його як височастотний діелектрик. При звичайній температурі являє собою прозорий матеріал, подібний до скла.

Крім високих фізико-механічних показників, а також добрих ізоляційних і оптичних властивостей, перевагою полістиролу є його висока стійкість проти дії агресивних середовищ (розчинів лугів і кислот, за виключенням азотної). Чому?

До недоліків полістиролу можна віднести: невисоку тепло-стійкість, крихкість, виникнення внутрішніх напружень, які призводять до руйнування матеріалу у виробках, схильність до «старіння».

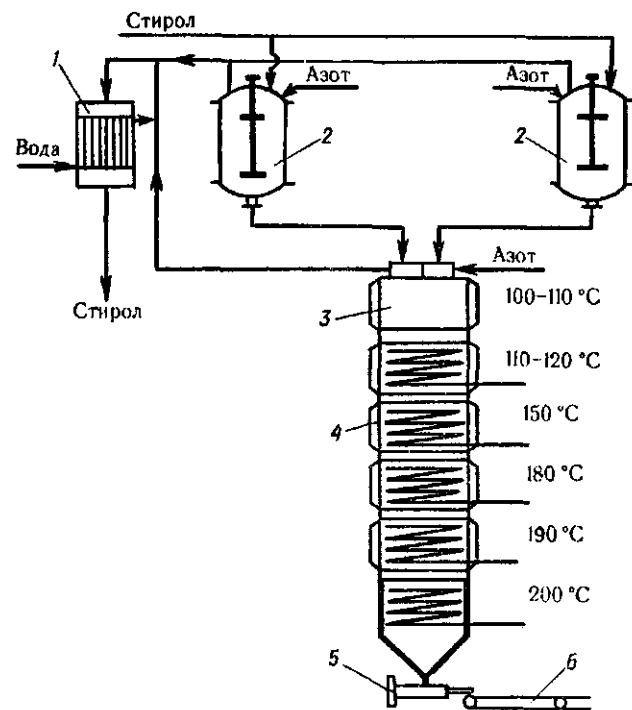
Завдяки міцності й високому коефіцієнту заломлення полістирол використовують для виготовлення оптичного скла, прозорих моделей і галантерейних виробів. З нього роблять деталі радіо- й електроапаратури, лічильних машин, панелі приладів, плівки для конденсаторів. Фізіологічна нешкідливість полістиролу дає змогу виготовляти з нього санітарно-гігієнічні вироби, тару і упаковку для фармацевтичних препаратів і харчових продуктів.

Полістирол добувають із стиролу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (фенілетилену) в результаті радикальної полімеризації:



Її здійснюють блочним способом і добувають при цьому так званий блочний полістирол. На малюнку 80 подано схему процесу безперервної блочної полімеризації.

Очищений стирол подається в реактори 2 з мішалками, які виготовляються з алюмінію або емальованої сталі. Всередині реакторів розміщені змійовики (на схемі не показані), по яких циркулює гаряча вода. В реакторах при температурі 80°C починається полімеризація стиролу. Утворюється рідка суміш полістиролу і непрореагованого стиролу, яка з реакторів надходить у верхню частину полімеризаційної колони 3 для остаточної полімеризації, що здійснюється в атмосфері азоту. Колона складається з шести секцій, температура у яких змінюється від 100 до 200°C , але в кожній з них підтримується строго визначена температура. Це досягається обігріванням за допомогою водяної пари, яка подається в сорочку 4, і електричним обігріванням нижньої частини колони. В міру пересування суміші зверху до низу колони завершується полімеризація стиролу, який у ній міститься. При цьому стирол частково випаровується, його пара надходить у холодильник 1, де конденсується і знову повертається в процес. З колони виходить розплавлений полістирол. Він потрапляє на шнек-прес 5, який обігрівается, а звідти у вигляді в'язкого безперервного струменя виходить на охолоджуваний водою або повітрям роликівий конвеєр (рольганг) 6. Тут полістирол твердне і подається на переробку.



Мал. 80. Схема добування полістиролу:

1 — холодильник; 2 — реактори; 3 — полімеризаційна колона; 4 — сорочка з водяної пари; 5 — шнек-прес; 6 — роликівий конвеєр.

З полістиролу формують вироби методами лиття під тиском, гарячого пресування та обробки різанням.

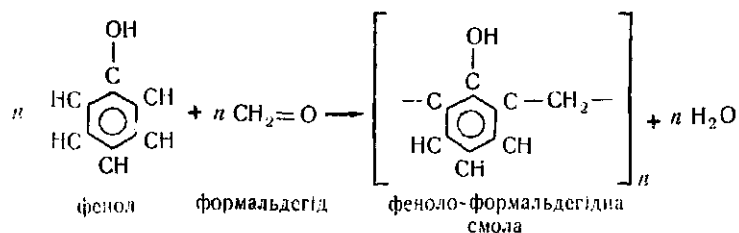
Основний недолік полістиролу — крихкість, чутливість до ударів — вдалося подолати. Нині використовується так званий удароміцний полістирол. Це термопласт, що являє собою сополімер стиролу з бутадієном та іншими компонентами. Він виявляє підвищену міцність.

§ 91. Добування фенопластів

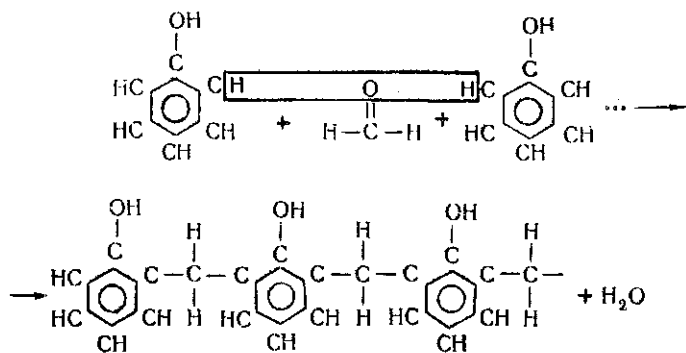
Феноло-формальдегідні смоли і пластмаси на їх основі — фенопласти — мають високу міцність, хімічну стійкість, добрі електроізоляційні властивості. Їх використовують для виготовлення деталей радіотехнічної апаратури, деталей, що працюють

при підвищеній температурі і в агресивних середовищах, як матеріал для теплового й антикорозійного захисту, конструкційний матеріал у машинобудуванні.

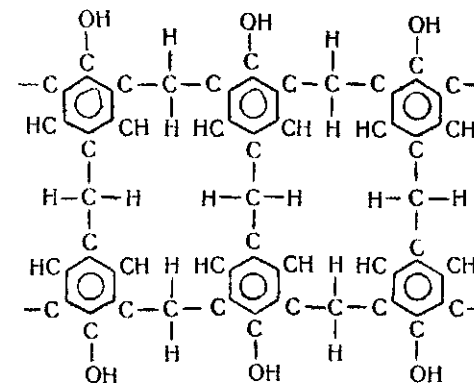
Добувають феноло-формальдегідні смоли поліконденсацією фенолу і формальдегіду. Процес відбувається за такою загальною схемою:



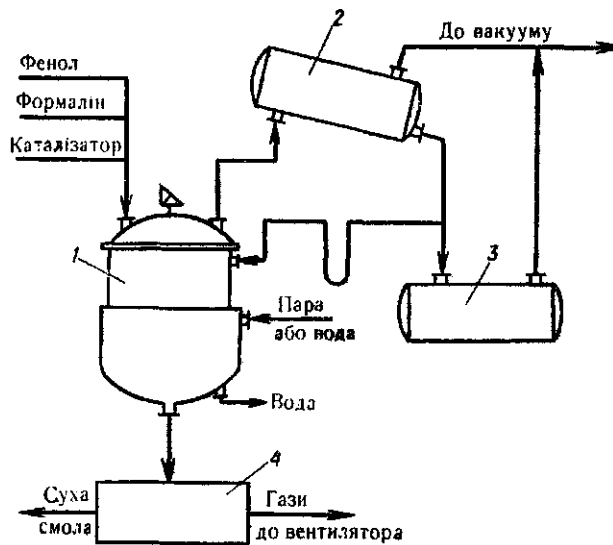
Змішують водний розчин формальдегіду (формалін) з великою кількістю фенолу, додають кислоту (каталізатор) і суміш нагрівають. Утворюється так звана *новолачна смола*, молекули якої мають лінійну будову, завдяки чому вона термопластична. Поліконденсація відбувається за місцем атомів Гідрогену у положенні 2, 6:



Якщо ж змішати великі кількості формаліну з фенолом в присутності луку як каталізатора і нагріти, то утворюється так звана *резольна смола*, молекули якої мають просторову будову, завдяки чому вона термореактивна. У даному разі поліконденсація відбувається за місцем атомів водню в положенні 2, 4, 6:



Апаратурне оформлення процесів добування новолачних і резольних смол майже не відрізняється одне від одного, загальну схему його подано на малюнку 81. У реактор 1 із мішалкою завантажують фенол, формалін, каталізатор. Суміш перемішують і нагрівають до 70—75 °С водяною парою, що подається в сорочку реактора. Після цього нагрівання припиняють. За рахунок теплоти реакції температура підвищується до 90 °С. Щоб запобігти дальшому підвищенню температури, в сорочку



Мал. 81. Схема добування поліконденсаційної смоли:

1 — реактор; 2 — холодильник-конденсатор; 3 — вакуум-приймач; 4 — лист-збірник.

реактора подають холодну воду. З реактора 1 виходить водяна пара, яка в холодильнику-конденсаторі 2 охолоджується, і конденсат повертається в реактор. У ньому утворюється суміш, яка складається з води, непрореагованих фенолу й формальдегіду і смоли. Для добування сухої смоли в реакторі створюють деякий вакуум, а в сорочку реактора подають для обігрівання водяну пару. Утворений в холодильнику 2 конденсат збирається у вакуум-приймачі 3. Добуту смолу випускають з реактора на лист-збірник 4, де вона охолоджується і потім спрямовується на склад.

Головний недолік такого процесу виробництва феноло-формальдегідної смоли в тому, що він періодичний. Тепер впроваджується й безперервна поліконденсація фенолу з формальдегідом.

Феноло-формальдегідні смоли використовують, як правило, у складі композиційних матеріалів. Поряд із полімером до їх складу входять наповнювачі, твердники, барвники та інші компоненти. Залежно від типу наповнювача матеріали, виготовлені з феноло-формальдегідної смоли, відомі під різними назвами: фаоліт (на основі азбесту), текстоліт (на основі бавовняної тканини), скловолоніт і склотекстоліт (на основі скляного волокна), карболіт (без наповнювача), а також пінопласти та ін.

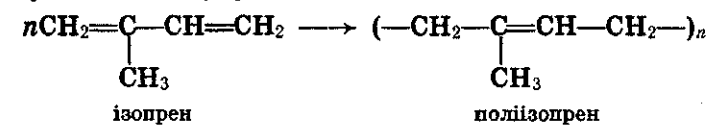
Феноло-формальдегідні смоли вперше добув німецький хімік А. Байер у 1872 р., але промислове виробництво їх здійснив бельгійсько-американський хімік-технолог Л. Бакеланд лише в 1907 р. З того часу й дотепер ці пластмаси зберігають своє важливе народногосподарське значення.

§ 92. Натуральний каучук

Каучук — це високоеластичний полімерний матеріал (еластомер), здатний під впливом зовнішніх сил деформуватися і швидко повертатися у вихідний стан після зняття навантаження. Ця властивість пояснюється тим, що лінійні макромолекули каучуку скручені в клубки. При розтягуванні матеріалу ланцюги розпрямляються, а при знятті навантаження знову скручуються внаслідок внутрішнього теплового руху ланок макромолекули. Еластичність каучуку, його здатність до оборотної деформації у поєднанні з високою міцністю зберігається у порівняно широкому інтервалі температур, через що каучук має велике народногосподарське значення. З каучуку виготовляють гуму, а з гуми — понад 70 000 різноманітних виробів. Він є також стратегічною сировиною.

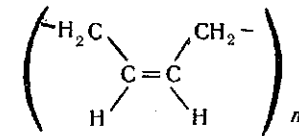
За походженням каучуки поділяють на натуральні й синтетичні.

Натуральний каучук — це полімер ізопрену:

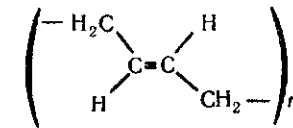


Натуральний каучук був відомий ще індійцям доколумбівської Америки. Вони добували каучук з молочного соку (латексу) тропічних дерев, головним чином бразильської гевеї. Від такого способу добування і походить назва — каучук (саа о-чу), що на стародавній мові майя означає «сльози дерева». Відомі й інші каучуконоси, але їх сік містить значно менше каучуку. В Україні, наприклад, це такі рослини-каучуконоси, як звичайний фікус, деякі види кульбаби (кок-сагіз, тау-сагіз), чагарник гваюла та ін.

Натуральний каучук — високомолекулярна ненасичена сполука, яка має свої ізомери. Каучук, який добувають із бразильської гевеї, має стереорегулярну будову і являє собою *цис*-поліізопрен (метиленові групи CH_2 розміщені по один бік подвійного зв'язку):



З інших каучуконосів, зокрема з чагарника бруслини, бородавчастого бересклету, що зустрічаються в Україні, добувають інший природний ізомер каучуку — гутаперчу (нееластичний матеріал). Він являє собою *транс*-поліізопрен (метиленові групи CH_2 розміщені по різні боки подвійного зв'язку):



В Європу натуральний каучук був завезений ще у XVIII ст., але широкого застосування не знайшов. Лише у 1823 р. ірландець Макінтош винайшов спосіб просочування тканини каучуком і почав виготовляти з такої тканини непромокальні плащі. Якість таких плащів була тоді дуже низькою, бо в теплу погоду каучук ставав липким, а в холодну — твердим і крижким.

Історія промислового використання натурального каучуку почалася з 1839 р., коли англійський винахідник Ч. Гудьєр

розробив спосіб перетворення каучуку на гуму за допомогою вулканізації. Суть її в тому, що лінійні макромолекули каучуку взаємодіють із сіркою (чи іншими вулканізуючими агентами). Атоми Сульфуру приєднуються за місцем подвійних зв'язків каучуку і утворюють поперечні (місткові) зв'язки між полімерними ланцюгами. Відбувається «зшивання» лінійних макромолекул у більші, сітчасті (тривимірні) полімерні молекули, і каучук перетворюється на гуму. Підвищується його міцність, еластичність, твердість, газонепроникність, тепло- й морозостійкість, знижується розчинність в органічних розчинниках.

Нині, крім сірчаної, застосовують радіаційну вулканізацію. Під впливом іонізуючої радіації (γ -випромінювання радіоактивного кобальту, потоку швидких електронів) добувають такі види гуми, що мають дуже високу хімічну й термічну стійкість.

При добуванні натурального каучуку латекс піддають коагуляції, додаючи до нього невелику кількість коагулянтів — розведеної мурашиної або оцтової кислот. При цьому виділяється каучук у вигляді пружної аморфної маси. Його прокатують на вальцях у листи, вносять наповнювачі, вулканізують і перетворюють таким чином на гуму.

Натуральний каучук використовують у виробництві шин, гумотехнічних виробів (транспортних стрічок, пасів, пожежних рукавів, амортизаторів, прокладок, ущільнювачів тощо), клеїв, ебонітів, електроізоляційних матеріалів, гумових виробів санітарно-гігієнічного, медичного, харчового і спортивного призначення.

Світове виробництво натурального каучуку зростає. Найбільшими виробниками його є Малайзія, Індонезія, Таїланд, Індія, Шрі-Ланка, Китай, В'єтнам.

§ 93. Синтетичні каучуки

Виробництво натурального каучуку не задовольняло потреби промисловості, що розвивалася, особливо транспорту, електротехніки, а пізніше й авіації. Тому вчені багатьох країн світу активно шукали способи добування синтетичного каучуку.

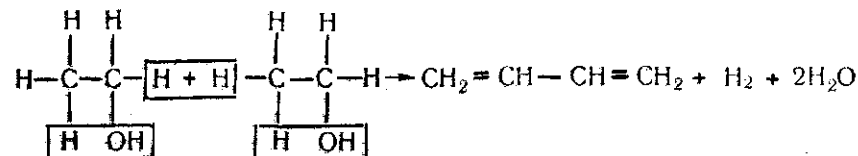
Вперше такий каучук (СК) добув французький хімік Гюстав Бушарда в 1879 р. при обробці ізопрену (продукту сухої перегонки натурального каучуку) соляною кислотою.

У 1899 р. російський хімік І. Л. Кондаков за допомогою каталітичної полімеризації диметилбутадієну добув каучукоподібну речовину. Під час першої світової війни Німеччина використала відкриття Кондакова і здійснила на його основі промислове виробництво каучуку. Проте якість його була невисока, і в 1918 р. (коли військова потреба відпала) виробництво каучуку припинилось.

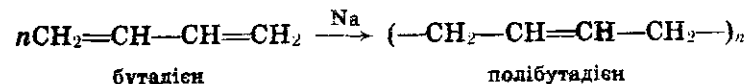
Особливий внесок у розробку теорії і практики добування синтетичних каучуків внесли російські хіміки В. М. Іпатьєв (1867—1952 рр.), С. В. Лебедев (1874—1934 рр.), О. Е. Фаворський (1860—1945 рр.) та ін.

З 1908 р. С. В. Лебедев досліджував полімеризацію ненасичених вуглеводнів і в 1910 р. встановив, що бутадієн здатний полімеризуватися й давати каучукоподібну речовину. Він дослідив процес полімеризації і сформулював закономірності, які визначають умови утворення каучукоподібних речовин.

Перше в світі велике промислове виробництво СК було здійснене у 1932 р. за способом С. В. Лебедева. Вчений наслідував природу. Оскільки натуральний каучук — полімер ізопрену (дієнового вуглеводню), то він також скористався дієновим вуглеводнем, тільки простішим і доступнішим — бутадієном, для добування якого використав етиловий спирт. Учений пропускав пару спирту над сумішшю каталізаторів. При цьому одночасно відбувались реакції дегідратації і дегідрування спирту з утворенням бутадієну:

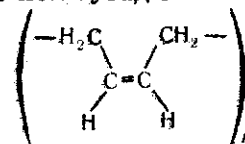


Полімеризацію бутадієну Лебедев проводив за наявності металічного натрію як каталізатора:



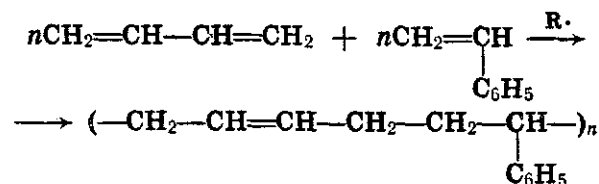
Утворений каучук називають натрій-бутадієновим, або бутадієновим. Він водо- і газонепроникний, але поступається перед натуральним каучуком еластичністю та зносостійкістю. У свій час цей каучук відіграв значну роль у розвитку народного господарства.

Останнім часом навчилися проводити стереоспецифічну полімеризацію бутадієну за допомогою металоорганічних каталізаторів, зокрема каталізатора Цігlera — Натта. Утворюється стереорегулярний *цис*-полібутадієн:



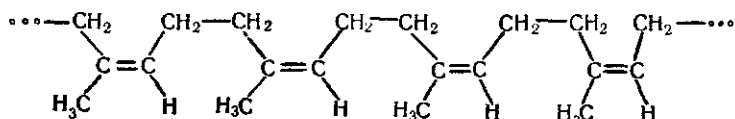
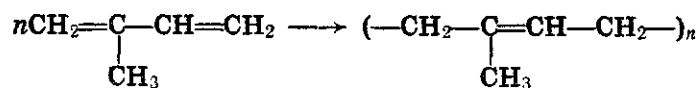
Цей каучук називають ще полівініловим (дивініловим) стереорегулярним, щоб відрізнити від полібутадієнового каучуку нерегулярної будови. Як виявилось, за стійкістю проти зношування він перевершує навіть натуральний каучук. Тому з дивінілового каучуку виготовляють протектори шин (зовнішня частина), які зношуються особливо швидко, взуття, ізоляційні вироби тощо.

Добувають тепер й інші види СК. Так, сополімеризацією дивінілу із стиролом під впливом радикальних ініціаторів добувають бутадієн-стирольний каучук:



Він має високий опір на розрив, більшу зносостійкість кращі діелектричні властивості тощо.

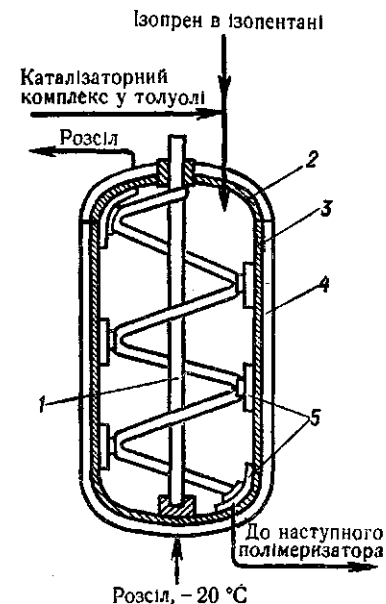
Сучасна промисловість виробляє також багато синтетичного ізопренового каучуку, який має подібну до натурального каучуку будову й отже, не поступається йому за своїми властивостями. Ізопреновий каучук добувають стереорегулярною полімеризацією ізопрену при наявності каталізатора Ціглера — Натта:



Утворений ізопреновий каучук (*цис*-поліізопрен) за властивостями не тільки подібний до натурального, а за деякими показниками навіть перевершує його. Він з успіхом використовується для заміни натурального каучуку у виробництві шин та інших виробів.

Процес стереорегулярної полімеризації здійснюється безперервно в батареї з послідовно з'єднаних полімеризаторів (мал. 82). Кожний з них являє собою апарат, обладнаний мішалкою 1 із скребковим пристроєм 5 для безперервного очищення внутрішньої поверхні реактора, оскільки утворений розчин полімеру дуже в'язкий. Ступінь полімеризації ізопрену досягає

95 %. Вихідна суміш являє собою розчин ізопрену в ізопентані (розчинник) і розчин каталізатора. Температура процесу підтримується в межах 18—25 °С за рахунок відведення теплоти через оболонку 4, що охолоджується розсолем. Полімеризація триває 2 год, після чого каталізатор руйнують метиловим спиртом, який подається в полімеризатор. Утворену клейку масу промивають водою і продавлюють струминками в гарячу воду, щоб відігнати легколеткий розчинник і використати його вдруге. А полімер виходить у вигляді кришки, яку висушують і переробляють на брикети.



§ 94. Загальні відомості про хімічні волокна

Волокнами називають матеріали, довжина яких у багато разів перевищує їх дуже малі розміри в поперечному перерізі, що часто вимірюється мікронами. За походженням усі волокна поділяються на *природні й хімічні*.

Природні волокна в свою чергу поділяються на: а) *білкові* (тваринного походження): вовна, наприклад овеча, і шовк — волокно, що виробляється майже виключно шовковичним шовкопрядом; б) *целюлозні* (рослинного походження): бавовна, джут, льон, коноплі; в) *силікатні волокна*: азбест та ін.

Хімічні волокна поділяють на *штучні*, які добувають хімічною переробкою природних полімерів, головним чином целюлози та її естерів (віскозне й ацетатне волокно), і *синтетичні* — із синтетичних полімерів (поліамідні, поліакрилонітрильні). До хімічних належать також волокна з неорганічних речовин (скловолокно).

Хімічні волокна мають переваги перед натуральними — широка сировинна база і можливість добування їх із найрізноманітнішими властивостями, які часто перевершують або відсутні у природних волокон. Хімічні волокна мають кращі механічні властивості (міцність, еластичність, зносостійкість) і менше

Мал. 82. Полімеризатор для синтезу стереорегулярних СК:
1 — мішалка; 2 — покриття; 3 — корпус;
4 — оболонка; 5 — скребки для очищення стінок.

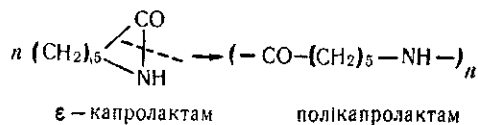
мнуться. Багато синтетичних волокон не зазнають впливу мікроорганізмів, не псуються мілью, виявляють стійкість проти агресивного середовища (особливо фторволоконно). Вони мають велику рентабельність виробництва і незалежні від кліматичних умов. Проте у них є істотний недолік — низька гігроскопічність (поліакрилонітрильні, поліефірні).

Хімічні волокна мають важливе значення в розвитку народного господарства. З них виробляють товари побутового призначення (тканини, трикотаж, замітники шкіри, хутра та ін.) й високоякісні технічні матеріали — корд, транспортні стрічки, спецтканини (фільтрувальні, йонообмінні та ін.). Широкого розповсюдження набули поліамідні, поліакрилонітрильні і поліефірні волокна.

Поліаміди являють собою гетероланцюгові полімери, оскільки в основному ланцюгу їх молекул, крім атомів Карбону, містяться й атоми інших елементів — Нітрогену у вигляді амідної групи $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Синтезовано багато поліамідів. З них найбільше практичне застосування має капрон, торговельні назви якого різні в різних країнах — найлон (США), перлон, дедерон (Німеччина), амілан, ніплон (Японія) тощо.

В основі добування цього полімеру лежить полімеризація капролактаму за схемою:



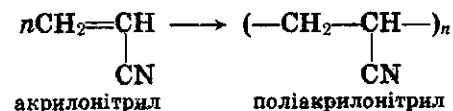
З добутого полікапролактаму формують поліамідне волокно — капрон.

Поліаміди — термопластичні полімери, що характеризуються легкістю, високою міцністю, витримують сильні розтягання і стиснення. Запалюються важко. Мають низьку гігроскопічність, витримують температуру прасування до 150 °С, атмосферостійкі, але без спеціальних добавок, чутливі до дії світла. Поєднання волокон високої механічної міцності з електроізоляційними й антифрикційними (з низьким коефіцієнтом тертя) властивостями, з корозійною і хімічною стійкістю зробили поліаміди одним із найуживаніших матеріалів. Так, капрон у вигляді пластмаси використовується як конструкційний матеріал в авто- й авіапромисловості, машино- і приладобудуванні. З нього виготовляють шестерні, вкладиші підшипників, втулки, ролики, муфти, повзуні, лопасті гребних гвинтів і вентиляторів, деталі електроізоляційного призначення, медич-

ні інструменти, плівкові матеріали, лакові покриття, суміші для просочування тканини й шкіри та ін.

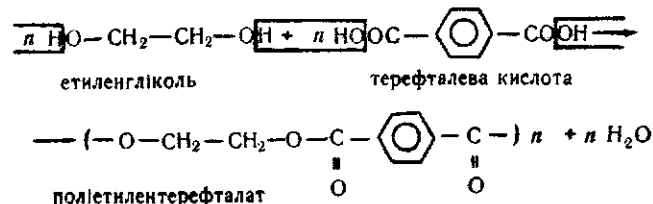
Висока еластичність, міцність і здатність до волокноутворення дають можливість застосовувати поліаміди й для виробництва тканин, хутра, килимів, корду, штучної шкіри.

Поліакрилонітрил добувають полімеризацією акрилонітрилу (вінілціаніду) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, який являє собою безбарвну рідину з неприємним різким запахом, дуже отруйну, мало розчинну у воді. Використовується для добування синтетичного каучуку і виробництва волокон:



З утвореного поліакрилонітрилу формують синтетичне волокно нітрон, яке не руйнується при кип'ятінні у воді, при прасуванні (до 150 °С), надзвичайно стійке проти впливу атмосферного середовища, світла і різних розчинників. Запалюється важко. На дотик нагадує вовну. Має високу еластичність і стійкість до наданої форми, добрі теплоізоляційні властивості, але низьку гігроскопічність. Нітрон мало стирається, мало мнеться, майже не усаджується, не гниє, не боїться молі. Завдяки таким властивостям поліакрилонітрильні волокна використовують для виготовлення фільтрувальних тканин, брезентів, транспортних стрічок, рибальських сіток, а у вигляді штапелю (коротких відрізків волокон) — для виготовлення верхнього трикотажу, хутра, килимів.

Поліефірні волокна. Серед них найбільше значення має поліетилентерефталат (лавсан). Його добувають поліконденсацією етиленгліколю і терефталевої кислоти:



Поліетилентерефталат випускають під назвами лавсан, дакрон, терилен, тергаль, теторон, елана тощо.

Поліефірні волокна термопластичні, розм'якшуються при 240 °С, плавляться при 260 °С. Вони мають низьку гігроскопічність, швидко висихають, термо-, світло- й атмосферостійкі.

Міцні на розривання. Добре зберігають форму. Тканини з лавсану при температурі нижче 80 °С не мнуться, мають високі еластичні і теплоізоляційні властивості, але під час прання їх не можна кип'ятити.

У вигляді штапельного волокна лавсан використовують у виготовленні одягу, тюлю, килимів, технічного сукна, фільтрувальних тканин, а у вигляді нитки — у виробництві шинного корду, тканин для конвеєрних стрічок, пожежних рукавів та ін.

Добування хімічних волокон. Принципова схема виробництва хімічного волокна єдина для усіх видів вихідної сировини і включає чотири стадії: а) добування вихідного полімеру; б) виготовлення прядильної маси; в) формування волокна; г) його обробку.

Перша стадія. Добувають вихідний полімер за допомогою хімічних реакцій, розглянутих вище.

Друга стадія полягає в тому, щоб із утвореного полімеру виготовити прядильну масу (розчин полімеру або розплав). Необхідно забезпечити міцність волокна, а для цього треба, щоб між сусідніми макромолекулами діяли значні міжмолекулярні сили притягання. Це можливо лише між молекулами з лінійною структурою (інколи з розгалуженою, якщо бічні ланцюги невеликі) та правильним розміщенням молекул (паралельно одна одній). Для цього й переводять полімер у розчин або розплавляють.

Третя стадія. Добутий розчин або розплав ретельно очищають фільтруванням від механічних домішок і пухирців повітря, після чого прядильну масу продавлюють крізь фільтри (мал. 83). Кожна струминка, що виходить з отвору фільтри, твердне, утворюючи елементарне волокно.

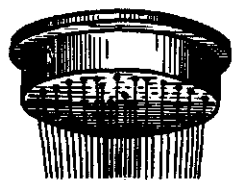
Волокно прядуть трьома способами: 1) мокре прядіння з розчину; 2) сухе з розчину; 3) сухе з розплаву.

У процесі мокрого прядіння струминки тверднуть у розчині електроліту внаслідок коагуляції полімеру. Його застосовують, наприклад, для формування віскозного волокна.

Під час сухого прядіння з розчину струминки тверднуть в потоці теплого повітря внаслідок видалення розчинника з прядильного розчину. Так дістають ацетатне волокно, а також деякі синтетичні волокна.

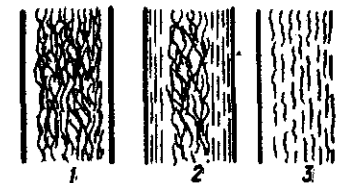
При сухому прядінні з розплаву струминки тверднуть в потоці холодного повітря. Так дістають багато синтетичних волокон.

Далі, незалежно від способу тверднення волокон, витягують елементарні волокна за



Мал. 83. Фільтр з елементарним волокном.

допомогою намотувальних пристроїв (бобін, роликів, центрифуг). При формуванні й витягуванні лінійні ланцюги макромолекул орієнтуються вздовж осі утвореного волокна (мал. 84). Сформовані пучки елементарних волокон скручуються у безперервні нитки або ріжуться на короткі відрізки по 30—150 мм — штапельки, з яких потім прядуть нитки.



Мал. 84. Орієнтування лінійних макромолекул при формуванні волокна:

1 — безладне розташування молекул; 2 — частково орієнтоване; 3 — орієнтоване.

Четверта стадія полягає в обробці добутого волокна реагентами. Це видалення домішок промиванням, вибілювання, фарбування, висушування і деяка текстильна підготовка (для ниток — замаслювання, крутіння, перемотування, надання звивистості тощо). Обробка надає волокну різних властивостей, необхідних для переробки його у вироби.

Історична довідка. Перше промислове виробництво хімічного волокна (штучного) з нітрату целюлози було організоване в 1891 р. у Франції. У 1896 р. в Німеччині було створене виробництво гідратцелюлозного мідно-аміачного волокна, а в 1905 р. у Великобританії — віскозного. До 1918—1920 рр. належить розробка способів виробництва ацетатних волокон.

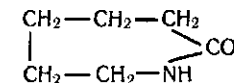
Перше синтетичне волокно — полівінілхлоридне — було випущене у 1932 р. в Німеччині, у 1940 р. там було організоване й виробництво полікапроамідного волокна (капрон, найлон, анід). У 50—60-ті роки в різних країнах було освоєно промислове виробництво поліакрилонітрильних, поліолефінових, поліефірних та інших синтетичних волокон. Промислове виробництво першого вітчизняного синтетичного волокна (капрону) було організоване наприкінці 40-х років.

§ 95. Виробництво капронового волокна

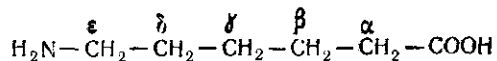
Пригадайте властивості капрону і його застосування.

Капрон добувають за допомогою полімеризації капролактаму.

Капролактаму — кристалічна речовина білого кольору з дуже неприємним запахом, температура плавлення 69 °С, розчинна у воді. Його формула:

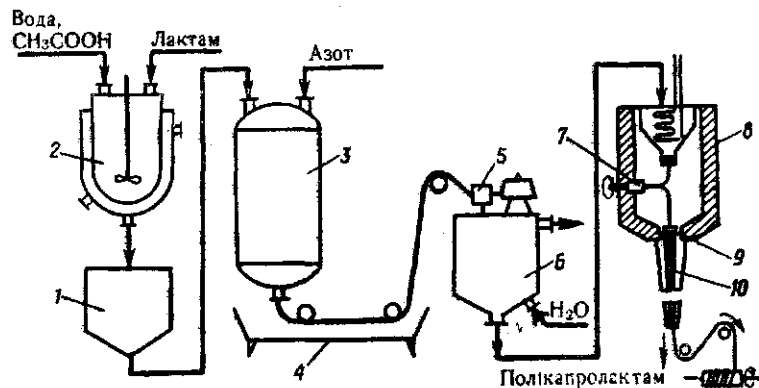


Капролактam являє собою лактам ϵ -амінокапронової кислоти. Лактамами — це циклічні амідни карбонових кислот. Капролактam — циклічний амід ϵ -амінокапронової кислоти, формула якої



Капролактam добувають з бензолу, фенолу, циклогексану. З добутого капролактаму як вихідного мономера за допомогою ступінчастої полімеризації автоклавним способом (під тиском) добувають полікапролактam (мал. 85).

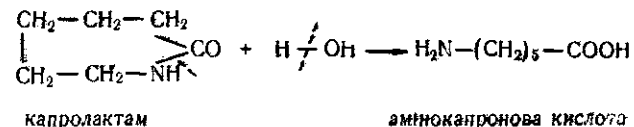
В емальованому котлі з мішалкою 2 і водяним підігрівом до 70—75 °С розплавляють капролактam. Розплав змішують з дистильованою водою, яка виконує роль активатора, після чого додають оцтову кислоту (1 %) для регулювання молекулярної маси полімеру. Розчин через фільтр 1 надходить у сталевий автоклав 3 полімеризації, яку проводять при температурі 250 °С і під тиском 1,5 МПа в атмосфері азоту, ретельно очищеного від домішок кисню, щоб запобігти окисненню утвореного поліаміду (смоли капрону). За цих умов під впливом молекул води лактамний цикл руйнується з утворенням амінокапронової кислоти, яка реагує з капролактамом за схемою: димер, тример і т. д. до утворення полімеру із ступенем полімеризації 150—200. Спрощено процес можна уявити так:



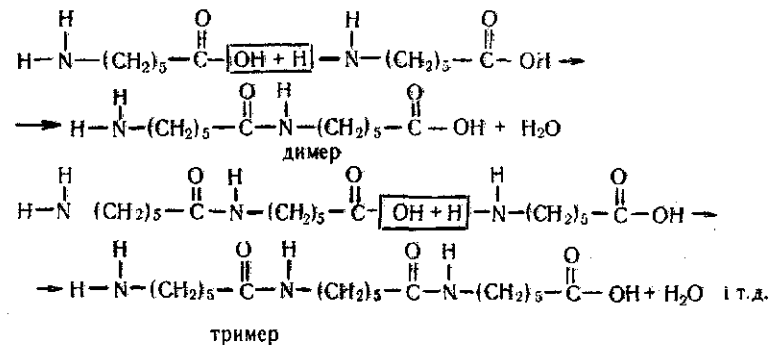
Мал. 85. Схема виробництва полікапролактаму:

1 — фільтр; 2 — апарат для розчинення капролактаму; 3 — автоклав; 4 — охолоджувальна ванна з водою; 5 — дробарка; 6 — екстрактор; 7 — насос; 8 — плавильна голівка; 9 — фільтр; 10 — шахта.

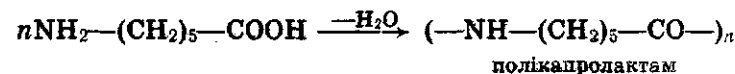
а) гідроліз капролактаму:



б) поліконденсація амінокапронової кислоти:



Отже, в загальному вигляді:



Утворений полімер — смола капрону — видавлюється азотом з автоклава 3 у ванну з холодною водою 4, і він застигає у вигляді твердої пружної стрічки, яка надходить у дробарку 5. Тут вона подрібнюється, розкришується і у вигляді полімерної кришки подається в екстрактор 6 для зм'якшування киплячою водою. При цьому з кришки екстрагуються непрореагований мономер і низькомолекулярні полімери, які видаляються з верхньої частини екстрактора.

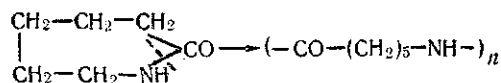
Капронове волокно формується в прядильній машині. Полімерну кришку, що виходить з екстрактора, висушують під вакуумом і засипають у бункер, нижня частина якого вбудована у плавильну голівку 8. Тут за допомогою спіралі для електрообігрівання кришка розплавляється при температурі 260—270 °С. Розплав дозувальним насосом 7 під тиском 3—6 МПа продавлюється через фільтр (шар кварцового піску) і фільтру 9 із швидкістю близько 1500 м/хв у високу шахту 10, де струминки розплавленого полімеру тверднуть у потоці холодного повітря (сухе прядіння з розплаву). Утворюються товсті волокна, які витягують намотуванням на бобіну. Витягування

сприяє дальшій орієнтації макромолекул вздовж волокна (мал. 85), що значно підвищує його міцність за рахунок збільшення кількості мікромолекулярних зв'язків. В основному водневі зв'язки утворюються внаслідок взаємодії груп NH

та CO (—NH...O=C—).

Добуте волокно ще не готове до використання, йому треба надати різних властивостей, потрібних для переробки його у виріб. Для цього волокно ретельно очищають від різних реагентів і розчинників, що застосовувалися під час його виробництва, у разі потреби вибілюють і фарбують. Аналогічно виготовляють й інші поліамідні волокна — енант, анід. Всі вони характеризуються високою стійкістю проти стирання, багаторазового згинання, міцністю на розрив. Вони не гниють, мають низьку гігроскопічність, але малостійкі проти дії кислот: під їх впливом макромолекули гідролізуються за місцем амідних зв'язків.

Останнім часом полімеризацію капролактаму безперервним способом проводять за наявності каталізатора. Розплав капролактаму з каталізатором витримують у печі протягом 5—20 год при температурі 240—280 °С. Відбувається полімеризація з розривом циклу в капролактамі:



ε — капролактаму

полікапроамід

Після видалення низькомолекулярних продуктів розплав полікапроаміду подається на формування волокна, як ми вже розглядали (мал. 86, 7, 8, 9, 10).

Запитання і завдання для самоконтролю

323. Як ви розумієте твердження, що всі полімери — високомолекулярні сполуки, але не всі ВМС — полімери?
324. Розкрийте народногосподарське значення полімерів. Чим воно зумовлене?
325. Покажіть зв'язок будови полімерів з їх властивостями.
326. Яка залежність між молекулярною масою полімерів і їх властивостями?
327. Як класифікують полімери?
328. Що вам відомо про полімеризацію як спосіб добування полімерів?
329. Що таке сополімеризація й чим вона характерна?
330. Що таке поліконденсація і як вона здійснюється?

331. Що являє собою поліетилен? Розкрийте зв'язок між його властивостями і застосуванням.

332. Користуючись малюнком 79, поясніть хід процесу добування поліетилену під підвищеним тиском.

333. Покажіть, як змінюються властивості поліетилену, добутого під низьким і високим тиском.

334. Які властивості виявляють феноло-формальдегідні смоли і пластмаси на їх основі і з якою метою їх використовують?

335. Запишіть у загальному вигляді рівняння реакції поліконденсації фенолу й формальдегіду і поясніть, як утворюється новолачна і резольна смоли.

336. Які види фенопластів ви знаєте? Від чого залежить їх різноманітність?

337. Що являє собою натуральний каучук, як його добувають і для чого використовують?

338. Як можна пояснити найхарактернішу властивість каучуку — еластичність?

339. Розкрийте суть вулканізації каучуку. Які види вулканізації ви знаєте? Для чого вона використовується?

340. Чому довгий час не вдавалося добути синтетичний каучук?

341. Де, хто, коли і як здійснив перший у світі промисловий синтез каучуку? Запишіть необхідні рівняння реакцій.

342. Що спільного й відмінного між бутадієновим і дивініловим каучуком? Запишіть у скороченому вигляді відповідні структури.

343. Яка хімічна реакція лежить в основі добування бутадієн-стирольного каучуку? Запишіть рівняння реакції і зазначте характерні властивості цього виду СК.

344. Що являє собою синтетичний ізопреновий каучук і як його добувають?

345. Чому синтетичний ізопреновий каучук не поступається за властивостями натуральному?

346. Дедалі більшого значення набуває хлоропреновий СК, який за світло-, термо- і маслостійкістю перевершує натуральний. Він не горить, інертний до багатьох органічних розчинників, його використовують для виготовлення безостійких гумових виробів, мікропористої гуми і як ізоляційний матеріал. Запишіть рівняння полімеризації хлоропрену, знаючи, що він за своєю будовою нагадує ізопрен, але місце метильної групи в його молекулі займає хлор.

347. Нині змінилася сировинна база виробництва СК. Бутадієн добувають не з етилового спирту, як за часів С. В. Лебедева, а з вуглеводнів, що містяться в нафтових газах. Запишіть рівняння реакцій добування: а) бутадієну дегідруванням бутану; б) ізопрену дегідруванням ізопентану (2-метилбутану).

348. Які матеріали називають волокнами і як їх класифікують?

349. У чому переваги хімічних волокон перед натуральними?

350. Що являють собою поліаміди? Яка хімічна реакція лежить в основі виготовлення поліамідного волокна?

351. Покажіть зв'язок властивостей капрону і його застосування (як пластмаси і як волокна).

352. Що являє собою акрилонітрил і для чого його використовують?

353. Запишіть рівняння полімеризації акрилонітрилу й зазначте властивості утвореного поліакрилонітрилу. З якою метою його використовують?

354. Запишіть рівняння поліконденсації етиленгліколю і терефталевої кислоти й на прикладі поліетилентерефталату дайте загальну характеристику властивостей поліефірних волокон. З якою метою їх використовують?

355. Які стадії можна виділити у виробництві хімічних волокон? Схарактеризуйте кожну з них.

356. Що являє собою капролактam? Як з нього добувають полікапролактam? Запишіть рівняння необхідних реакцій.

357. Користуючись малюнком 85, поясніть хід процесу виготовлення капронового волокна.

§ 96. Хімія навколишнього середовища

Поняття про біосферу. *Біосфера — це область поширення життя на Землі, склад, структура й енергетика якої визначаються головним чином минулою або сучасною діяльністю живих організмів.* Біосфера включає нижню частину атмосфери (тропосферу), води річок, озер, морів, океанів (гідросферу) і заселену організмами (живою речовиною¹) верхню тверду оболонку земної кулі (літосферу). Термін «біосфера» введений у 1875 р. австралійським вченим Е. Зюссом.

Як жива оболонка Землі біосфера під впливом фізико-хімічних факторів пройшла в своєму розвитку ряд біологічних епох і ось вже 2—3 млрд. років перебуває в стані динамічної рівноваги. Це пояснюється тим, що організми та середовище їх проживання нерозривно поєднані і взаємодіють один з одним, утворюючи цілісну динамічну систему.

Довгий час екологічний розвиток біосфери був гармонійним. До нинішнього століття людина не дуже відчутно впливала на збалансовану в процесі розвитку екологічну ситуацію. Але навіть у минулому столітті окремі вчені вже вивчали цей вплив у зв'язку з бурхливим розвитком промислового виробництва. У 1869 р. з'явився термін «екологія», введений німецьким вченим Е. Геккелем.

На початку ХХ ст. різко посилювався вплив людини на природу, і екологія почала набувати особливого значення як наукова основа раціонального природокористування й охорони живих організмів. Поступово збільшувалася кількість відходів хімічних та інших промислових підприємств, які викидалися у повітря і в воду. Безперечно, в атмосфері відбувалися

¹ *Жива речовина* — сукупність живих організмів біосфери. Поняття введено В. І. Вернадським у його вченні про біосферу та роль живих організмів у кругообігу речовин і енергії в природі.

й тепер відбуваються фотохімічні процеси, а у воді — фізико-хімічні, за допомогою яких перероблюються речовини, що їх забруднюють, тому баланс відновлюється. Однак на початок 20-х років нинішнього століття людина викинула в атмосферу і воду стільки забрудників, що вони почали порушувати природні процеси відновлення балансу. В. І. Вернадський, перший президент Академії наук України (1919 р.), ще у 1926 р. створив вчення про біосферу як активну оболонку Землі, в якій сукупна діяльність живих організмів, у тому числі й людини, проявляється як геохімічний фактор планетарного масштабу і значення. Він запропонував термін «ноосфера», маючи на увазі саме таку оболонку земної кулі, де відбувається взаємодія природи і людського суспільства.

Але тільки в 70-ті роки ХХ ст. починає створюватися екологія людини (соціальна екологія), яка вивчає закономірності взаємодії суспільства і природи. Виникає нагальна потреба охороняти природу, кожний з її окремих компонентів — атмосферу, водні ресурси, ґрунти, надра, ландшафти, рослини, тварин і людину. Адже всі вони екологічно взаємопов'язані: порушення одних викликає зміни в інших. Наприклад, при спалюванні палива, що містить сірку, в атмосферу потрапляють її оксиди, які з водяною парою утворюють кислоти, що забруднюють ґрунт і воду. Широке і безграмотне застосування пестицидів спричинює ланцюгове забруднення атмосфери, води, ґрунтів і негативно впливає на рослини, тварин, людину. Досить стійкі хімічні речовини нагромаджуються в одних організмах і легко передаються по ланцюгах живлення до інших. При цьому їх вміст у кожному наступному ланцюзі зростає у сотні і навіть у тисячі разів. Тому й постала одна з найважливіших глобальних проблем сучасності — захист біосфери від забруднення різними викидами.

Джерела забруднення та види забрудників. Промислові підприємства постійно викидають в атмосферу мільйони тонн різних речовин, шкідливих для здоров'я людей, для життєдіяльності рослин, тварин та інших організмів. Кількість хімічних речовин, що забруднюють біосферу, постійно збільшується. Вони викидаються у повітря електростанціями, хімічними підприємствами, транспортом. І хоча хімічні підприємства дають меншу кількість викидів в атмосферу, ніж енергетика і транспорт, але за асортиментом забрудників та їх токсичністю вони посідають чи не перше місце.

До небезпечних забрудників атмосфери належить оксид сульфуру (IV), який у великих кількостях потрапляє в повітря разом із відхідними газами енергетичних, металургійних, сульфатно-кислотних підприємств. Він не тільки спричинює корозію м

талевих конструкцій і споруд, а й призводить до захворювання людей, загибелі тварин та зелених насаджень. Кількість оксиду SO_2 , що нині викидається в атмосферу, істотно перевищує загальне витрачання його на виробництво сульфатної кислоти. Дуже отруйними є оксиди NO й CO , які можуть спричиняти металевий кінець, та ненасичені вуглеводні. Навіть такий «м'який» забрудник, як CO_2 , нагромаджуючись в атмосфері, може викликати глобальну катастрофу — «парниковий» ефект (зменшення розсіювання й відбивання сонячного світла та перегрівання атмосфери).

Крім того, промислові підприємства забруднюють і отруюють водойми стічними водами. Найбільшу кількість шкідливих стоків дають заводи целюлозно-паперової, хімічної й нафтохімічної промисловості. Особливу небезпеку становить забруднення джерел води такими металами, як ртуть, свинець, кадмій, мідь, цинк і хром. Наприклад, ртуть у воді перетворюється на міцну сполуку (диметилмеркурій), яка, потрапляючи в організм, накопичується там. Значні кількості ртуті викидаються целюлозно-паперовими та електролітичними підприємствами. Сполуки Купруму, Цинку, Кадмію й Хрому потрапляють у водойми із стічними водами металургійних і хімічних підприємств, свинець — з дощовою водою, яка містить токсичні компоненти вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння.

Іншим джерелом забруднення водойм є сільське господарство. Якщо його нерационально вести, то надмірна кількість хімічних елементів з мінеральними добривами й пестицидами потрапляє в ґрунт, а далі надлишок добрив і отрутохімікатів змивається дощами в річки й озера, забруднюючи їх. Отже, якщо в забруднюванні атмосфери в першу чергу винні енергетика й автотранспорт, то в забруднюванні водойм на перше місце виходить хімічна промисловість та суміжні з нею галузі, що ґрунтуються на хімічних процесах.

Особливий вид забрудників становлять радіоактивні речовини — відходи атомних реакторів. Із знешкодженням цих відходів пов'язані великі труднощі, адже контейнери, в яких вони зберігаються, з часом руйнуються. Існує можливість забруднення повітря радіоактивними речовинами, бо через порушення нормального режиму роботи станції вони можуть потрапляти в повітря. Дотепер тривають дискусії про те, наскільки «чистими» можуть бути атомні реактори, проте — і це найгірше — відповідь на чимало питань можна дістати через кілька десятиліть, бо генетичні зміни проявляються лише протягом життя трьох поколінь. Через це окремі вчені, з огляду на екологічну ситуацію, пропонують розвивати сонячну енергетику (запаси сонячної енергії безмежні), що допоможе розв'язати ті завдання,

які покладаються на атомну енергетику, і захистити навколишнє середовище.

Гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин, у тому числі й радіоактивних, у повітрі, воді, ґрунті розроблені й затверджені вченими-гігієністами в усіх цивілізованих країнах світу. Це такі допустимі концентрації атмосферних забруднень, які не справляють на людину прямого чи непрямого впливу, не знижують її працездатності, не позначаються негативно на самопочутті і настрої. Для кожної речовини встановлено два нормативи: разова ГДК (вплив до 20 хв) і середньодобова. Для води ГДК шкідливої речовини встановлюється за тим впливом, якому відповідає найменший показник порогової або допорогової концентрації з урахуванням загальносанітарного стану водойми.

У нашій державі затверджено понад 160 нормативів, що визначають ГДК різних речовин в атмосфері, і майже 500 — у водоймах. Значення ГДК наводяться у довідниках. Санітарний нагляд і контроль за рівнем забруднення повітряного й водного басейнів покладений на установи санітарно-епідеміологічної служби Міністерства охорони здоров'я і Міністерства екології України.

§ 97. Охорона повітряного басейну

Шкідливі домішки, які надходять в атмосферу, поділяються на дві групи: а) завислі частинки (аерозолі); б) газо- і пароподібні речовини.

До першої групи належать завислі частинки неорганічного й органічного характеру і малолеткі частинки рідини, які в повітрі утворюють стійкі тумани. Забруднення неорганічного походження — це найдрібніші частинки руд, пустої породи, алюмосилікатів, різних солей, мінеральних добрив, ґрунту та інших речовин. Аерозолі органічного походження — це пиловидні викиди кам'яного вугілля, сланців, торфу, деревини, сажі, гуми, асфальту, засобів захисту рослин. Тумани утворюють кислоти (сульфатна, фосфатна) та їх оксиди, які розчиняються у водяній парі повітря, а також важкі рідкі залишки, що викидаються в атмосферу нафтопереробними підприємствами, транспортом, сільськогосподарською авіацією.

Друга група — це газо- й пароподібні забрудники: галогени й галогенопохідні, газоподібні оксиди, альдегіди, кетони, спирти, етери, вуглеводні, аміни, меркаптани, сірководень та багато інших компонентів, переважно органічного походження.

Більш оптимальний спосіб захисту атмосфери від шкідливих викидів — це раціональна організація нових виробничих процесів і вдосконалення існуючих. Вчені працюють над тим, щоб повністю виключити або максимально скоротити попадання шкідливих газів у навколишнє середовище. Цього можна досягти: а) застосуванням замкнених циклічних схем окремих процесів і всього виробництва; б) впровадженням безвідхідних процесів на основі комплексного використання сировини й відходів; в) удосконаленням апаратури, установок, механізмів; г) переходом до нових джерел енергії. Так, кольорова металургія вже тепер дає оксиди сульфуру для виробництва сульфатної кислоти (близько 30 %), які раніше викидалися в атмосферу.

У металургії істотного скорочення шкідливих викидів в атмосферу можна досягти за рахунок переходу на безкоксовий спосіб прямого відновлення руди з наступним виплавлянням сталі в електропечах.

Повітряні басейни міст і населених пунктів стануть значно чистішими, якщо перейти до централізованого опалення і замінити твердого палива на газоподібне, яке набагато менше забруднює повітря. Щодо автотранспорту, то потрібно вдосконалювати двигуни внутрішнього згорання, використовувати пристрої для нейтралізації вихлопних газів, відмовитися від етилування бензину, замінити двигуни, які працюють на ньому, іншими видами двигунів, що можуть працювати на зрідженому газі, водні, електричній енергії. Проте сучасний стан техніки й технології ще не дає можливості повністю запобігти викидам шкідливих речовин в атмосферу. Тому більш доступним засобом захисту повітря є поки що різноманітні газоочисні споруди, пиловловлювачі (мал. 10), фільтри (мал. 11), промивні та вбирні башти тощо, а також широке озеленення міст і населених пунктів.

§ 98. Охорона водного басейну

Основні джерела забруднення води поділяються на три групи: а) *хімічні* — кислоти, луги, солі, пестициди, мийні засоби, феноли та інші органічні речовини, деякі катіони; б) *біологічні* — бактерії, віруси, інші хвороботворні організми, водорості, фекалії, лігнін; в) *фізичні* — радіоактивні частинки, завислі тверді речовини, пісок, шлам та ін. Вони можуть входити до складу різних стічних вод і зумовлювати їх токсичну дію на біосферу. Відомі факти, коли в організмі риб виявлено ртуть або радіонукліди. У деяких річках трапляються так звані «мертві» частини, тобто вони настільки забруднені, що в них відсутня необхідна кількість кисню для розмноження й розвитку

бактерій, які беруть участь у розкладанні хімічних забрудників. Тур Хейердал зазначав у 1969 р. під час другої подорожі через Тихий океан, що він виявив забрудники у 1000 милях від берега.

Неорганічні забрудники, потрапляючи у водойми, змінюють властивості води, впливають на живі організми, утворюють нерозчинні осадки. Органічні забрудники викликають окиснювальні процеси, на які витрачається розчинений у воді кисень, що призводить до дефіциту кисню, необхідного для життєдіяльності рослин та інших живих організмів.

Забруднення водойм стічними водами завдає шкоди багатьом галузям народного господарства і створює дефіцит чистої питної води. Нестача питної води спричиняється й тим, що промисловість споживає багато прісної води. Більш радикальний спосіб охорони водойм від виснаження і забруднення — це різке зменшення промислових стічних вод, аж до повної їх ліквідації на основі циркуляційних процесів, що працюють за замкнутим циклом водопостачання, тобто широке впровадження безстічних виробництв.

Способи очищення стічних вод поділяються на чотири групи: механічні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні.

Механічні способи — проціджування, відстоювання, фільтрування — застосовують для очищення води від крупнодисперсних завислих частинок. Для цього використовують решітки, відстійники, гідроциклони, фільтри.

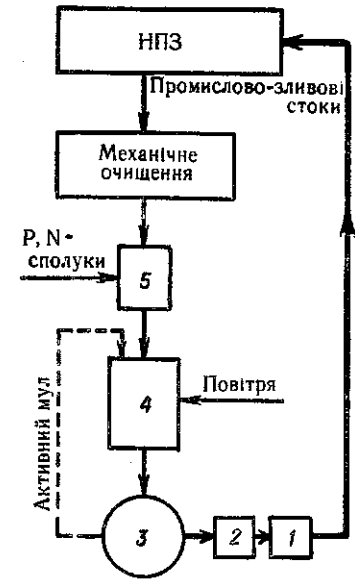
Фізико-хімічні способи використовують для очищення води від дрібнодисперсних, колоїдних і розчинних речовин. Вони ґрунтуються на відмінності властивостей води і домішок, які в ній містяться. До таких способів належать флокація, коагуляція, екстракція розчинниками, дистиляція, ректифікація, адсорбція, осмос та ін.

Хімічні способи очищення стічних вод полягають у нейтралізації кислот і лугів, осадженні домішок. При хімічному очищенні відбуваються реакції окиснення — відновлення, осадження, конденсації та ін. Хімічні способи характеризуються великим витрачанням реагентів, використанням громіздкої апаратури, особливо відстійників. Крім того, виникає проблема зберігання й використання утворених осадків. З хімічних способів очищення води важливе значення мають хлорування й озонування промислових стоків і питної води.

Біологічні способи найбільше використовуються для очищення промислових і побутових стічних вод. З цією метою застосовують різні види мікроорганізмів, які вловлюють шкідливі домішки і переробляють на нешкідливі — воду, оксиди карбону (IV), нітрат- і сульфат-іони, а також на так званий

активний мул, до складу якого входять різні бактерії. Існує два основних методи біологічного очищення: аеробний — при безперервному надходженні кисню повітря й анаеробний — при відсутності кисню.

Найбільшого розповсюдження набув біохімічний спосіб аеробного очищення стічних вод (мал. 86). Він вимагає певних умов реалізації: щоб температура була не вищою за 40 °С, кислотність середовища у межах рН 5,5—8,5, вміст кисню у воді не менше 1 мг/дм³, щоб відбувалося інтенсивне перемішування для підтримки активного мулу в завислому стані і проводилося додаткове введення сульфату й нітрату амонію, карбаміду, суперфосфату для нормальної життєдіяльності мікроорганізмів. Цей спосіб дає можливість досягти повного окиснення й знешкодження стічних вод, використовуючи просте апаратне оформлення. Він характеризується невеликими експлуатаційними витратами. Недолік — мала швидкість окиснення, яка спричиняється великими обсягами очисних споруд: аеротенків¹, біологічних ставків, біологічних фільтрів та ін.



Мал. 86. Схема біохімічного очищення й повторного використання стічних вод нафтопереробного заводу:

1 — насосна станція; 2 — доочищення; 3 — вторинні відстійники; 4 — аеротенки; 5 — змішувач.

§ 99. Охорона ґрунтів

Ґрунт (земля) — одне з найцінніших багатств природи. Із загальної площі суші лише 10 % припадає на орні землі, 17 % становлять луки й пасовиська, 28 % — ліси і 45 % — це непридатні для землеробства території (пустелі й напівпустелі, льодовики, площі, зайняті містами, селищами, підприємствами, спорудами, комунікаціями). До того ж під впливом господарської діяльності людини земельний фонд має тенденцію до скорочення.

¹ Аеротенк — залізобетонний резервуар для біологічного очищення стічних вод активним мулом (бактеріями-мінералізаторами та нижчими організмами) з продуванням повітря.

Землі, що обробляються, дають людству 80 % харчових ресурсів. Тому бережливе ставлення до земельного фонду — життєва необхідність людства. Захист ґрунтів і взагалі земельних надр має важливе значення для збереження і відтворення флори і фауни, корисних копалин. Але під впливом господарської діяльності людини відбувається забруднення ґрунтів стічними водами і твердими відходами підприємств (шлаки, шлами), побутовими покидьками, внесенням надлишків добрив і пестицидів, атмосферними опадами, які забруднені шкідливими викидами хімічних та інших підприємств, транспорту тощо. Все це згубно впливає на рослинний і тваринний світ. Адже речовини, що надійшли в ґрунт, потрапляють в організм людини через середовища, які контактують з ґрунтом (вода, повітря, рослини), по біологічних ланцюгах: ґрунт — рослини — людина. Тому і для ґрунтів розроблені гранично допустимі концентрації речовин з урахуванням не тільки небезпеки, яку вони становлять при безпосередньому контакті, а й наслідків вторинного забруднення середовищ, що контактують із ґрунтом. Наприклад, відомі випадки отруєння людей в Японії сполуками кадмію через рис, що вирощувався на полях, зрошуваних водами, в які надходили неочищені стоки алюмінієвих підприємств.

Найголовніші заходи щодо охорони ґрунтів від забруднень такі:

зниження шкідливих викидів в атмосферу і зменшення забруднених стічних вод;

розміщення відвалів на ділянках землі, які не мають господарського значення (яри, заплави, кар'єри тощо);

поховання особливо шкідливих відходів, у тому числі радіоактивних, у геологічно ізольовані шари;

суворе додержання науково обґрунтованих методик внесення добрив і обробки рослин пестицидами.

Короткий огляд питань охорони природи від забруднень дає можливість встановити, що найголовніший напрям дальшого прогресу в захисті навколишнього середовища — переведення промислових підприємств, і в першу чергу хімічних, у безвідхідні виробництва на основі комплексного використання всіх компонентів вихідної сировини за замкнутою циклічною схемою.

Запитання і завдання для самоконтролю

358. Що таке біосфера і які компоненти її ви знаєте?

359. Який зміст ви вкладаєте у поняття «жива речовина» і хто вперше ввів його в науку?

360. Що таке «екологія», хто і коли запропонував цей термін?

361. Чому діяльність людини, суспільства в цілому В. І. Вернадський розглядав як геохімічний фактор впливу на природу? Відповідь умотивуйте.

362. Що таке «ноосфера» і хто запропонував цей термін?

363. Які джерела забруднення біосфери ви знаєте?

364. Назвіть і прокоментуйте найважливіші забрудники навколишнього середовища.

365. Що таке ГДК шкідливих речовин? Які служби здійснюють контроль за їх рівнем?

366. Які шкідливі домішки забруднюють повітря і за допомогою яких пристроїв чи споруд можна максимально зменшити попадання їх в атмосферу?

367. Які напрями захисту атмосфери ви знаєте?

368. Які основні джерела забруднення водойм ви знаєте?

369. Який вплив справляють на воду неорганічні й органічні забрудники?

370. Схарактеризуйте основні групи способів очищення стічних вод.

371. Як, на вашу думку, можна охороняти водні басейни?

372. Обґрунтуйте, чому ставлення людини до землі має бути особливо уважним і бережливим.

373. Які джерела забруднення ґрунтів ви знаєте? Як забруднення ґрунту пов'язане із здоров'ям людини?

374. Як можна захистити ґрунти від забруднень?

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

- Авогадро А. 47
Агрикола Г. 158
Андрєв І. І. 74
Андріанов К. А. 239
Аррєніус С. 129
Базаров О. І. 85
Байєр А. 203, 256
Бакеланд Л. 256
Бекетов М. М. 130
Бессемер Г. 9, 158, 159
Бош К. 59, 65
Бунге М. А. 130
Бутлеров О. М. 203
Бушард́а Г. 239, 258
Вернадський В. І. 271, 272
Вольта А. 129
Габер Ф. 59, 65
Гаврилов М. І. 188
Гальвані Л. 129
Геккель Е. 271
Гізе Ф. І. 130
Гудьїр Ч. 257
Залозецький Р. В. 188
Зінін М. М. 173, 203
Зюсс Е. 271
Іпатьєв В. М. 259
Кістяківський В. О. 130
Кондаков І. Л. 239, 258
Коновалов Д. П. 130
Кучеров М. Г. 203, 222
Лапшин В. І. 130
Лебєдєв С. В. 239, 259
Ле Шательє А. 47, 61, 71, 183, 193, 196, 215
Лисенко К. І. 188
Ломоносов М. В. 104, 113
Лукасеви́ч І. 187
Марковников В. В. 176, 203
Мартен П. 9, 159
Медведєв С. С. 239
Меңделєв Д. І. 172, 175, 186, 188, 204
Мітчєрліх Е. 173, 203
Нагга Дж. 251
Нєрнст В. 129
Нобель А. 204
Оствальд В. 74
Петров В. В. 129
Писаржевський Л. В. 130
Прянішников Д. М. 87
Рунге Ф. 217
Сіменс Е. В. 159
Томас С. Дж. 159
Турбаба Д. П. 130
Фаворський О. С. 259
Фарадей М. 121, 122, 129
Фіалков Я. А. 130
Фішер Е. 203
Фокін С. О. 228
Ціглер К. 251
Штаудінгер Г. 239
Шухов В. Г. 188
Якобі В. С. 129

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Абсорбер 50, 51, 221, 224
Автоклав 228, 266
Агломерація 139, 141
Аеротенк 277
Алюмінотермія 137
Барбота́ж 72
Бездоменна металурґія 153
Біосфера 271
Біотехнологія 231, 233
Видаткові коефіцієнти 16
Вихід продукту 17, 18, 83
Вогнетриви 103
Воднева енергетика 192
Водопідготовка 32—35
Вулканізація 258
Газогенератор 170, 171
Гальванопластика 123, 129
Гальваностегія 123
ГДК (гранично допустима концентрація) 274, 278
Генераторний газ 170, 171
Гідрататор 107, 215, 216
Гідрометалурґія 133, 138
Гомогенізатор 229
Грануляційна башта 83, 85
Детонація 177
Екологія 271, 272
Економічна ефективність 21, 198
Екструзія 248
Електроліз води 129, 131
Електролізер 124—129, 157
Електрофільтр 45, 46, 54
Електрошлакове переплавлення 151
Забрудники 272
Закони електролізу 121, 122, 129
Зона
 дифузійна 12
 кінетична 12
 перехідна 12
Інгібітори 175, 211, 219
Ініціатори 175, 206, 244, 249, 251
Інтенсивність апарата (процесу) 21, 142
Капролакта́м 265—268
Каупєри 143
КВКО (коефіцієнт використання корисного об'єму) 142
Комплексне використання сировини 27, 28, 42
Конверсія 59, 60, 193, 194
Конвертер 9, 147, 149
Контактний апарат
 киплячого шару 49, 50, 66
 колонний 62, 84, 85, 213
 поличний 48, 49, 66, 194
 шахтний 193
Концентрат 28
Котел-утилізатор 39, 46, 72, 185

- Крекінг нафти 182
 гідрокрекінг 185
 каталітичний 183, 184
 піроліз 184
 риформінг 184, 185
 термічний 183
 Кумольний спосіб 218
- Матеріальний баланс 18—20
 Металотермія 137
 Мила 227
 Мікробіологічна промисловість 231, 234
 Мономерна ланка 240, 242
- Нейтралізатор 81
 Ноосфера 272
- Олеум 50, 51
 Октанове число 177, 181, 183, 185
 Оптимальні умови 13
- Паливо 163
 енергетична цінність 164
 класифікація 164
 повне згоряння 165, 166
 теплота згоряння 164
- Пальне 25
- Переробка вугілля
 газифікація 166, 170
 гідрогенізація 166, 172
 коксування 166, 167, 168
 напівкоксування 166, 167, 170
 підземна газифікація 172
 піроліз 166, 167
- Прометалургія 133, 138
- Піч
 ванна 110—112
 двованна 147, 148
 доменна 139, 141, 142
 дугова 148, 149
 електрпіч 148
 коксова 168
 мартенівська 147
 обертова 108, 110, 153, 155
 полуменеза 146
- трубчаста 179, 188, 209, 216
 тунельна 102, 103
 шахтна 105, 106, 153, 158, 170
- Плазмовий метод 57, 58
 Плазмотрон 198, 199
 Поліконденсація 244, 246, 254
 Полімеризатор 249, 260, 261
 Полімеризація 244, 245, 248, 249, 251, 252, 265
 Порошкова металургія 138
 Природний газ 169, 189
 Продукт виробництва 21—23
 Продуктивність апарата 21
- Процес
 анодний 120
 автотермічний 194, 197, 214, 216
 безперервний 14
 біохімічний 215, 231, 232
 гетерогенний 13, 14
 гомогенний 13
 екзотермічний 14
 електрокрекінг 198
 ендотермічний 14, 200
 знесолювання 34
 катодний 119
 крекінг 182, 196
 необоротний 14
 оборотний 14
 періодичний 14
 піроліз 184, 194, 196, 197
 плазмохімічний 198—200
 сиродутний 152, 158
 хіміко-технологічний 11—14
- Пуста порода 28
- Радіаційне випромінювання 206
 Рафінування 117, 121, 150
 Реактопласти 247
 Ректифікація 59, 216, 226
 Рольганг 252
- Саломас 228
 Сепаратор 63, 225, 235, 236, 250, 251
 Сикативи 227
 Силікотермія 137
 Синтез
 нафтохімічний 205
 органічний 203, 206, 207, 211, 236
- Синтез-газ 60, 171, 193, 194, 197 211, 212, 237
 Сировина 25, 139, 154, 204, 205, 221, 232, 235
 збагачення 28—30
 металургійна 134
 Сопло 199
 Спосіб виробництва 6
 Собівартість продукції 15, 84, 117
 Стала Фарадея 122
 Сталь
 вуглецева 135
 легована 135
 Сухий спирт 221
- Твердість води 31
 Теплообмінник 48, 49, 50, 62, 63
 Термопласти 247
 Технологія 6
 хімічна 6, 7, 231
 Технологічна схема 6, 206, 213, 235
 Технологічний режим 14
- Томасшлак 87
 Топка 164, 165
- Фаза 11
 Ферментатор 235
 Ферментація 235, 236
 Фільера 264
 Флотація 30, 31, 134, 276
 Форсунка 36, 108, 165, 229
 Фурми 142, 143
- Хімізація 5, 6, 95, 99
 Холодильник-конденсатор 63
- Циклон 45, 46, 144, 184
- Чавун
 білий 135
 ливарний 135
 сірий 135
- Шихта 105, 139, 142, 145, 147, 148, 152, 167, 168
 Шлакоутворення 141

ВІДПОВІДІ ДО ЗАВДАНЬ

10-й клас

15. $\approx 1,8$ т	72. 1 : 3	122. $\approx 1,7$ кг
16. 90 %	94. 504 м^3	134. ≈ 74 кг
17. 90 %	95. ≈ 179 т	135. 4 кг; ≈ 3 кг; ≈ 3 кг
47. 98 %	96. $\approx 92,4$ %	137. 106 : 100
48. $\approx 72,8$ т	114. ≈ 129 кг	153. 36 кДж
55. 993 кДж	115. $\approx 0,7$ т	154. 20,16 т
60. 1102,5 т	121. $\approx 52,5$ %	155. ≈ 90 %

11-й клас

181. ≈ 24 тис. Кл	206. 0,54 %	291. ≈ 84 %
183. 15,6 г	207. 6 %, чавун	292. $2365,5 \text{ м}^3$
184. ≈ 24 г	220. $\approx 0,74$; $\approx 0,65$	298. 856 кг
185. ≈ 5 А	221. 192 тис. тонн	307. 96 %
195. 80 т	222. $\approx 543,6$ т	316. $\approx 65,9$ т
196. 56 г	276. 98 %	

ЗМІСТ

10-й КЛАС

Розділ 1. Загальні питання хімічної технології

§ 1. Значення хімічної промисловості	5
§ 2. Хімічна технологія як наука та її зв'язок з іншими науками	6
§ 3. Коротка історія розвитку хімічної промисловості	8
§ 4. Хіміко-технологічний процес	11
§ 5. Техніко-економічні показники хіміко-технологічного процесу	15
§ 6. Продукт виробництва	21
Запитання і завдання для самоконтролю	23

Розділ 2. Сировина і енергетика хімічної промисловості

§ 7. Сировина хімічної промисловості	25
§ 8. Підготовка сировини до переробки	28
§ 9. Вода в хімічній промисловості	30
§ 10. Водопідготовка	32
§ 11. Повітря в хімічній промисловості	35
§ 12. Енергетика хімічної промисловості	36
Запитання і завдання для самоконтролю	39

Розділ 3. Виробництво сульфатної кислоти

§ 13. Сировина сульфатнокислотного виробництва	41
§ 14. Випалювання сірчаного колчедану	42
§ 15. Очищення випального газу	45
§ 16. Контактне окиснення оксиду сульфуру (IV)	46
§ 17. Абсорбція оксиду сульфуру (VI)	50
§ 18. З історії сульфатнокислотного виробництва в Україні	52
§ 19. Перспективи розвитку виробництва сульфатної кислоти та охорона природи	53
Запитання і завдання для самоконтролю	54

Розділ 4. Виробництво аміаку

§ 20. Значення Нітрогену і методи фіксації азоту з повітря	56
§ 21. Сировина для синтезу аміаку	59

§ 22. Фізико-хімічні основи синтезу аміаку	60
§ 23. Промисловий спосіб синтезу аміаку	62
§ 24. З історії виробництва синтетичного аміаку	65
§ 25. Перспективи розвитку виробництва аміаку	66
Запитання і завдання для самоконтролю	67

Розділ 5. Виробництво нітратної кислоти

§ 26. Фізико-хімічні основи виробництва нітратної кислоти	68
§ 27. Виробництво розведеної нітратної кислоти	71
§ 28. З історії виробництва нітратної кислоти	74
§ 29. Основні напрями вдосконалення виробництва нітратної кислоти	75
Запитання і завдання для самоконтролю	75

Розділ 6. Виробництво мінеральних добрив

§ 30. Класифікація добрив	73
§ 31. Нітратні добрива. Виробництво нітрату амонію	80
§ 32. Виробництво карбаміду	83
§ 33. Фосфатні добрива	85
§ 34. Виробництво фосфатної кислоти	87
§ 35. Комплексні добрива	89
§ 36. Калійні добрива	90
§ 37. Умови зберігання та раціонального використання добрив	93
Проблема охорони природи	93
§ 38. Роль хімії у розв'язанні продовольчої проблеми. Альтернатива хімізації сільського господарства	94
§ 39. Розвиток виробництва мінеральних добрив в Україні	97
Запитання і завдання для самоконтролю	97

11-й КЛАС

Розділ 7. Технологія силікатів

§ 40. Виробництво кераміки	100
§ 41. З історії виробництва кераміки в Україні	104
§ 42. Мінеральні в'язучі матеріали	105
§ 43. З історії цементної промисловості	109
§ 44. Виробництво скла	110
§ 45. З історії скляної промисловості в Україні	113
Запитання і завдання для самоконтролю	114

Розділ 8. Електрохімічні виробництва

§ 46. Загальні відомості про електрохімічні процеси	116
§ 47. Теоретичні основи електролізу	118
§ 48. Добування металічного натрію	123
§ 49. Добування хлору, їдкого натру і водню	126
§ 50. З історії електрохімічних виробництв	129
§ 51. Основні напрями розвитку електрохімічних виробництв	131
Запитання і завдання для самоконтролю	131

Розділ 9. Металургія

§ 52. Поняття про металургію	133
§ 53. Чавун і сталь	134
§ 54. Загальні способи добування металів	136
§ 55. Виробництво чавуну	139
§ 56. Виробництво сталі	145
§ 57. Очищення сталі і способи її переробки	150
§ 58. Пряме добування заліза з руд	152
§ 59. Виробництво алюмінію	154
§ 60. З історії металургії	158
Запитання і завдання для самоконтролю	160

Розділ 10. Хімічна переробка палива

§ 61. Загальні відомості про паливо	163
§ 62. Переробка твердого палива	166
§ 63. Газифікація й гідрогенізація твердого палива	170
§ 64. З історії коксохімічної промисловості	173
§ 65. Переробка рідкого палива	175
§ 66. Способи переробки нафти. Перегонка нафти	178
§ 67. Хімічні способи переробки нафти	182
§ 68. З історії нафтопереробки	186
§ 69. Газоподібне паливо	189
§ 70. Хімічна переробка метану. Добування водню	192
§ 71. Добування ацетилену	195
Запитання і завдання для самоконтролю	200

Розділ 11. Промисловий органічний синтез

§ 72. Виникнення й розвиток промисловості органічного синтезу	203
§ 73. Сировина й основні процеси промислового органічного синтезу	204
§ 74. Народногосподарське значення промисловості органічного синтезу	206
§ 75. Синтез вінілхлориду	208
§ 76. Добування стиролу	210
§ 77. Добування метанолу	211
§ 78. Добування етанолу	214
§ 79. Добування фенолу	217
§ 80. Добування формальдегіду	219
§ 81. Добування ацетальдегіду	221
§ 82. Добування оцтової кислоти	224
§ 83. Виробництво мила	227
§ 84. Біохімічні виробництва	231
§ 85. Біохімічний синтез кормового білка	234
Запитання і завдання для самоконтролю	236

Розділ 12. Технологія синтетичних полімерів і полімерних матеріалів

§ 86. Загальні відомості про полімери	240
§ 87. Способи добування полімерів	244
§ 88. Пластмаси	247
§ 89. Промисловий синтез поліетилену	249

§ 90. Виробництво блочного полістиролу	251
§ 91. Добування фенопластів	253
§ 92. Натуральний каучук	256
§ 93. Синтетичні каучуки	258
§ 94. Загальні відомості про хімічні волокна	261
§ 95. Виробництво капронового волокна	265
Запитання і завдання для самоконтролю	268

Розділ 13. Охорона навколишнього середовища

§ 96. Хімія навколишнього середовища	271
§ 97. Охорона повітряного басейну	274
§ 98. Охорона водного басейну	275
§ 99. Охорона ґрунтів	277

Запитання і завдання для самоконтролю	278
---	-----

Іменний покажчик	280
Предметний покажчик	281
Відповіді до завдань	284

Навчальне видання

БУРИНСЬКА НІНА МИКОЛАЇВНА

ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Пробний підручник для 10—11 класів спеціалізованих шкіл, ліцеїв, гімназій,
класів поглибленого вивчення природничих дисциплін середньої школи

Допущено Міністерством освіти України

Завідуюча редакцією природничих дисциплін *О. В. Іванова.*

Редактор *В. Г. Голуб.*

Художній редактор *Н. О. Костинська.*

Художник обкладинки *О. В. Пермяков.*

Технічний редактор *Г. Г. Саливон.*

Коректор *Л. В. Липницька.*

Здано до набору 15.01.98. Підписано до друку 11.06.98. Формат 60×84¹/₁₆. Гарнітура шкільна.
Друк офсетний. Папір офсетний. Умовн. друк. арк. 16,74. Умовн. фарбо-відб. 17,24. Обл.-вид. арк. 16,17.
Тираж 10 000 пр. Вид. № 35561. Замовлення № 6-94.

Видавництво «Освіта», 264053, Київ, Ю. Козобинського, 5.
Свідоцтво № 22858060 від 28 жовтня 1994 р.

Книжкова фабрика ім. М. В. Фрунзе.
Україна, 310057 Харків, вул. Донець-Захаржевського, 6/8.