

СИРОВИНА.

Матеріал, який переробляється в будь-якому технологічному процесі, називається сировиною. Сировина—це предмет праці, оскільки на її добування і підготовку до переробки вже витрачена певна праця. Вона є одним з найважливіших елементів технологічного процесу, який визначає значною мірою економічність виробництва і якість продукції.

Сировина хімічної промисловості класифікується по різних ознаках

1. По походженню сировина ділиться на:

- а) мінеральну; б) рослинну; в) тваринну.

2. По агрегатному стану розрізняють:

- а) тверде; б) рідке; в) газоподібне.

3. По складу сировину ділять на:

- а) органічну; б) неорганічну.

Мінеральну сировину в свою чергу ділять на:

- а) рудну; б) нерудну; в) горючу (органічну).

Рудною мінеральною сировиною називають гірські породи або мінеральні агрегати, які містять метали, які можуть бути економічно вигідно добуті в чистому вигляді. Так, наприклад, рудами заліза служать магнітний залізняк, який містить Fe_3O_4 , червоний залізняк Fe_2O_3 , бурий залізняк $Fe(OH)_3$ і ін. Калійні руди—сильвініт $NaCl \cdot KCl$, сильвін KCl і полімінеральні руди Калуш-Голинського родовища: галіт, сильвін, карналіт, полігаліт і ін.

Крім мінералів, які містять основний метал, руди завжди містять домішки, які не використовуються у виробництві для одержання продуктів і називаються пустою породою.

Руди, які містять декілька металів, або мінералів, достатніх для їх видобутку називаються поліметалічними або полі мінеральними.

Нерудні (або неметалічні) називають всю неорганічну сировину, яку використовують у виробництві хімічних, будівельних і інших неметалічних матеріалів. Велика частина видів нерудної сировини також містить метали (наприклад, сульфати і фосфати металів, алюмосилікати і т.п.).

До горючої мінеральної сировини відносять органічні копалини (вугілля, торф, сланець, нафта і ін.), які використовуються як енергетичне паливо або як хімічна сировина.

Рослинна і тваринна сировина (дерево, треста, масла і жири, молоко, шкіра, шерсть і ін.) переробляють або в продукти харчування або в продукти побутового і промислового призначення (технічна сировина). В деяких виробництвах харчова сировина застосовується для одержання технічного продукту і, навпаки, технічний продукт переробляється в продукти харчування.

Поняття сировини змінюється з часом і з розвитком виробництва. Наприклад, коксові гази, які раніше викидали в атмосферу, пізніше почали використовувати як паливо. Потім вони стали цінною сировиною для виробництва багатьох продуктів, необхідних для сільського господарства, органічного синтезу, медицини, оборонної промисловості.

Часто готова продукція одного виробництва є сировиною для іншого. Внаслідок великого розширення промислового виробництва і значного збільшення асортименту хімічної продукції весь час виникає потреба в нових видах сировини і збільшенні об'єму її добування. Одним з найважливіших завдань технологій є максимальне використання сировини і відходів виробництва, що можна досягти при комплексній переробці сировини. Прикладом може бути виробництво кольорових металів. При переробці мідної руди виробляють S, H₂SO₄, Cu, Fe, сполуки As, Se, Au, Ag та ін. Сірка та H₂SO₄, в свою чергу, є сировиною для виробництва мінеральних добрив, кислот, солей, тощо. Для багатьох виробництв вихідною сировиною є матеріал, який був уже в переробці і називається напівпродуктом, або напівфабрикатом. Деякі виробництва використовують як сировину відходи і побічні продукти інших виробництв.

Особливістю викопної мінеральної сировини порівняно з рослинною і тваринною є те, що вона практично не поновлюється, має обмежені райони поширення і часто недоступна для добування. Для деяких виробництв

(особливо металургії, паперового, скляного) велике значення має вторинна сировина, така як металевий брухт, папір, бій і брак скла, гума.

Використання різних елементів і речовин в якості сировини залежить від:

- а) їх цінності для народного господарства;
- б) вмісту в земній корі;
- в) доступності для добування;
- г) характеру сполук, в які входить даний елемент.

Всі ці показники відносні і міняються з часом.

Цінність сировини залежить від рівня розвитку техніки. Наприклад, багато рідкісних металів раніше не мали застосування, а нині стали надзвичайно цінними в якості добавок до сплавів, в техніці напівпровідників і т.п. Уран раніше був відходом при виробництві радію, а тепер він основа атомної техніки.

Вміст основних елементів у земній корі (тобто сферичної оболонці земної кулі до 16 км від рівня океану, включаючи і всю воду і атмосферу) дуже нерівномірний. Дев'ять елементів, це кисень – 49,13%, кремній – 26,0%, алюміній – 7,45%, залізо – 4,2%, кальцій – 3,25%, натрій – 2,4%, магній – 2,35%, калій – 2,35%, водень – 1,0% складають 98% земної кори. Решта 2% приходиться на всі інші елементи.

Доступність для добування визначається головним чином:

- а) географічним розміщенням родовищ;
- б) степеню концентрації корисної речовини в його родовищі;
- в) глибиною залягання сировини.

Вплив концентрації корисної речовини в родовищі видно на прикладі Ті, який розсіяний в земній корі і тому віднесений до рідких елементів хоча його вміст в земній корі (0,61%) майже у два рази більший ніж вуглецю. На відміну від Ті вуглець сконцентрований в доступних рослинних і тваринних матеріалах і особливо у величезних заляганнях палива і карбонатів.

Не менше значення для використання елементів має характер, точніше хімічна міцність природних сполук в які вони входять. Наприклад, мідь, яка легко відновлюється з природних сполук і навіть зустрічається у самородному вигляді використовувалася ще на зорі людства, хоча її вміст у земній корі десь більше 0,01%. Пізніше почали використовувати залізо, а алюміній, якого в земній корі в 745 разів більше ніж міді, почали виготовляти тільки в кінці XIX століття. І це тільки тому, що Al зв'язаний у вигляді стійких хімічних оксидів або алюмосилікатів з яких його важко відновити.

Україна дуже багата корисними копалинами. Це і кам'яне вугілля, і нафта, і газ, калійні і марганцеві руди, залізні руди, уран і золото.

Оскільки сировина в хімічній промисловості складає в середньому 60-70% вартості продукту, то її правильний вибір і раціональне економне використання є одним із головних завдань хімічної технології.

Для планування розвитку і розміщення промислових об'єктів дуже важливо, щоб провадився точний облік наявної і перспективної сировини, правильно оцінювалися запаси того чи іншого родовища. При оцінці родовища визначають запаси і властивості сировини, хімічний склад, умови залягання покладів і доступність їх розробки.

За ступенем вивченості родовища запаси мінеральної сировини поділяють на три категорії: А, В і С. Запаси категорії А і В—це промислові запаси, придатні для використання. Запаси категорії С є геологічними, або перспективними. Крім розмірів покладу і якісної характеристики сировини для повної оцінки родовища мають значення і економічні фактори: віддаленість від води, або залізничних шляхів сполучення, наявність видів енергії, умов розробки родовища.

Найважливіші тенденції у розвитку сировинної проблеми:

1. Вишукування і застосування більш дешевих видів сировини;
2. Застосування концентрованої сировини (збагачення сировини);
3. Комплексне використання сировини;
4. Заміна харчової сировини нехарчовою і рослинною—мінеральною.

Процес одержання сировини не закінчується виїмкою корисних копалин із родовища. Технологія пред'являє до складу і властивостей промислової сировини певні вимоги, які законодавчо закріплені для багатьох видів сировини відповідними стандартами або технічними умовами. Щоб сировина відповідала цим вимогам, її в більшості випадків піддають попередній механічній, а іноді і хімічній підготовці і збагаченню.

Принципи відбору середніх проб.

В промисловості велику увагу приділяють встановленню правильної і однакової методики дослідження сировини. При цьому одним із самих відповідальних моментів аналізу є правильний відбір проб сировини. Проби відбирають безпосередньо з родовища або на складі, а також з вагонів, барж, елеваторів.

Проба повинна характеризувати середній склад сировини; чим однорідніша сировина, тим легше провести відбір середньої проби. Тому найбільш простий відбір середніх проб рідин і газів і найбільш важкий і відповідальний—відбір середньої проби твердих видів сировини і палива.

Методика взяття середньої проби зводиться до відбору деякої певної частини від всієї кількості досліджуваної сировини. Відбір проб на місці зберігання сировини проводять в декількох точках, які знаходяться на певній відстані одна від іншої. Відбір проб з потоку, наприклад із транспортеру, що рухається, проводять через певні проміжки часу. Число точок для відбору проб і глибина шару з якого беруть проби залежить від характеру сировини. Чим менш однорідна сировина по мінералогічному складу і по величині кусків, тим більше повинно бути відібрано проб.

Ці всі проби змішують в одну і методом квартування беруть другу пробу, значно меншу ніж перша, потім одержану квартуванням пробу добре перемішують і знову квартирують і беруть третю пробу і якщо необхідно то і наступні все зменшуючи проби. Ці операції, сукупність яких називається скороченням проби, в багатьох випадках супроводжуються по мірі зменшення проби, дробленням, або все більш тонким подрібненням

матеріалу. Дякуючи скороченню проба набуває все більшої однорідності складу і властивостей матеріалу. Але треба враховувати, що дроблення допустиме тільки в тих випадках, коли воно не викликає змін фізичних, мінералогічних і інших властивостей матеріалу.

Збагачення мінеральної сировини. Її значення і основні принципи.

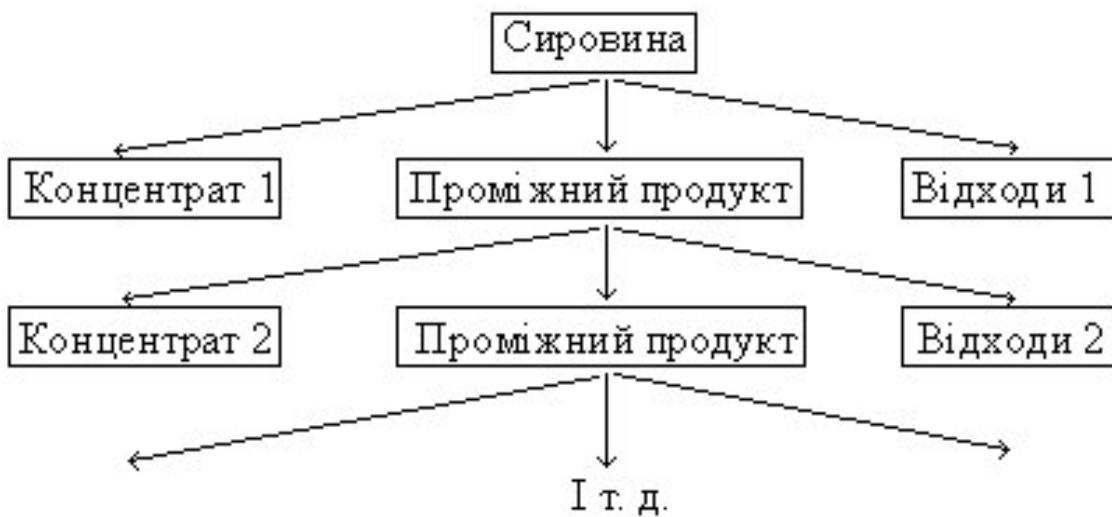
Мета збагачення—одержати сировину з високим вмістом корисних елементів для полегшення технологічної переробки сировини і економії транспорту. При збагаченні "пуста" порода, яка містить непотрібні, а в багатьох випадках і шкідливі елементи, відкидається, поверхня частинок корисних мінералів оголюється, що полегшує подальше протікання гетерогенних реакцій.

Велике значення збагачення є в тому, що одержані концентрати мають стандартні, постійні і більш однорідні, чим вихідна сировина, склад і властивості. Це особливо важливо при масовій переробці сировини, коли необхідно створити стабільний технологічний режим виробництва.

Збагаченню підлягають руди вже достатньо подрібнені або розрихлені (штучно або природно) і неоднорідні по хімічному складу і фізичних властивостях. Збагачення здебільшого дає три продукти:

1. Готовий продукт або концентрат, тобто зерна руди відділені від "пустої" породи;
2. Відходи, або пуста порода, які часто називають хвостами;
3. Проміжний продукт, який складається з незбагаченої вихідної руди, або зростків нерозділених зерен; в деяких процесах він взагалі може не одержуватися.

Готові продукти і відходи післяожної стадії збагачення збирають окремо і в подальших стадіях збагачення вони участі не беруть; проміжні ж продукти знову підлягають збагаченню.



Методи збагачення для твердих матеріалів, рідин і газів принципово відрізняються. Розглянемо їх послідовно.

Існують механічні і хімічні збагачення твердих матеріалів.

Методи механічного збагачення твердої сировини засновані на неоднакових (різних) фізичних і фізико-хімічних властивостях мінералів, які складають гірську породу. Методи хімічного збагачення твердої сировини засновані на різних хімічних властивостях її складових (відношення до окислення, розкладу, розчинності, реакційна здатність по відношенню до різних реагентів і т.п.).

Механічні способи збагачення можуть базуватися на наступних фізичних властивостях мінералів:

1. Розміри зерен;
2. Форма зерен;
3. Характер поверхні (тертя при коливанні або ковзані);
4. Густина зерен;
5. Колір і блиск;
6. Магнітна проникливість;
7. Електропровідність;
8. Змочуваність поверхні рідинами і газами.

Найбільш простим способом механічного збагачення є ручна рудорозборка, яка полягає в ручнім відборі породи по зовнішніх ознаках – кольору,

бліску, розміру і формі кусків або зерен. Для прискорення ручної рудорозборки застосовують стрічкові транспортери або круглі столи, які крутяться навколо своєї осі з такою швидкістю, щоб робітники встигали відібрати потрібну руду. Останнім часом ці процеси стараються автоматизувати з використанням оптичних приладів і фотоелементів.

Розсіювання матеріалів по крупності їх зерен. Як метод збагачення застосовується в тих випадках, коли порода складається з міцних (в'язких) і крихких мінералів; останні роздрібнюються легше, ніж міцніші і при розсіюванні проходять через отвори сит. Так, наприклад, відділяється фосфорит від пустої породи. Розсіювання мінеральної сировини називається грохотінням, а застосовані металічні сита – грохотами. Можна пропустити матеріал через декілька грохотів з все меншими отворами і одержати декілька фракцій. Розсіювання застосовується також для сортuvання по крупності зерен (ситова класифікація) більш або менш однорідного (по складу) матеріалу. Так, наприклад, ділять на декілька фракцій вугілля і кокс. Застосовують плоскі і циліндричні грохоти. Плоский грохот встановлюється під невеликим нахилом для ковзання по ньому крупної фракції. При роботі грохот при допомозі різних механізмів гойдається або вібрує, що сприяє швидкому проходженню через сіто дрібних частинок. Рідше застосовують нерухомі плоскі грохоти. Циліндричні грохоти розсіюють матеріал, який поступає всередину крутячого циліндра з отворами.

Для розділення мінералів, які сильно відрізняються формою кристалів, наприклад азбесту, від пустої породи, застосовують грохоти з відповідною формою отворів.

Гравітаційне збагачення (мокре і сухе) засноване на різній швидкості падіння частинок різної густини і крупності в потоці рідини або газу, або на дії відцентрової сили. Даним способом можна розділити мінерали, які значно відрізняються по міцності (як і при розсіюванні), або по густині. Мокре збагачення частіше всього проводиться в струмені води. Якщо вода може розчинити або пошкодити матеріал, то застосовують інші інертні рідини, або

сухе збагачення. Для сухого збагачення необхідний більш тонкий помел, ніж для мокрого. Сухе збагачення в основному проводять у струмені повітря або рідше застосовують інертний газ.

Гравітаційні способи широко застосовують для збагачення сировини у виробництві силікатних матеріалів, мінеральних солей і в металургії. Принципова схема гравітаційного збагачення показана на рис. 1.

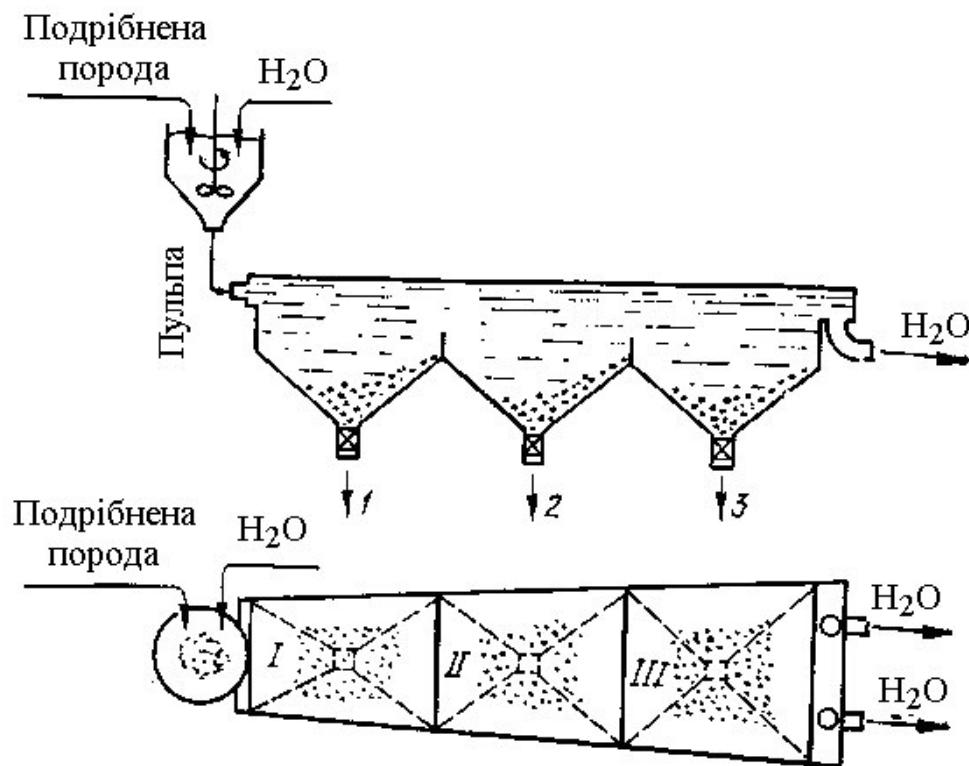


Рис 4.1. Принципова схема мокрого гравітаційного збагачення:
I, I, III осаджуvalльні камери; 1-важка (крупнозерниста) фракція; 2-середня фракція; 3-легка (дрібнозерниста) фракція.

Здрібнений матеріал змішаний з водою у баці з мішалкою подається у вигляді пульпи (концентрована завись твердого подрібненого матеріалу в рідині) у відстійник, розділений вертикальними перегородками на три осаджуvalльні камери. Кожна камера внизу має бункер. Найбільш крупні і важкі частинки осідають найбільш швидко в I-ій камері, середні—в II-ій камері і легкі—в III-ій камері. Насамкінець найбільш легкі імілкі частинки породи виносяться водою з відстійника. Кількість камер можна збільшувати і

одержувати велику кількість фракцій. В найпростішому випадку в одній камері звільняють цінний матеріал від неміцної пустої породи (наприклад глини), яка виноситься зі струменем води у вигляді каламуті. Такий спосіб називається відмучуванням.

Існує багато типів машин мокрого гравітаційного збагачення, заснованого на осіданні частинок в струмені: гіdraulічні класифікатори, гравіємики, концентраційні столи, відсадні машини і т.п.

Дуже ефективне застосування відцентрових гіdraulічних класифікаторів. Прикладом таких класифікаторів можуть служити гідроциклони. Вони мають більшу продуктивність і, значить, менші габарити ніж класифікатори, так як відцентрове прискорення в гідро циклоні в багато раз вище прискорення сили тяжіння при осаджені частинок.

Повітряне збагачення засноване на різних швидкостях падіння твердих частинок у повітрянім струмені в залежності від їх розмірів і густини. Апарати в яких проводиться повітряне збагачення називаються сепараторами. Розрізняють повітряні і відцентрові сепаратори.

Магнітне або електромагнітне збагачення засноване на різниці магнітної проникливості мінералів, які входять в склад сировини. Розмелену руду пропускають через магнітне поле. Частинки більш намагнічованого матеріалу проходячи через магнітне поле відхиляються у більшій або меншій мірі від свого попереднього шляху. Частинки слабо намагнічені або зовсім не намагнічені не відхиляються. Апарати—електромагнітні або магнітні сепаратори. Найбільш поширене електромагнітне збагачення сухих матеріалів.

Збагачення у важких рідинах і суспензіях. Цей метод широко застосовується в лабораторній практиці. Він заснований на розділені мінералів, які мають різну густину, в рідинах, що володіють проміжною густиною. Мінерали з меншою густиною, ніж рідина, спливають, більш тяжкі мінерали сідають на дно. В промисловості за таким принципом застосовують метод збагачення у важких суспензіях. Середовищем для розділення тут служить завись твердих мінералів ("утяжелителей") у воді, які володіють підвищеною

густиною, певною в'язкістю і пружними властивостями. В якості "утяжелителей" застосовують пісок і магнетит (для збагачення легких матеріалів) або феросицілій (для збагачення важких матеріалів).

Флотаційне збагачення засноване на різноманітній змочуванні частинок різних матеріалів водою і властивості не змочувальних або погано змочувальних частинок спливати у вигляді піни разом з пухирцями спеціально поданого повітря.

Як правило, при збагаченні руд методом флотації в суміші води і подрібнених мінералів вводять невеликі кількості так званих флотаційних реагентів:

1. Піноутворювачі—речовини здатні утворювати стійку оболонку газових пухирців і густої піни, здатної довгий час держатися на поверхні суспензії. Найбільш поширені піноутворювачі—соснове масло, деревний і кам'яновугільний дьоготь, деякі спирти;
2. Колектори—речовини здатні зв'язувати частинки флотаційного матеріалу з пухирцями газу завдяки утворенню на поверхні твердої частинки гідрофобної плівки. Найбільш поширені колектори—олеїнова кислота, нафтенові кислоти і т.п.
3. Подавлювачі або депресори—речовини, які утруднюють спливання частинок шляхом збільшення гідрофільноти їх поверхні. В якості депресорів застосовують луги, ціанисті, кремнекислі, сірчанокислі, сірчистокислі солі лужних металів.
4. Регулятори, або контролюючі і нейтралізуючі агенти—речовини, які діють на склад і реакцію середовища, в якому протікає флотація, а також вливають на розчинення, осадження, коагуляцію або пептизацію деяких домішок з метою підвищення ефективності процесу. Сюди відноситься вапно, сода, сірчана кислота та її солі і інші речовини.
5. Флотаційні отрути—речовини, які протидіють утворенню гідрофобних плівок на поверхні мінералів і роблять флотацію неможливою. Існують речовини які знижують або послаблюють дію отрути. Флотаційні отрути

спеціально у пульпу не вводять, вони, як правило, знаходяться у воді або розчинних компонентах руди і під час її розчинення переходят у розчин. Найбільш шкідливими є солі важких металів, гумусові речовини, таніди і ін. Іноді невеликі зміни у складі води (під час сильних дощів, танення снігу, зміни умов газо очистки) значно погіршує процес флотації. Тому аналіз води на флотофабриках є дуже важливий. В якості протиотрут застосовують головним чином вапном, луги, вуглекислий барій і ін.

Сировину, яка підлягає флотації, спочатку подрібнюють, а потім тонко подрібнюють. Подрібнену руду і воду з флотореагентами подають у флотаційну машину. Застосовують флотаційні машини двох типів: камерні з механічним перемішуванням пульпи з повітрям і коритні з пневматичним (повітряним) перемішуванням.

Термічне збагачення засноване на різних температурах плавлення матеріалів, які входять в суміш. При нагріванні легкоплавкі матеріали витікають з породи в рідкому вигляді. Так виплавляють сірку з породи, яка складається, в основному, з тугоплавких вапняку, гіпсу і ін. Таким самим чином відділяють бітум від неорганічних домішок.

Хімічні способи збагачення засновані на застосуванні реагентів, які вибірково розчиняють одну з речовин суміші, або утворює з однією з речовин сполуки, які легко відділяються від інших при плавленні, випарюванні, осаджені з розчину і т.п. До операцій хімічного збагачення відносять також випалювання мінералів для розкладу карбонатів, видалення кристалізаційної води, спалення органічних домішок і інші процеси. Всі ці процеси проводять не на збагачувальних фабриках, а на заводах, де проводять хімічну переробку сировини.

Газові суміші розділяються на окремі компоненти, головним чином, наступними способами:

1. Послідовна конденсація газів при стискуванні (компресі) і зниженні температури;
2. Послідовним випарюванням газів з попередньо зрідженої їх суміші;

3. Абсорбційно – десорбційним методом;
4. Адсорбційно – десорбційним методом.

Комплексне використання сировини і комбінування підприємств.

Раніше з сировини, яка містила декілька цінних компонентів, використовувалися в даному виробництві якийсь один, а інші залишалися в продукті баластом або йшли у відходи. В даний час прагнуть до комплексного використання, тобто до витягу кожної складової частини сировини у вигляді окремого цінного продукту. Це досягається двома шляхами: по-перше, розділенням порід на складові їх мінерали, тобто методом збагачення сировини, по друге, різноманітною хімічною переробкою складної сировини з виділенням її складових частин у вигляді цінних продуктів.

Багато гірських порід, складні мінерали, які включають багато елементів і багатокомпонентні суміші органічних речовин, піддаються комплексній переробці. При цьому з однієї гірської породи можна одержати різні метали, неметалічні елементи, кислоти, солі, будівельні матеріали. Таким чином комплексна переробка приводить до комбінування різних виробництв.

В якості прикладу комплексного використання сировини на рис.2 приведена схема переробки апатито-нефелінової породи, великі запаси якої є на Кольському півострові (Росія). Породу подрібнюють і розділяють методом флотації на апатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ і нефелін $(\text{K},\text{Na})_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

Нефелінова фракція містить нефелін, невеликі кількості апатиту і титаномагнетиту (комплексної руди заліза, титану і ванадію). Хімічна переробка нефелін у розроблені і успішно здійснюється на алюмінієвих заводах, які по суті є металургійно-хімічно-цементовими комбінатами. З апатитової частини руди виробляють фосфорні кислоти, фосфорні добрива, фтор і фтористі солі, рідкоземельні метали.

При комплексному використанні поліметалічних сульфідних руд одержують різноманітні кольорові метали, сірчану кислоту і оксид заліза для виплавки чавуну.

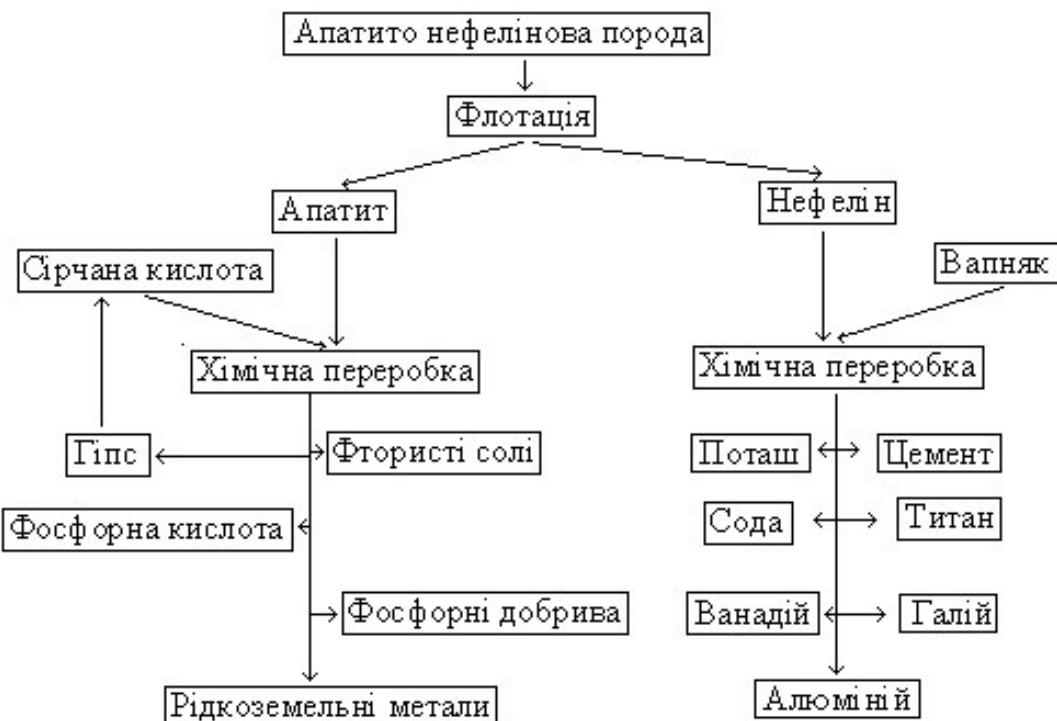


Рис. 2. Схема комплексного використання апатито-нефелінової породи.

Прикладами комплексного використання природних матеріалів, які є сумішами органічних речовин, може служити коксування вугілля з супроводжуючими його хімічними виробництвами, переробка нафти, сланцю, торфу і дерева. Із кожного виду палива одержують сотні продуктів. Раніше при коксуванні вугілля єдиним продуктом цього процесу був кокс, газ спалювався в печах, а смола викидалася. В даний час з коксового газу виділяють бензольні вуглеводні, аміак, сірководень і інші цінні продукти, потім частину газу піддають глибокому охолодженню, розділяючи його на окремі цінні продукти (H_2 , CH_4 , C_2H_4 і ін.), а зі смоли, що містить більше 300 органічних речовин, на хімічних заводах одержують сотні продуктів. Так колишні відходи стали необхідними для народного господарства продуктами, за рахунок чого знизилася собівартість коксу.

Багато цінних продуктів одержується з деревини особливо при поєднанні целюлозного виробництва, яке переробляє стволи дерев, з сухою перегонкою відходів (трісок, ошурок, сучків і ін.)

Проблема комплексного використання сировини тісно пов'язана з найважливішим питанням економіки хімічної промисловості—комбінування підприємств.

Комбінування декількох виробництв на основі комплексного використання однієї і тієї ж сировини є найбільш прогресивною формою організації виробництва, яка має великі переваги. Існує декілька форм комбінування при комплексному використані сировини. Для хімічної промисловості найбільш характерна форма використання відходів основного виробництва в якості сировини для новоутворених підпорядкованих підприємств. Приведені приклади комплексного використання сировини можуть служити також і прикладами комбінування підприємств.

Комбінування підприємств дає високий економічний ефект, перш за все в результаті розміщення декількох виробництв в об'єднаних корпусах і їх спільного господарства—централізованого підсобного обслуговування, об'єднання і скорочення числа складів, скорочення транспортних шляхів і т.п., в результаті чого капітальні вкладення на загально заводське господарство скорочується на 60-70%. Дякуючи цьому, наприклад, собівартість сірчаної кислоти з відходів газів кольорової металургії в два рази менша, ніж одержаної на самостійнім підприємстві з колчедану.

При комбінуванні виробництв на базі використання відходів різко покращується санітарний стан міст і робітничих селищ внаслідок того, що відходи, які раніше забруднювали повітря або водойми, застосовуються в якості сировини для виробництва нових цінних продуктів.

Вода в хімічній промисловості.

Використання води в хімічній промисловості різноманітне. На багатьох виробництвах вона слугує сировиною і реагентом, безпосередньо беручи участь в основних хімічних реакціях, наприклад у виробництві водню різними способами, при утворенні H_2SO_4 і HNO_3 із відповідних газів і води, у виробництві соди, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$ і інших лугів і основ, в різноманітних реакціях гідролізу та гідратації.

У багатьох виробництвах хімічної, металургійної, харчової і легкої промисловості вода використовується як розчинник твердих, рідких і газоподібних речовин. Нерідко її застосовують для механічної промивки газів і твердих матеріалів, з яких вона вимиває забруднення. Застосовується вода для одержання пульпи сипких матеріалів при їх збагаченні флотацією і іншими мокрими способами, а також і при хімічній переробці. У всіх перерахованих прикладах вода застосовується безпосередньо для технічних цілей.

В набагато більших розмірах використовується вода як теплоносій. Нею охолоджують реагуючі маси нагріті в результаті екзотермічних процесів. Водяна пара або нагріта (нерідко перегріта) вода застосовується для нагрівання взаємодіючих речовин для прискорення процесу або компенсації тепла в екзотермічних реакціях.

Сучасні підприємства витрачають величезні кількості води, які вимірюються на великих комбінатах мільйонами м³ за добу. Розхідні норми по воді складають на 1 т виробленої продукції приблизно наступні величини: для аміаку—1500 м³/т, віскозного шовку—2500 м³/т, контактної сірчаної кислоти—50 м³/т. Більша частина цієї води (головним чином теплотехнічна) може після охолодження або очистки знову повернутися на теж виробництво, у випадку повернення вона називається оборотною водою.

Природні води прийнято ділити на три види, які сильно відрізняються по наявності домішок.

Атмосферна вода—вода дощових і снігових опадів—характеризується відносно невисоким вмістом домішок, головним чином розчинених газів: кисню, двооксиду вуглецю, а також сірководню, оксидів азоту, кисневих сполук сірки, органічних речовин, які забруднюють атмосферу в промислових районах. Атмосферна вода не містить розчинених солей (солей кальцію, магнію).

Поверхневі води—річкові, озерні, морські—містять зверху домішок, що є в атмосферній воді, різноманітні речовини. Майже завжди містять двох-

вуглекислі солі кальцію, магнію, натрію, калію, а також сірчанокислі і хлористі солі від малих кількостей і до повного насыщення.

Вода яка містить менше 1 г солей на 1 кг води називається прісною, більше 1 г—соленою. По вмісту іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , які дають осади (накипи) в парових котлах, реакційних апаратах і теплообмінниках, розрізняють:

- м'яку воду—до 3 мг-екв/дм³;
- помірно-тверду—3-6 мг-екв/дм³;
- тверду воду—>6 мг-екв/дм³.

Підземні води—води артезіанських скважин, криниць, ключів, гейзерів - характеризуються різноманітністю складу розчинених солей, які залежать від складу і структури ґрунтів і гірських порід, через які просочуються атмосферні води і води поверхневих водоймищ. Фільтруюча здатність ґрунтів обумовлює прозорість підземної води і відсутність у ній домішок органічного походження.

В залежності від призначення вода ділиться на:

1. Питна вода;
2. Технічна вода, яка використовується в промисловості, сільському господарстві, транспорті, комунальному господарстві, для протипожежних потреб і т.п.
3. Мінеральна вода для лікарських цілей.

Вимоги до якості питної води регламентуються відповідними ГОСТами. Особливо жорсткі вимоги встановлені на вміст шкідливих домішок в питній воді, наприклад арсенію, свинцю, фтору, міді, цинку. Кількість колоній бактерій в 1 мл води після 24-годинного вирощування при 37°C повинно бути не більше 100, кількість кишкових паличок в 1 л води—не більше 3. Вміст в питній воді завислих речовин (мутність) не повинна перевищувати 2 мг/л.

Вимоги до якості технічної води дуже різноманітні і встановлюються в залежності від умов і характеру застосування води—для збагачення руд, в гідрометалургійних, хімічних і інших технологічних процесах, для одержання пари, охолодження і т.п. Деякі вимоги до якості технічної води

встановлені більш високі як для питної, наприклад по вмісту ряду домішок, які викликають утворення накипів на стінках котлів, чи корозію металічних частин обладнання.

Якість води визначається її фізичними і хімічними характеристиками, такими як:

- прозорість;
- колір, запах, температура;
- загальний солевміст;
- твердість;
- окисленість;
- реакція води.

Загальний солевміст характеризує наявність у воді мінеральних і органічних домішок. Кількість їх визначають по сухому залишку ($\text{мг}/\text{м}^3$) випарюванням 1 л води і висушуванням густого осаду при 110°C до постійної маси. Твердість води обумовлена присутністю у воді солей кальцію і магнію.

Твердість виражають в мг-екв. Іонів Ca^{2+} або Mg^{2+} , які містяться в 1 дм^3 води, тобто за одиницю твердості приймають вміст 20,04 $\text{мг}/\text{дм}^3$ іона Ca^{2+} або 12,16 $\text{мг}/\text{дм}^3$ іона Mg^{2+} . Розрізняють три види твердості: тимчасова, постійна, і загальна.

Тимчасова (карбонатна) твердість обумовлюється присутністю у воді двохвуглеводневих солей Ca^{2+} і Mg^{2+} (бікарбонатів), які при кип'ятінні води переходят в нерозчинні вуглеводні солі і випадають у вигляді щільного осаду (накипу)



Постійна (не карбонатна) твердість обумовлена вмістом у воді всіх інших солей кальцію і магнію, які залишаються при кип'ятінні в розчиненому стані

Сума тимчасової і постійної твердості називається загальною твердістю.

Окисляємість води обумовлена наявністю у воді органічних домішок і визначається кількістю мг перманганату калію, витраченім при кип'ятінні 1 л води з надлишком KMnO_4 на протязі 10 хв.

Реакція води—ступінь її кислотності або лужності, характеризується концентрацією водневих іонів і визначається за допомогою індикаторів. Реакція природних вод близька до нейтральної $6,8 < \text{pH} > 7,3$. Реакція оборотних вод залежить від характеру виробництва. При $\text{pH} < 6,5$ —вода кисла, при $\text{pH} > 7,5$ —вода лужна.

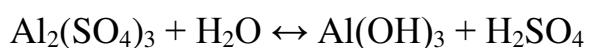
Промислова підготовка води.

Підготовка води включає наступні основні процеси:

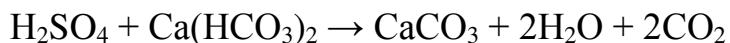
1. Освітлення і знебарвлення шляхом відстоювання і фільтрації;
2. Пом'якшення і обезсилення води хімічними методами з застосуванням оіннообмінних фільтрів і фізичними методами;
3. Нейтралізація;
4. Дегазація—видалення газів (CO_2 , H_2S і ін.);
5. Знезараження—знищення мікроорганізмів дією хімічних реагентів і фізичними методами.

Процес освітлення дозволяє освітлювати воду внаслідок видалення з неї грубодисперсних завислих домішок, що осідають під дією сил тяжіння на дно відстійників. Цей процес проводять в безперервно діючих відстійних бетонованих резервуарах.

Щоб прискорити відстоювання змулених та колоїдних часточок, вдаються до коагуляції. Більшість колоїдних часточок у воді (глина, кремнієва кислота, гуміни) мають негативні заряди. Тому для коагуляції вибирають такі коагулянти (наприклад, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 і деякі інші сполуки), які у воді утворюють позитивно заряджені частинки: Al(OH)_3 , $\text{FeOH})_3$. Внаслідок нейтралізації колоїдні частинки укрупнюються і осідають. Одночасно коагулянт реагує з солями, які зумовлюють тимчасову твердість, і зменшує їх кількість у воді.



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



Одночасно з коагуляцією відбувається процес абсорбції на поверхні осаду органічних забарвлених речовин, в результаті чого вода знебарвлюється. Для прискорення осідання великих пластівців і руйнування колоїдних структур застосовують флокулянти—колоїдну кремнієву кислоту, крохмаль, поліакриламід, полівініловий спирт та ін. Витрата їх невелика – 1,5 мг/л. Флокулянти висаджують великі пластівці завдяки взаємодії міжмолекулярних сил і слабкого зв’язку пластівців з середовищем. Після коагуляції і відстоювання вода надходить на фільтрування через піщані фільтри, де забруднююочі воду часточки осідають на поверхні фільтра і утворюють щільну плівку, здатну затримувати навіть мікроорганізми. Так кількість кишкових паличок у воді після такого фільтрування зменшується на 70-80%.

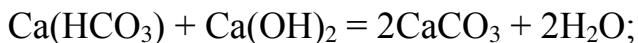
Пом'якшення води полягає у вилученні солей кальцію і магнію. В промисловості застосовують різні методи пом’якшення, суть яких полягає у зв’язуванні іонів кальцію і магнію в нерозчинні сполуки. Для зменшення твердості промислових вод застосовують термічні, хімічні і фізико-хімічні методи. Термічний метод пом’якшення води полягає в тому, що воду нагрівають до кипіння, внаслідок чого $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ розкладаються, утворюючи нерозчинні солі. Цей метод пом’якшення дуже повільний і потребує великої витрати палива, тому в промисловості для пом’якшення великої кількості води його не застосовують.

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

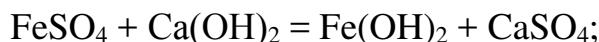
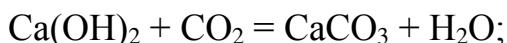
Найбільш економічні **комбіновані методи пом’якшення води**, які забезпечують одночасне видалення тимчасової і постійної твердості, зв’язування вуглекислоти, видалення іонів заліза, коагулювання органічних та

інших домішок. Такими методами є **вапняно-содовий** з додаванням фосфатів для повнішого пом'якшення.

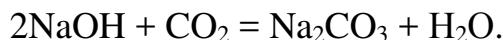
За вапняним методом вода обробляється гашеним вапном—видалення тимчасової твердості:



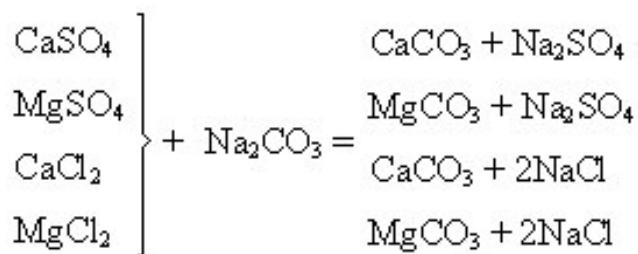
Вапно також зв'язує CO_2 і іони заліза:



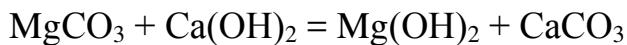
Нatronний метод полягає в обробці води їдким натром:



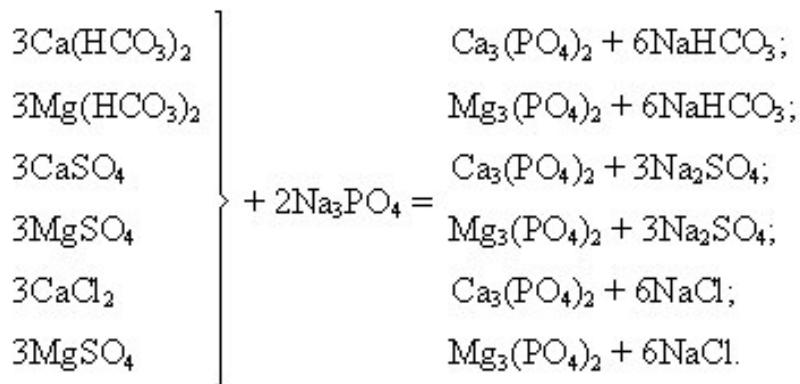
Сода (содовий метод) застосовується переважно з вапном і їдким натром, тому що вони добре видаляють тимчасову твердість, а сода—постійну. Сульфати і хлориди кальцію і магнію реагують з содою:



Карбонат магнію, як більш розчинний, реагує далі з вапном



Фосфат натрію—реагент дорогий, і тому тільки невеликі кількості його додають до соди і вапна

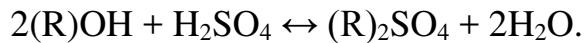
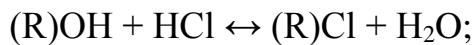
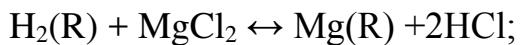
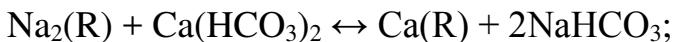


Очищену таким способом воду можна застосовувати навіть для котлів високого тиску. Для прискорення очистки води її нагрівають до 70-80°C (особливо, якщо вода призначена для парових котлів). Вода, яку використовують для котлів високого тиску, не повинна мати навіть слідів кремнієвої кислоти, що утворює міцний накип. Для видалення її воду підкислюють H_2SO_4 або HCl до $\text{pH} = 7,2 \div 7,6$ і добавляють NaAlO_2 , внаслідок чого утворюється колоїдний осад кремнієвої кислоти, який легко відфільтровується.

Значний економічний ефект дає поєднання хімічного методу пом'якшення води з фізико-хімічним, тобто іонообмінним методом. Суть іонообмінного методу полягає у видалені з води іонів кальцію і магнію за допомогою іонітів—речовин, здатних обмінювати іони, що входять до їх складу, на іони солей, які є у воді. До іонообмінників належать штучні речовини (пермутити), природні мінерали (цеоліти, глауконіт, тощо), а також синтетичні смоли, сульфоване вугілля та ін. Пермутити—це мінерал добутий прожарюванням суміші каоліну або нефелін у з содою. До природних іонітів належать деякі лужні алюмосилікати, феросилікати чи хромосилікати. Дуже поширений природний іонообмінник—глауконіт ($K, Na_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot nSiO_2$). Природні іонообмінники треба добре прожарювати, збільшити їх іонообмінну силу—ємність поглинання. Застосовуючи іонообмінними, можна повністю знесолити воду. Для цього воду спочатку пропускають через Н-катіоніт, який обмінює іони водню на іони кальцію і магнію, а потім кислий розчин фільтрують через ОН-аніоніт, який обмінює OH⁻ на аніони. Кількість іонів, яку може поглинути іонообмінник, коливається від 0,3 до 3%

маси іонообмінника. Обмінна здатність іонообмінника зменшується при збільшенні розміру його зерна, зниженні температури і збільшенні твердості води. Тому іонообмінну очистку завжди комбінують з хімічною. Спочатку хімічним способом зменшують твердість води, а потім проводять так звану "тонку очистку" за допомогою іонообмінників. Цим методом можна знизити вміст іонів кальцію і магнію до 0,035 – 0,07 мг-екв/л.

Реакції іонообміну в твердій воді схематично можна виразити такими рівняннями:



де R – залишок іоніту.

Як видно з цих рівнянь, іонообмінним способом можна пом'якшити воду і знесолити її. Реакція іонообміну оборотна, між розчином і іонітом встановлюється рухома сорбційно-іонна рівновага.

Регенерація Na-катіонітів здійснюється за допомогою насичених розчинів кухонної солі, а H-катіонітів—за допомогою розчинів мінеральних кислот. Аніоніти регенерують розчинами лугів або карбонатів.

Нейтралізація застосовується головним чином для зворотної води. Для нейтралізації застосовують вапно, або соду.

Дегазація води від таких корозійно здатних газів як H_2S , SO_2 , CO_2 здійснюється, в основному, керуванням, тобто стикання повітря з водою при її розбризкуванні або в градирнях. Застосовують і хімічні реагенти, наприклад H_2S окисляють хлоруванням. Для видалення кисню у воду добавляють відновники, наприклад сульфіт натрію.

Знезараження води здійснюють хлоруванням, озонуванням. На хімічних підприємствах спеціальне знезараження застосовується рідко.

Повна очистка, знесолення, а також часткова дегазація і знезараження води досягається її перегонкою—дистиляцією. Дистильована вода широко застосовується у виробництві чистих продуктів і лабораторній практиці.

Біологічна очистка. Раніше її проводили з використанням "полів зрошення". Останні представляють собою спеціально відведені за містом або заводською територією площі землі, на які по каналізаційних трубах направляють стічні води. На поверхні ґрунту залишаються тверді домішки, вода ж профільтровується вглиб ґрунту і через дренажні труби направляється у річку або іншу водойму. Органічні речовини при цьому окислюються, а аміак вивітрюється або окислюється (само очистка води). Тепер все частіше біологічну очистку проводять в штучно створених умовах, сприятливих для розвитку життєдіяльності бактерій. Така біологічна очистка проводиться або в замкнених резервуарах і відстійниках або у відкритих біологічних фільтрах. При біологічній очистці стічних вод протікають окислювальні (аеробні) процеси повільного згорання органічних речовин. Для переробки нерозчинних домішок (осадів) стічних вод або мулу, який утворюється при аеробній очистці, застосовують без кисневі (анаеробні) процеси, які супроводжуються відновлюваними реакціями розкладу органічних речовин.

Апарати для без кисневої біологічної очистки називаються метантенками, а для кисневої—аеротенками.

Накип. Шляхи його відвернення і усунення.

У багатьох випадках заходів по пом'якшенню води недостатньо для повного усунення можливості утворення накипу і з часом його приходиться видаляти хімічним, механічним і термічним способами.

Крім зменшення тепlopровідності стінок апаратури і зв'язаного з цим перевитрати палива, а також порушення нормального руху води, утворення накипу може привести до місцевого перегріву, прогарам і розривам котлів і труб, тобто до небезпечних аварій.

По хімічному складу розрізняють наступні види накипу:

1. Карбонатний, який містить головним чином CaCO_3 (більше 50%) в аморфному, або щільному мікрокристалічному стані;
2. Гіпсовий, який містить головним чином CaSO_4 (більше 50%) у вигляді твердої і щільної дрібнокристалічної маси;
3. Силікатний, який містить не менше 20-25% SiO_2 у вигляді твердої, здебільшого аморфної маси;
4. Алюмосилікатний, який містить SiO_2 і Al_2O_3 , такий накип утворюється переважно в котлах високого тиску;
5. Змішаний, який містить суміш вугекислих солей кальцію і магнію, CaSO_4 і SiO_2 . Структура цього накипу залежить від відносного вмісту в ньому вказаних складових частин.

Основною причиною утворення накипу і шламів (які випадають з води у вигляді мулоподібної маси і складаються з вугекислих і фосфорнокислих солей кальцію і магнію) є випадання в осад малорозчинних солей з їх пересичених розчинів при нагріванні. В осад випадають солі, які мають негативний коефіцієнт розчинності (з підвищенням температури їх розчинність зменшується (наприклад, CaSO_4 , CaSiO_3 , і MgSiO_3). Солі, які мають позитивний температурний коефіцієнт (наприклад хлористі і азотнокислі солі кальцію і магнію) можуть осідати при охолодженні.

Швидкість утворення накипу і його структура підкоряються загальним закономірностям кристалоутворення, тобто залежать від:

- а) концентрації розчину;
- б) температури;
- в) числа зародків кристалізації;
- г) умов перемішування розчину;
- д) присутності колоїдів.

Попереджуючим заходом проти утворення накипу, крім пом'якшення води є введення в неї реагентів, які дозволяють змістити рівновагу реакції в сторону випадання речовин, які утворюють рихлий шлам, який легко видаля-

ється з котла при продувці. Такими реагентами є сода, фосфорна кислота, фосфати натрію і ін. Цей метод називається корекційним.

Щоб попередити утворення накипу або розрихлити вже утворений накип застосовують "антинакипіни", в більшості випадків складені з неорганічних сполук або їх сумішей з органічними сполуками. З неорганічних речовин найбільш часто застосовують їдкий натр, соду, фосфорнокислий натрій і ін., з органічних—дубильні речовини, дубовий екстракт, сульфітцелюлозний екстракт, гумати, клеї і ін. Ці речовини утворюють колоїдні розчини, які гальмують кристалізацію основних складових частин накипу. В зв'язку з тим що більшість органічних "антинакипінів" є колоїдами, які сприяють спінені води, їх дозволяють застосовувати тільки в котлах низького тиску.

Для видалення або розрихлення осівшого накипу застосовують або кислоти (соляна, хромова) – у випадку карбонатного накипу, або лужні солі (сода, фосфорнокислий натрій) – у випадку сульфатного і силікатного накипу. Дія названих реагентів полягає на в розчиненні накипу, а в руйнуванні його скелету, в результаті чого він розрихлюється або розсипається або виводиться.