

1. PROCES TECHNOLOGICZNY – DOBÓR FIZYKOCHEMICZNY REAKCJI CHEMICZNYCH

Kierunek reakcji chemicznej – istnieją reakcje odwracalne i nieodwracalne

Wpływ czynników T,p,c na położenie równowagi, na prawo działania mas oraz na regułę przekory Le Chateliera-Brauna

Ocena ilościowa

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG – zmiana entalpii swobodnej

ΔH – zmiana entalpii reakcji

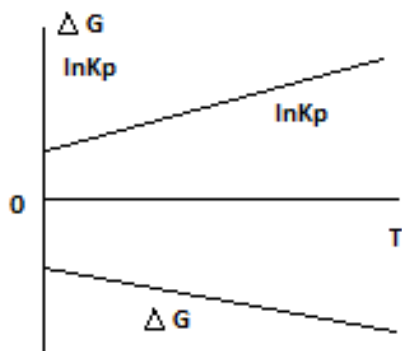
ΔS – zmiana entropii reakcji

$\ln K_p \gg 0$ reakcja samorzutna, praktycznie nieodwracalna

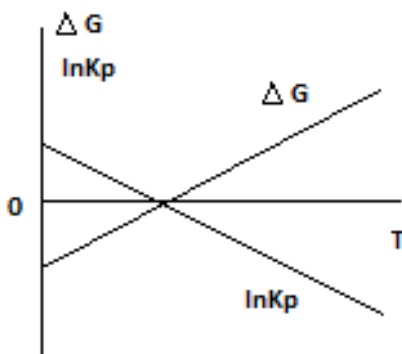
$\ln K_p \ll 0$ reakcja niesamorzutna, nie zachodzi

Klasyfikacja

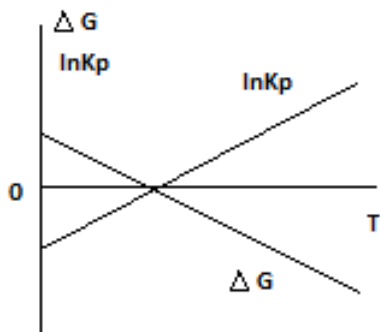
1 – $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ reakcja egzoterm. ze wzrostem temp. rośnie wartość stałej równowagi (zarazem stopień przemiany), reakcja samorzutna, nieodwracalna, uprzywilejowana



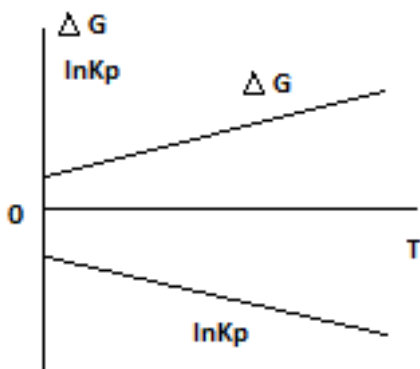
2 – $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ reakcja egzoterm. ze wzrostem temp. maleje wartość stałej równowagi (zarazem stopień przemiany), reakcja samorzutna w niskich temp., odwracalna



3 – $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ reakcja endoterm. ze wzrostem temp. Rośnie wartość stałej równowagi (zarazem stopień przemiany), reakcja samorzutna w wysokich temp., odwracalna



4 - $\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ reakcja endoterm. ze wzrostem temp. maleje wartość stałej równowagi (zarazem stopień przemiany), reakcja niesamorzutna

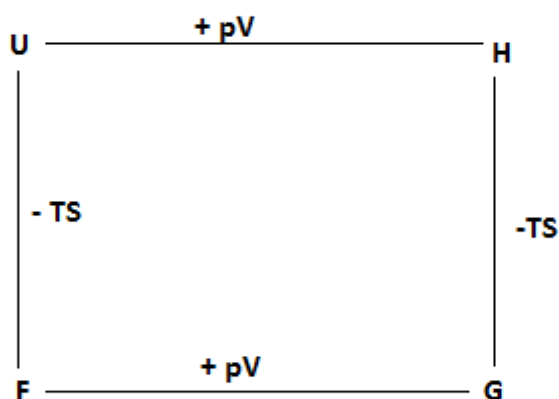


Ocena jakościowa:

Doprowadzenie ciepła – przesunięcie położenia równowagi w stronę reakcji endotermicznych

Podwyższenie ciśnienia – przesunwa punkt równowagi reakcji w lewą lub prawą stronę reakcji zgodnie z regułą przekory

Stany termodynamiczne układów reagujących:



Podstawy fizykochemiczne procesów technologicznych:

- kierunek reakcji chemicznych
- reakcje chemiczne są odwracalne – konieczne jest więc dla technologa określenie kierunku przebiegu reakcji i położenia równowagi
- wpływ czynników (temperatura, ciśnienie, stężenie reagentów) na położenie równowagi opierają się na prawie działania mas oraz regule Le Chateliera:
- Zmiany położenia równowagi układu znajdującego się w stanie równowagi nastąpi w takim kierunku, który spowoduje zmniejszenie się wpływu dokonanej zmiany.

2. SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH, METODY ZWIĘKSZANIA

Szybkość reakcji:

A → B

$$r = -\frac{dc_a}{Vdt}$$

Sposoby zwiększania szybkości reakcji:

- Podwyższenie temperatury (obniżenie energii aktywacji)
- Katalizatory (czynniki obniżające energię aktywacji)
- Rozwinięcie powierzchni reagentów
- Podwyższenie stężenia reagentów
- Usuwanie produktów reakcji

3. PROCES TECHNOLOGICZNY – OGÓLNE ZASADY TECHNOLOGICZNE

- Zasada najlepszego wykorzystania surowców
- Zasada najlepszego wykorzystania energii
- Zasada najlepszego wykorzystania aparatury
- Zasada umiaru technologicznego – realizacja procesu zgodna z zasadami ochrony środowiska, minimalizacja ilości odpadów, warunkami lokalizacji, zdolności produkcyjnej itp.

Najlepsze warunki ekonomiczne – sporządzenie bilansu strat i zysków, przeliczenie całego procesu na pieniądze

4. OPERACJE I PROCESY JEDNOSTKOWE

Operacje i procesy jednostkowe to elementy wspólne, powtarzające się w wielu procesach technologii chemicznej.

Procesy o charakterze fizycznym i fizykochemicznym określa się jako operacje jednostkowe:

1. przepływ płynów
2. sedymentacja
3. filtracja
4. rozdzielanie ciał stałych
5. mieszanie
6. przewodzenie ciepła
7. promieniowanie cieplne
8. ogrzewanie i chłodzenie
9. wrzenie i kondensacja
10. przenikanie masy
11. destylacja
12. rektyfikacja
13. absorpcja
14. ekstrakcja
15. suszenie

Procesy o charakterze ściśle chemicznym a więc z przemianą (reakcją) chemiczną to procesy jednostkowe (jednostkowe procesy chemiczne):

1. spalanie i utlenianie w wysokiej temp.
2. zgazowanie
3. reakcje gazowe bez udziału kontaktu

4. reakcje gazowe kontaktowe
5. reakcje między gazami a cieciami
6. zobojętnianie
7. podwójna wymiana w roztworach
8. podwójna wymiana między fazą stałą i ciekłą
9. wymiana jonowa
10. prażenie i wypalanie
11. redukcja w wysokich temp.
12. elektroliza
13. procesy elektrolityczne

5. OPRACOWANIE PROJEKTU PROCESOWEGO

OPRACOWANIE NOWEJ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Założenia techniczno – ekonomiczne inwestycji: Ustalenia określające cel, program, podstawowe dane i parametry charakteryzujące wymagania, koszty w zakresie wystarczającym do opracowania projektu technicznego

Projekt techniczny – dokumentacja w formie graficznej, modelowej, zestawień liczbowych i opisów dotycząca wykonania wszystkich prac, dostaw, czynności, uzgodnień umożliwiających realizację inwestycji

Opracowanie tej dokumentacji wymaga realizacji wielu prac studialnych dotyczących wyboru technologii, skali produkcji, lokalizacji, gospodarki energetycznej, wodnej, transportowej, dostępności i jakości surowców, aparatury. Zazwyczaj realizuje się ten etap poprzez opracowanie PROJEKTU PROCESOWEGO,

PROJEKT PROCESOWY

1. Charakterystyka i zapotrzebowanie wyrobu
2. Stosowane na świecie metody produkcyjne i kierunki rozwoju technologii
3. Charakterystyka proponowanej metody
4. Warunki lokalizacji
5. Charakterystyka surowców
6. Charakterystyka produktu głównego i ubocznych
7. Charakterystyka odpadów i ścieków, możliwości ich utylizacji, neutralizacji, składowania
8. Schemat ideowy
9. Indywidualne parametry poszczególnych procesów i operacji jednostkowych
10. Opis procesu technologicznego
11. Schemat technologiczny
12. Bilans materiałowy
13. Bilans cieplny
14. Materiały konstrukcyjne, ochrona przed korozją
15. Zestawienie aparatów i urządzeń
16. Harmonogram pracy aparatów
17. Wskaźnik zużycia surowców i energii
18. Zapotrzebowanie siły roboczej
19. Koncepcja przestrzennego rozmieszczenia aparatów i urządzeń
20. Zagadnienia higieny i bezpieczeństwa pracy

Prace badawcze i rozwojowe

Brak dostatecznych danych w literaturze naukowej, patentowej itp. Stwarza konieczność przeprowadzenia badań umożliwiających uzupełnienie, rozszerzenie wiedzy o badanym problemie.

Skala laboratoryjna – gramowe ilości substancji, aparatura szklana

Skala ćwierćtechniczna – kilogramowe ilości substancji, właściwe dla procesu materiały konstrukcyjne aparatów i urządzeń

Skala półtechniczna – setki, tysiące kilogramów, aparaty o konstrukcji zbliżonej do przewidywanych dla skali przemysłowej i wykonane z odpowiednich materiałów

Instalacja pilotowa – zakład doświadczalny, zminiaturyzowany model zakładu przemysłowego

Instalacja prototypowa – badanie pewności długotrwałej pracy

6. PODSTAWOWE CECHY PROCESÓW PERIODYCZNYCH ORAZ CIĄGLYCH

Procesy periodyczne:

- 1) surowce/produkty wprowadza się/ wyprowadza się porcjami
- 2) w czasie napełnienia i wypróżniania proces ulega przerwaniu
- 3) operacje i procesy jednostkowe przebiegają kolejno w jednym aparacie
- 4) parametry procesu w każdym punkcie zmieniają się w czasie

Procesy realizowane w sposób ciągły:

- 1) surowce i produkty wprowadza/wyprowadza się w sposób ciągły
- 2) proces przebiega jednocześnie z wprowadzaniem substratów i odprowadzaniem produktów
- 3) wszystkie stadia procesu przebiegają w różnych częściach aparatów lub w różnych aparatach
- 4) parametry w każdym punkcie aparatury pozostają stałe (nie zmieniają się w czasie)

7. PRZEMYSŁ CHEMICZNY A ŚRODOWISKO – ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ

Kształtowanie i ochrona środowiska. Sozologia i sozotechnika

- Człowiek powinien intensywnie eksploatować zasoby przyrody, ale czynić to rozsądnie
- Powinien zapewnić trwałość, względnie odnawialność tych zasobów
- We współczesnym ujęciu zmierza się do nadania zagadnieniom ochrony środowiska charakteru bardziej integralnego
- I do ochrony człowieka przez takie kształtowanie środowiska, by odpowiadało jego potrzebom biologicznym i duchowym

Sozologia – nauka o przyczynach i doraźnych skutkach, a także o dalszych następstwach przemian, zachodzących zarówno w naturalnych jak i odkształconych układach przyrodniczych w wyniku działalności społecznej i gospodarczej człowieka oraz o skutecznych sposobach zapobiegania ich ujemnym następstwom dla ludzkości albo przynajmniej maksymalnego ich złagodzenia

Sozotechnika – dział nauk technicznych zajmujący się sprawami kształtowania i ochrony środowiska

Zagrożenie środowiska przez przemysł chemiczny

- Przemysł chemiczny – gałąź przemysłu o dużym potencjalnym zagrożeniu dla środowiska
- Wydobywanie surowców mineralnych – niekorzystne zjawiska i szkody krajobrazowe (hałdy, zapadliska, obniżenie poziomu wód gruntowych, zanieczyszczenia wód powierzchniowych, zapylenia)
- P. chemiczny – jeden z najbardziej wodochłonnych gałęzi przemysłu
- Ścieki stanowią jedną z największych pozycji bilansu ścieków (zróżnicowane co do składu, często zawierają składniki toksyczne lub oddziałujący w inny sposób niekorzystnie na odbiorniki wodne)
- Gazy odlotowe – zawierają obok pyłów również toksyczne składniki (mgły kwasów, dwutlenek siarki, tlenki azotu, amoniak, chlor, siarkowodór, związki fluoru, dwusiarczek węgla, tiole itd.)
- Oddziaływanie niekorzystne na środowisko poprzez oddziaływanie na inne działy gospodarki narodowej (z chemizacją rolnictwa – stosowanie nawozów mineralnych, pestycydów – wiąże się zanieczyszczenie wód powierzchniowych pozostałościami nawozów oraz pestycydów)
- Najbardziej efektywny sposób przeciwdziałania – doskonalenie technologii (np. wprowadzenie od 1963 roku metody dwustopniowej konwersji wytw. Kwasu siarkowego met. Kontaktową pozwala zmniejszyć 4-krotnie emisję SO₂ do atmosfery)
- Potrzeby ochrony środowiska oddziałują w coraz większym stopniu na zagadnienia projektowania (w szczególności lokalizacji) oraz budowy i eksploatacji zakładów przemysłu chemicznego
- Stanowią też często istotny czynnik wpływający na ekonomikę produkcji

Zrównoważony rozwój to taki rozwój, który zaspokaja potrzeby współczesnych bez naruszania możliwości zaspokajania potrzeb przyszłych pokoleń.

Geneza zasady zrównoważonego rozwoju

Globalizacja problemów ochrony środowiska – transgraniczny transport zanieczyszczeń

Wzrost populacji ludności świata a dostępne zasoby

Zapewnienie wyżywienia – rolnictwo – przemysł nawozowy

Ochrona ekosystemów – warunki życia dla flory i fauny, naturalne obszary leśne, wodne

Bezpieczeństwo energetyczne – surowce energetyczne, wpływ wytwarzania energii na problemy ochrony środowiska

Wzrost produkcji przemysłowej – niemożność zaspokojenia potrzeb drogą konwencjonalnego uprzemysłowienia

Urbanizacja – umiejscowienie punktowe powstawania ścieków i odpadów komunalnych

8. ZINTEGROWANE PRZECIWDZIAŁANIE I KONTROLA ZANIECZYSZCZEŃ (ICCP)

Dyrektywa **96/61/EC** w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania (kontroli) zanieczyszczeń, zwana popularnie Dyrektywą **IPPC** (ang. **I**ntegrated**P**ollution **P**revention and **C**ontrol) jest jednym z najważniejszych aktów prawnych Unii Europejskiej w dziedzinie ochrony środowiska.

Do głównych przesłań tej dyrektywy należy:

- ✓ zapewnienie zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń w celu zapewnienia kompleksowej ochrony środowiska
- ✓ przepisy dyrektywy obowiązują nowe instalacje, natomiast dla istniejących przewidują okres przejściowy (2007r)
- ✓ pozwolenie zintegrowane – obejmuje łączny wpływ instalacji na środowisko (limity ilościowe i właściwości czynników wprowadzanych do środowiska)
- ✓ pozwolenia sektorowe – pozwolenia na wprowadzenie gazów lub pyłów do powietrza, ścieków do wód lub do ziemi, pozwolenie na wytwarzanie odpadów, emitowanie hałasu do środowiska i emitowanie pól elektromagnetycznych
- ✓ dla instalacji wymagających zintegrowanego pozwolenia przewidywane jest spełnianie wymogów ochrony środowiska, zakwalifikowanie do grupy technologii określanych jako najlepsze dostępne techniki (BAT – Best Available Techniques)
- ✓ środki techniczne służące zapobieganiu odpadom oraz monitorowaniu emisji do środowiska;

Europejskie Biuro IPPC mieści się w Sewilli i głównym jego zadaniem jest zapewnienie wymiany informacji na temat aktualnie osiągalnych najlepszych dostępnych technik w poszczególnych sektorach przemysłu.

Opracowywanie wytycznych odnośnie BAT-dokumentów referencyjnych opisujących najlepsze dostępne techniki dla instalacji przemysłowych (BAT Reference Documents – BREFs).

Kryteria uwzględniane przy weryfikacji technologii jako BAT

- odpady w technologii
- stosowanie substancji niebezpiecznych
- zastosowanie odzysku i recyklingu odpadów, mediów technologicznych, stopień wykorzystania surowców
- możliwość dokonywania usprawnień
- stopień wykorzystania najnowszych osiągnięć nauki i techniki
- wielkość, rodzaj i szkodliwość oddziaływania występująca w technologii emisji zanieczyszczeń
- czas wdrażania technologii
- zużycie surowców, energii, mediów technologicznych
- możliwość redukcji wpływu emisji na środowisko
- spełnianie wymogów zawartych w dokumentacji referencyjnej
- kryteria ekonomiczne

9. WODA TECHNOLOGICZNA, ZASOBY, WYMAGANIA

Wobec rozwoju osiedli ludzkich i wzrostu koncentracji przemysłu powstaje coraz większe zapotrzebowanie na wodę. Wzrastają też i różnicują się wymagania odnoszące się do jakości wody.

Wody naturalne

Wody deszczowe – rozpuszczone gazy oraz substancje powstające w atmosferze wskutek wyładowań elektrycznych i działań promieni kosmicznych. Jest to najczystsza z wód naturalnych. Ilość zanieczyszczeń wody deszczowej wzrasta w okolicach uprzemysłowionych.

Wody powierzchniowe i gruntowe – wody spływające po powierzchni ziemi do otwartych zbiorników lub przenikające do wód gruntowych. Skutkiem kontaktu i procesów biochemicznych pojawiają się w wodzie zawiesiny, substancje rozpuszczone – CO₂, związki azotowe, wapnia, magnezu, żelaza, glinu, manganu, wodorowęglany, siarczany, chlorki, a także bakterie, grzyby, pierwotniaki, wodorosty.

Wody powierzchniowe zawierają mniej rozpuszczalnych soli, więcej natomiast substancji koloidowych i zawiesin pochodzenia nieorganicznego i organicznego. Ilość zawiesin rośnie gwałtownie w czasie wysokich stanów wody i powodzi.

Wody mieneralne – niektóre wody gruntowe są bogate w specjalne składniki, często o znaczeniu leczniczym. Takie wody nazywamy wodami mineralnymi. Najczęściej występujące wody mineralne – solanki- obok jonów sodu i chloru zawierają również jony wapnia, magnezu i potasu.

Woda morską – woda o słonym smaku, niezdatna do picia. Zawartość soli w wodzie oceanów wynosi ok. 35 promili.

Twardość wody – właściwość wywołana obecnością wapnia i magnezu. Określenie twardość pochodzi z życia codziennego, sole wapnia i magnezu zawarte w wodzie dają w reakcji z mydłami nierozpuszczalne sole wapniowe i magnezowe, utrudniające mycie i pranie.

Woda twarda jest niepożądana w gospodarstwie domowym i w wielu gałęziach przemysłu. Największe trudności wywołuje w energetyce ze względu na niebezpieczeństwo tworzenia się kamienia w kotłach parowych.

Tradycyjną twardość wody w Europie określa się przy pomocy niemieckich stopni twardości wody (1°N)

$$1^{\circ}\text{N} = 10\text{mg CaO}/\text{dm}^3$$

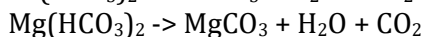
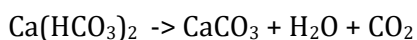
1 mmol jonów Ca²⁺ (na litr) odpowiada 5,6°N, bo M_{CaO} = 56g/mol -> 56mg/mmol

1 mval jonów Ca²⁺ (na litr) odpowiada 2,8°N (miliwal = miligramorównoważnik)

| | |
|---------------------|---------|
| Woda miękka | 0-8°N |
| Woda średnio twarda | 8-16°N |
| Woda twarda | 16-30°N |
| Woda bardzo twarda | >30°N |

Twardość węglanowa – przemijająca

Twardość niewęglanowa – stała (związana głównie z obecnością siarczana wapnia i krzemianów, stąd stosowana nazwa twardość trwała)



Reakcje te są uzależnione od zawartości w wodzie CO₂, a ta z kolei od temperatury wody.

Ze względu na stały stosunek pomiędzy poszczególnymi składnikami na podstawie zawartości chlorków można określić zasolenie wody morskiej jako:

$$S = 0,030 + 1,805 \cdot \text{Cl}$$

10. PRZYGOTOWANIE WODY DLA CELÓW TECHNOLOGICZNYCH

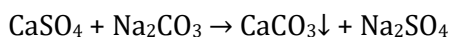
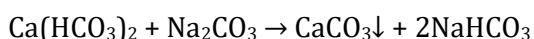
WODA DLA CELÓW ENERGETYCZNO-PRZEMYSŁOWYCH

ZMIĘKCZANIE WODY (zabiegi powodujące eliminację związków powodujących twardość wody)

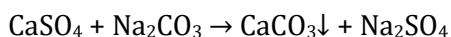
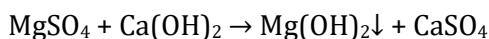
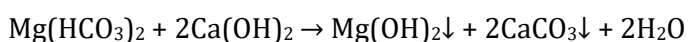
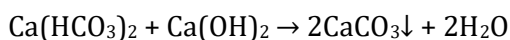
1) **Z. TERMICZNE** – podgrzewanie w temp. 70-90°C, a strącone osady oddziela się na odstojnikach

2) **Z. CHEMICZNE**

- Soda (Na_2CO_3)

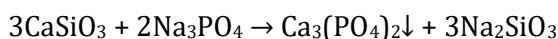
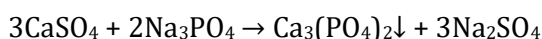
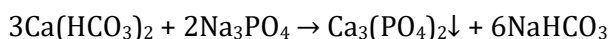


- Wapniem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i sodą Na_2CO_3



Urządzenia: **Dervaux-Reiserta, reaktory Wirbos**

- Fosforanami Na_3PO_4



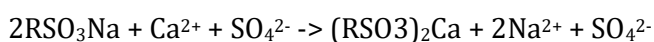
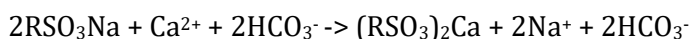
WYMIANA JONOWA - zmiękczenie jonitami (wymieniaczami jonowymi, anionity, kationity)

a. jonity naturalne: zeolity, torf, węgiel brunatny

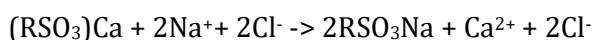
b. jonity półsyntetyczne: węgiel sulfonowany

c. jonity syntetyczne: zmodyfikowane żywice sztuczne, wymieniacze styrenowe sieciowane diwinylobenzenem (-SO₃H, -NH₂, -NH)

Zmiękczenie wody kationitami w cyklu sodowym:



Regeneracja za pomocą solanki



Całkowite odmineralizowanie wody za pomocą jonitów realizuje się przez kolejne lub jednoczesne użycie kationity i anionity pracujących odpowiednio w cyklu wodorowym i wodorotlenowym.

a. na kationicie: $(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})\text{X}^- + \text{RSO}_3\text{H} \rightarrow \text{RSO}_3\frac{1}{2}\text{Ca} + \text{HX}$

b. na anionicie: $\text{RNH}_2\text{OH} + \text{HX} \rightarrow \text{RNH}_3$

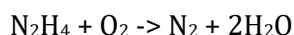
Stopień odmineralizowania zależy od mocy użytych jonitów i techniki odmineralizowania (uwzględnianie dodatkowych operacji np. złoż mieszanych kationitów i anionitów).

USUWANIE KRZEMIONKI: filtracja przy stosowaniu specjalnej masy filtracyjnej CaCO₃, MgO – tlenek magnezu wiąże krzemionkę na krzemian magnezu

ODGAZOWANIE WODY – usuwanie O₂ i CO₂

- o. termiczne

- o. chemiczne



ODSALANIE WODY MORSKIEJ I WÓD ZASOLONYCH

1) destylacja

2) wymrażanie

3) elektroliza (migracje jonów pod wpływem działania pola elektrycznego w obecności membran jonitowych)

4) odwrócona osmoza – polega na wydzieleniu z zasolonej wody na drodze sączenia przez błony pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia osmotycznego; niższy koszt niż metodą destylacyjną

11. SUROWCE PRZEMYSŁU NIEORGANICZNEGO

Przemysł chemiczny nieorganiczny przerabia na produkty końcowe prawie wyłącznie surowce pochodzenia mineralnego.

Surowce – materiały, z których na drodze procesów technologicznych otrzymuje się określone produkty

Surowce naturalne – są surowcami mineralnymi lub wytwarzanymi na drodze fotosyntezy, głównie w odpowiednich uprawach (drzewa kauczukowe, trzcina cukrowa, burak cukrowy, drzewa iglaste i liściaste)

W procesach przemysłowych powstają często odpady, które znajdują zastosowanie w innych technologiach i nazywamy je **surowcami wtórnymi**.

Najważniejsze znaczenie dla przemysłu chemicznego mają następujące pierwiastki **C,H,O,S,N,Na,K,P,Cl,Ca**

Wartość użytkowa minerałów zależy od

- wielkości złoża

- położenia geologicznego

- położenia geograficznego

Jako surowce wykorzystuje się często dawne odpady (np. rudę tytanu – ilmenit wydobywano dawniej jako rudę żelaza, rudy cynku to były odpady hutnicze).

Minerałem wydobywanym w największej ilości jest węgiel kamienny (ok. 2 mld t rocznie)

Rudami nazywamy minerały, których wydobycie jest opłacalne w określonych warunkach ekonomicznych.

Zawartość substancji użytecznych, przy których minerał zalicza się jeszcze do rud, waha się w bardzo szerokich granicach, zależnie od wartości zawartej w nim substancji użytecznej.

Rudy cyny i miedzi wyzyskuje się już przy zawartości powyżej 1% metalu, rudy żelaza dopiero powyżej 25% zawartości Fe, złoto opłaca się wydobywać przy zawartości 0,001% Au w piasku złotonośnym, a rzadki pierwiastek Ren z hałd po wydobyciu molibdenu, gdzie występuje w ilościach nie przekraczających 2 g na 1 t materiału (0,0002%).

Zasoby surowców naturalnych

Surowce są nieodnawialne. Ropie naftowej i niektórym rudom metali nieżelaznych grozi perspektywa szybkiego całkowitego wyczerpania. Pomyślniej sytuacja kształtuje się w takich surowcach jak sól kamienna, węgiel, surowce fosforowe.

BARYŁKA = 159 litrów (jednostka ropy naftowej)

Surowce mineralne w Polsce

- w. kamienny, złoża siarki, rudy miedzi, rudy cynku, w. brunatny, sól kamienna

Najważniejsze braki surowcowe w kraju

- ropa naftowa, rudy żelaza, boksyty, sole potasowe, surowce fosforowe, gaz ziemny

Klasyfikacja surowców mineralnych

Surowce energetyczne

Surowce metaliczne

Surowce niemetaliczne

Surowce niemetaliczne

Surowce chemiczne

Surowce skalne

Kamienie szlachetne i półszlachetne

Wody mineralne

Kopalne surowce chemiczne

- sól kamienna

- sól potasowa

- sole potasowo-magnezowe

- surowce siarkonośne: siarka rodzima, piryt, anhydryt

- surowce fosforonośne: fosforyty, apatyty

- siarczan sodowy, soda naturalna, saletra sodowa

- baryt, fluoryt, rudy strontu, rudy baru

W przemyśle chemicznym wykorzystuje się częściowo surowce skalne – wapienie, ziemie krzemkowe, kwasoodporne skały ogniotrwałe.

Wielosiarczki żelaza są wykorzystywane do produkcji kwasu siarkowego. Do tego celu stosuje się też siarczkowe rudy cynku, ołowiu i miedzi.

BOKSYTY wykorzystuje się również do produkcji tlenku glinu Al_2O_3 .

12. METODY POZYSKIWANIA I PRZYGOTOWANIA SUROWCÓW DO PRODUKCJI

Surowce przemysłu nieorganicznego pozyskuje się poprzez wydobycie rud ze skorupy ziemskiej, przeważnie metodami górniczymi. Rudy zawierają zwykle obok minerału użytecznego domieszki lub wtrącenia skał, najczęściej krzemianowych, określanych jako złoże lub skała płonna. Aby podnieść wartość użytkową rudy (zwiększyć zawartość pożądanego surowca) prowadzi się proces **wzbogacania**.

Wzbogacanie metodą rozdrabniania polega na stopniowym rozdrabnianiu materiału i rozdzielaniu na koncentrat i odpady na podstawie różnic we właściwościach fizycznych. Stopień rozdrobnienia określa się jako stosunek wymiarów ziaren materiału przed i po rozdrabnianiu.

Działanie maszyn rozdrabniających: zgniatanie, ścieranie, rozbijanie, rozłupywanie, ścinanie (sposobem suchym, na mokro, w zawiesinie wodnej).

Rozdrabnianie jest operacją jednostkową związaną z dużym zużyciem energii (ilość energii jest proporcjonalna do przyrostu powierzchni materiału). Rozdrobnienie – w 1 kępie materiału ma być substancja jednego rodzaju.

W procesach mechaniczno-chemicznego mielenia na mokro z dodatkiem określonych substancji poza rozdrobnieniem surowców wywoływane są reakcje chemiczne.

Wzbogacanie metodą rozdrabniania - polega na stopniowym rozdrabnianiu materiału i rozdzielaniu na koncentrat i odpady na podstawie różnic we własnościach fizycznych

Stopień rozdrobnienia to stosunek wielkości ziaren przed i po rozdrobnieniu.

Rozróżnia się:

- rozdrabnianie wstępne (łamanie) – na sucho
- rozdrabnianie średnie – na sucho
- rozdrabnianie drobne (mielenie) – często prowadzi się na mokro – eliminacja pyłów, otrzymanie równomiernego produktu, ułatwienie ruchu materiałów

Działanie maszyn rozdrabniających da się sprowadzić do takich działań jak: zgniatanie, ścieranie, rozbijanie, rozłupywanie, ścinanie oraz ich kombinacje

Rozdrabnianie jest operacją jednostkową, związaną z dużym zużyciem energii, które jest proporcjonalne do przyrostu powierzchni materiału, jaki nastąpił w wyniku rozdrabniania. Zużycie energii zmniejsza się przez stosowanie odsiewania lub klasyfikacji w powiązaniu z mieleniem. Materiał rozdrobniony dostatecznie usuwa się z urządzenia do mielenia.

Klasyfikacja (rozdziół minerałów według grubości ziarna)

- odsiewanie na potrząsalnych sitach płaskich lub bębnowych (bryły grube i średnie)
- separatory powietrzne, tzw. wialnie, klasyfikatory hydrauliczne (frakcje drobne)

Klasyfikacja hydrauliczna – zmielony materiał wysypuje się do długiego koryta, przez które przepływa woda z określoną prędkością. Grube ziarna opadają na dno koryta blisko miejsca wysypu, drobniejsze uniesione prądem wody osiadają dalej. Ustawiając na dnie przegrody, można otrzymać oddzielne frakcje materiału wg grubości ziarna. Stosowane urządzenia:

- aparat stożkowy
- klasyfikator ślimakowy

Wzbogacanie mechaniczne (sortowanie)

Osadzarki

Do sortowania wg gęstości stosuje się tzw. osadzanie prowadzone w osadzarkach. Wykorzystuje się w nich opadanie zakłócone (ciecz w osadzarkach pulsuje). Wskutek opadania bardzo gęstej zawiesiny w następujących po sobie krótkich okresach czasu materiał układa się w warstwy o różnych gęstościach. Warstwy o poszczególnych gęstościach podzielone są na warstwy różniące się grubością ziaren.

Stoły koncentracyjne

To nieznacznie nachylone, żłobkowane płyty, które potrząsa się ruchem wahadłowym równoległe do rowków. Materiał podawany jest w jednym narożniku, woda wzdłuż dłuższej krawędzi stołu. Siły działające na materiał powodują przesuwanie ziaren w kierunku zależnym od wielkości ziarna, jego kształtu i gęstości. Im większa masa tym krótsza droga ziarna.

Ciecze ciężkie

Są to zawiesiny (np. gliny lub drobno zmielonego magnetytu albo wapniaka) lub stężone roztwory soli (np. chlorku wapniowego). Gęstość takiej cieczy powinna być większa niż gęstość jednego ze składników mieszaniny, co pozwala na statyczny jej rozdział.

Separatory elektrostatyczne

Wykorzystują różnice w zdolności gromadzenia ładunków elektrycznych na powierzchni ziarna poszczególnych minerałów.

W niektórych przypadkach można wykorzystać różnice we właściwościach magnetycznych, zwłaszcza ferromagnetyków (rudy żelaza-magnetyt).

Klasyfikacja ziaren

- odsiewanie na sitach płaskich lub bębnowych
- klasyfikacja wykorzystująca siły ciężkości (separatory powietrzne i hydrauliczne)
- osadzanie
- osadzanie wykorzystujące ciecze ciężkie (gliny, drobno zmielony magnetyt, zmielony wapniak)
- stoły koncentracyjne
- separatory magnetyczne
- separatory elektrostatyczne

Flotacja – wykorzystuje się siły napięcia powierzchniowego wody, które ulegają dużym zmianom pod wpływem czynników flotacyjnych – różny stopień zwilżalności składników rudy

Miarą zwilżalności jest **kąt zwilżania** $\theta=0$ dla minerałów całkowicie zwilżonych, wzrastający natomiast przy substancjach zwilżonych w coraz to mniejszym stopniu.

Podczas flotacji w środowisku wodnym rozdrobnione rudy minerałów rozdzielają się w taki sposób, że minerały charakteryzujące się dużym kątem zwilżenia tworzą zespoły z pęcherzykami powietrza i są unoszone na powierzchnię tworząc pianę. Można w ten sposób rozdzielić minerały o bardzo podobnych gęstościach.

Odczynniki flotacyjne:

- kolektory (odczynniki zwiększające kąt zwilżania ciał stałych)
- odczynniki pianotwórcze (zwiększają trwałość piany)
- aktywatory i depresatory (regulują zdolność flotacji)

Flotację stosuje się do rozdziału (wzbogacenia):

- rud siarkowych
- siarki
- fosforytów
- apatytów

→barytu

→soli potasowych

AGLOMERACJA:

- w procesach technologicznych rozdrabniane minerały mogą być użyte dopiero przy uformowaniu w większe aglomeraty
- prażenie do spieczenia za pomocą aparatów spiekalnych – fosforyty, rudy siarczkowe, boksyty
- **aglomeracja sferyczna** – użycie cieczy wiążącej, np. oleju mineralnego (muły węglowe)

13. GAZY TECHNICZNE, METODY SKRAPLANIA GAZÓW

GAZY TECHNICZNE – są to te gazy, którym otrzymywanie, magazynowanie i przesyłanie opanowano w stopniu umożliwiającym ich występowanie w obrocie (ze względu na sposób magazynowania i przesyłania odróżniamy gazy: sprężone, skroplone, rozpuszczone pod ciśnieniem).

Gazy sprężone skraplają się w niskich temperaturach. Temperatury krytyczne gazów sprężonych leżą poniżej temp. otoczenia.

ZBIORNIKI do gazów sprężonych mają ciśnienie robocze ok. 15MPa. Są to butle o pojemnościach do 40 L, zopatrzona w zawór główny, chroniony kołpakiem i stopa stabilizująca do ustawienia w pionie.

GAZY SKROPLONE magazynują się i transportują w dobrze izolowanych zbiornikach bezciśnieniowych (naczynie Dewara).

Do sprężania gazów do wysokich ciśnień służą:

- ✓ wysokowydajne sprężarki tłokowe, najczęściej wielostopniowe

Techniki skraplania gazów w niskich temperaturach:

→skraplanie powietrza

- powietrze stanowi mieszaninę gazów, z których szereg ma duże znaczenie techniczne – azot, tlen, hel, argon.

- najwyższą temperaturę, w której można skroplić gazy pod działaniem podwyższonego ciśnienia nazywamy temperaturą krytyczną.

- proces skraplania można przedstawić jako izobaryczny odbiór ciepła do temperatury krytycznej oraz odbiór ciepła kondensacji

O wprowadzeniu do techniki procesu skraplania i rektyfikacji powietrza zdecydowały wynalazki Hampsona i Lindego polegające na zastosowaniu przeciwprądowej wymiany ciepła między sprężonym, wstępnie ochłodzonym czynnikiem dopływającym i produktami rozdziału.

Skraplanie gazów

Najwyższą temperaturą, w której można skroplić gaz pod działaniem ciśnienia, jest temperatura krytyczna (aby skroplić gaz trzeba go schłodzić poniżej temperatury krytycznej). Temperatury krytyczne gazów są zwykle znacznie niższe od temperatury otoczenia, co wymaga stosowania odpowiednich sposobów chłodzenia.

- metoda Lindego – polega na wykorzystaniu zjawiska Joule'a-Thomsona występującego przy dławieniu gazów
- metoda Claude'a – obniżanie temperatury gazu dokonuje się poprzez rozprężenie gazu w rozprężarce tłokowej
- metoda Kapicy – podobnie jak wyżej, tylko rozprężenie w rozprężarce wirnikowej
- metoda Claude'a-Heylandta – do obniżenia temperatury stosowane jest rozprężenie gazu w rozprężarce tłokowej oraz dławienie

We wszystkich tych metodach gaz najpierw jest sprężany i ochładzany czynnikiem chłodzącym. Może się to odbywać wieloetapowo.

14. TECHNOLOGIA SKRAPLANIA POWIETRZA

Powietrze stanowi mieszaninę gazów, spośród których większość ma duże znaczenie techniczne:

N₂ O₂ He Ar

Proces skraplania powietrza obejmuje:

- 1) **Sprężanie** – w czasie sprężania realizuje się również chemiczne i mechaniczne oczyszczanie, suszenie;
- 2) **Schładzanie** – odprowadzanie ciepła przez odpływające z aparatury zimne gazy;
- 3) **Skraplanie** – zachodzi w wyniku dalszego obniżania temperatury dzięki rozprężaniu z wykorzystaniem pracy w rozprężarce lub zaworze dławiącym z wykorzystaniem zjawiska Joule'a-Thomsona.

$$\text{ZJAWISKO JOULE'-THOMSONA: } \Delta T = \alpha \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2 \cdot (p_1 - p_2)$$

p₁, T₁/p₂, T₂ – stan początkowy / końcowy

α – współczynnik charakterystyczny dla gazów

$$\text{METODA CLAUDA: } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-r}{r}}$$

p₁, T₁/p₂, T₂ – stan początkowy / końcowy

γ=C_p/C

! dla układów stosujących obieg Lindego skrapla się kilkanaście % powietrza

! dla układów stosujących metodykę Clauda skrapla się 25% powietrza

REKTYFIKACJA

Skroplone powietrze można rozdzielić na poszczególne składniki za pomocą kolumny rektyfikacyjnej. Z równowagi ciecz – para można przewidzieć możliwości rozdziału i czystość składników.

Stosując technologię rektyfikacji powietrza możliwe jest otrzymywanie: N₂, O₂. Podczas rektyfikacji powietrza produktami towarzyszącymi mogą być gazy szlachetne, najczęściej Ar, He.

Do paliw stałych zaliczamy:

- torf, węgiel brunatny i węgiel kamienny – paliwa kopalniane pochodzenia roślinnego (tzw. humolity)
- drewno opałowe

Paliwa stałe mają budowę i skład chemiczny bardzo zróżnicowany.

Węgle kamienne dzielimy na dwa rodzaje: węgle energetyczne (nie nadające się do produkcji koksu) oraz węgle koksowe.

Węgle brunatne posiadają niższą kaloryczność w porównaniu z węglami kamiennymi.

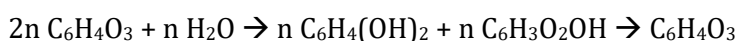
Skład chemiczny węgla jest wynikiem:

- przemian biologicznych
- przemian chemicznych
- warunków środowiskowych

Powstawanie złóż węgla opiera się na dwóch stadiach:

- ✓ biochemicznym (mikroorganizmy, pH, reakcje redoks)
- ✓ geochemicznym (oddziaływania temperatury, ciśnienia)

Etapem przemian było tzw. **stadium torfowe (geochemicznym)**, w którym powstawały kwasy huminowe z węglowodanów:



Efektem uwęglania kwasów huminowych są huminy.

Klasyfikacji węgla dokonuje się w zależności od zawartości części lotnych, spiekalności, właściwości dylatometrycznych, ciepła spalania

Typy węgla kamiennego:

1. Płomienny 31.1 i 31.2
2. Gazowo – płomienny 32.1 i 32.2
3. Gazowy 33
4. Gazowo – koksowy 34.1 i 34.2
5. Ortokoksowy 35.1, 35.2A i 35.2B
6. Metakoksowy 36
7. Semikoksowy 37.1 i 37.2
8. Chudy 38
9. Antracytowy 41
10. Antracyt 42
11. Metaantracyt 43

Procesy użytkowania paliw stałych:

- ✓ utlenianie – spalanie
- ✓ odgazowanie (bez dostępu powietrza) – koksownictwo, gazownictwo, wytłewanie
- ✓ zgazowanie – działanie na paliwo czynnikami gazowymi w celu uzyskania gazów opałowych i do syntezy
- ✓ uwodornianie – działanie na paliwo wodorem w celu uzyskania paliw płynnych, rozpuszczalników
- ✓ ekstrakcja – działanie rozpuszczalnikami organicznymi do substancji woskowo – żywicznych, ekstrakty do uwodornienia
- ✓ oddziaływanie czynnikami chemicznymi – produkty chlorowania, sulfonowania, hydrolizy

PIROLIZA sucha destylacja paliw, która opiera się na następujących etapach:

- * oddestylowanie składników niżej wrzących
- * rozkład bituminów
- * polimeryzacja

17. KOKSOWNICTWO, GAZOWNICTWO

KOKSOWNICTWO

Głównym produktem koksowni jest koks – podstawowy reagent i nośnik energii cieplnej w procesie wielkopieczowym wytwarzania surówki żelaza i w procesach odlewniczych. Koks służy do produkcji karbidu i wytwarzania gazu do syntezy. Surowcem do produkcji koksu są węgle: 33 gazowy, 34 gazowo – koksowy, 35 orto-koksowy, 36 meta-koksowy, 37 semi-koksowy.

Baterie koksownicze szczelne komory załadowane drobnoziarnistą mieszanką węgla kamiennych (ziarna <3mm) Załadownie może odbywać się systemem zasypowym lub systemem wsadu ubijanego. W komorach koksowniczych zachodzi proces wysokotemperaturowego odgazowania (do 1000 °C) Proces trwa 12-25h. Gotowy wsad chłodzi się wodą, po czym następuje sortowanie. Podczas pirolizy z komory wydobywa się surowy gaz koksowniczy, zawierający lotne produkty koksowania.

PRODUKTY KOKSOWANIA (%mas):

- koks (70-80)
- smoła (2-5)
- woda pogazowa (3-5)
- amoniak (0.2-0.4)
- benzol (0.2-1.4)
- gaz koksowniczy (12-18)

SKŁAD GAZU KOKSOWNICZEGO (%obj.):

- * CO₂ (2-4)
- * C_nH_m (2-4)
- * CO (6-10)
- * CH₄ (20-30)
- * N₂ (45-55)
- * H₂ (4-8)
- * O₂ (0.2-0.8)

GAZOWNICTWO analogiczny proces do realizowanego w koksowniach, ale surowiec jest tak dobrany by głównym produktem był gaz, a koks ubocznym (o małej wytrzymałości mechanicznej i dużej ścieralności stosowany najczęściej jako paliwo). Podstawowym surowcem przetwarzanym w gazowniach są węgle kamienne gazowe typu 33 oraz gazowo-płomienne 32.

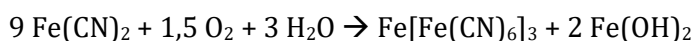
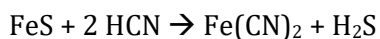
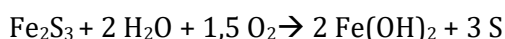
PIECE:

- komorowe
- periodyczne
- o działaniu ciągłym z retortami poziomymi i pionowymi (Murdoch, Ciega)

Obecnie w gazowniach stosuje się przeważnie piece komorowe o ruchu okresowym lub ciągłym np. piece skośno-komorowe lub Koppersa. Produktem gazowni jest koks gazowniczy charakteryzujący się małą wytrzymałością, stosuje się go jako paliwo w instalacjach centralnego ogrzewania. Gaz surowy zmieszany z gazem z gaszenia koksu nosi nazwę **gazu miejskiego**.

Gaz poddaje się:

- ✓ chłodzeniu (usuwanie pary wodnej i smoły)
- ✓ odsmalanie odbywa się w odsmalaczach np. Koppersa. Smołę oddziela się od wody w perforowanych bębnach wykorzystując różnicę ciężarów właściwych.
- ✓ wymyciu amoniaku wodą w tzw. płuczkach wzorcowych, który następnie jest przerabiany na wodę amoniakalną lub ciekły amoniak (obecnie jest to proces nieopłacalny)
- ✓ usunięciu siarkowodoru i cyjanowodoru w wieżach z granulowaną masą czyszczącą



Gaz normuje się poprzez określenie wartości opałowej, gęstości

WYTLEWANIE odgazowanie w temperaturze 500-650°C (półkoksowanie).

Główne produkty to półkoks i smoła wylewna. Ponadto otrzymuje się wodę wylewną i gazy wylewne. Półkoks zawiera dużo części lotnych i jest dobrym paliwem bezdymnym o niskiej zawartości siarki.

Smoła wyciekająca stanowi główny cel realizacji procesu, główny surowiec (poza ropą naftową) fenoli i węglowodorów aromatycznych. Przerabiana przez uwodornienie, destylację na paliwa płynne, rozpuszczalniki, produkty organiczne. Woda wyciekająca jest również źródłem fenoli, odzyskiwanych głównie metodami ekstrakcyjnymi.

18. ZGAZOWANIE PALIW STAŁYCH

Cel zgazowania: przeprowadzenie paliw stałych w gazy palne dla celów komunalnych i przemysłowych.

Zgazowanie węgla w generatorach daje:

- 1) gaz powietrzny
- 2) parę wodną
- 3) wodną mieszaninę powietrza i pary wodnej
- 4) gaz generatorowy

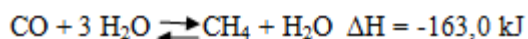
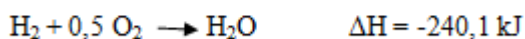
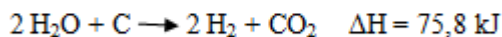
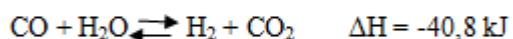
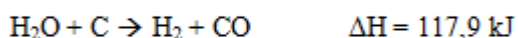
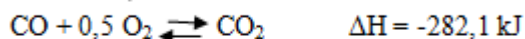
GENERATOR PIONOWY

- jest **urządzeniem** z rusztami schodkowymi z paliwem wprowadzanym od góry (odprowadzany gaz również górą), natomiast żużel, popiół i czynnik zgazowujący wprowadza się w dolnej części.

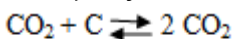
W generatorze od dołu można wyróżnić:

- Strefę żużla
- Strefę utleniania (reakcje spalania)
- Strefę redukcji (reakcje węgla z parą wodną)
- Strefę odgazowania (oddzielanie węglowodorów oraz gazów, a także suszenie i podgrzewanie świeżo załadowanego węgla)

Reakcje przebiegające w generatorach:



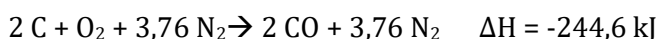
Reakcja wytwarzania gazu wodnego jest wypadkową dwóch reakcji:



19. GAZ POWIETRZNY, GENERATOROWY

Gaz powietrzny i gaz generatorowy stosuje się głównie do celów opałowych w instalacjach przemysłowych. Są to gazy o niewielkiej wartości opałowej; można je otrzymywać w prostych instalacjach z różnych paliw stałych. Teoretyczny skład gazu powietrznego przy zgazowaniu węgla pierwiastkowego można wyliczyć z równania reakcji z uwzględnieniem składu powietrza :

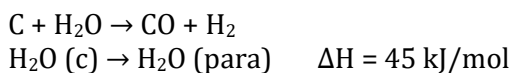
Gaz powietrzny teoretyczny:



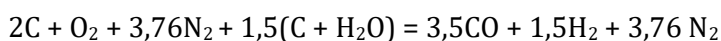
Gaz powietrzny można otrzymywać jedynie z niezbyt wielką intensywnością, a to ze względu na wysoką temperaturę w strefie utleniania generatora. W celu obniżenia temp. w tej strefie do powietrza wtłaczanego pod ruszt generatora dodaje się pary wodnej.

Niskokaloryczny (ok. 4,6 MJ/m³) gaz otrzymywany w procesie zgazowania paliwa stałego: koksu, węgla kamiennego lub brunatnego; zawiera gł. tlenek węgla i azot; stosowany jako paliwo technologiczne do ogrzewania pieców w koksowniach i hutach i jako dodatek do gazu miejskiego.

Realne powstawanie:



Wówczas:



20. GAZ WODNY

Gaz wodny składa się głównie z H₂ i CO (teoretycznie 50% H₂ i 50% CO). Ze względu na jego znaczną wartość opałową stosowany jest do opalania pieców przemysłowych w hutnictwie, koksownictwie oraz przemyśle ceramicznym.

Gaz wodny jest produktem reakcji:



Gaz wodny może być wytwarzany w sposób okresowy bądź ciągły. W mniejszych instalacjach najbardziej rozpowszechniony jest okresowy sposób pracy, wg którego procesy spalania i zgazowania prowadzi się na przemian.

Gaz wodny możemy otrzymywać za pomocą *generatora pionowego*, który opiera się na okresowym sposobie pracy.

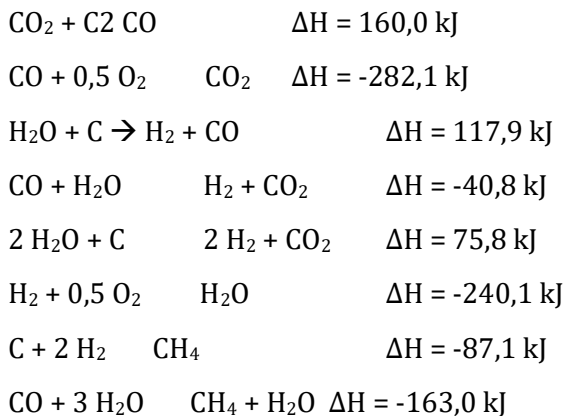
Generator pionowy jest urządzeniem z rusztami schodkowymi z paliwem wprowadzonym od góry (odprowadzanie gazu również w tej części aparatu), natomiast żużel i popiół a także czynnik zgazowujący wprowadza się w dolnej części.

W generatorze od dołu można wyróżnić:

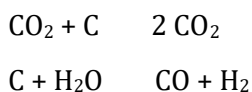
- strefę żużla – usuwanie popiołu i żużla
- strefę utleniania (reakcje spalania)
- strefę redukcji (reakcja węgla z parą wodną)
- strefę odgazowania (oddzielenie węglowodorów oraz gazów, a także suszenie i podgrzewanie świeżo załadowanego węgla)

Reakcje przebiegające w generatorach:





Reakcja wytwarzania gazu wodnego jest wypadkową dwóch reakcji:



Niezbędną energię w tym procesie uzyskuje się poprzez spalanie.

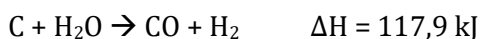
→Wskaźnikiem procesu zgazowania jest **wydajność termiczna (η_t)** -określa się ją jako iloraz wartości opałowej gazu do energii wniesionej do generatora (paliwo, sprężone powietrze, para)

→Wytwarzanie gazu wodnego **metodą ciągłą**.

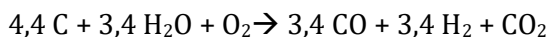
Teoretycznie w sposób ciągły można wytwarzać gaz wodny następującymi metodami:

- ✓ zgazowanie przy użyciu mieszaniny tlenu i pary wodnej
- ✓ cyrkulacją gazu przegrzanego z parą wodną do bardzo wysokiej temperatury
- ✓ przeponowe ogrzewanie wnętrza reaktora

W praktyce sens ma tylko pierwsze rozwiązanie



$$n \text{H}_2\text{O} / n \text{O}_2 \rightarrow -406,1 / 118 = -3,4$$



Uzyskuje się przy tym następujący skład gazu wodnego:

- * CO 43,5%
- * H₂ 43,5%
- * CO₂ 13%

URZĄDZENIA, w których wytwarza się gaz wodny metodą ciągłą to

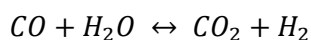
- Fluidalne (np. generator fluidyzacyjny Winklera)
- Odciekowe (np. generator odciekowy Leuna)
- Ciśnieniowe (np. generator ciśnieniowy Lurgi)

Wszystkie wyżej wymienione urządzenia przystosowane są do zasilania pyłem węglowym.

21. OCZYSZCZANIE GAZÓW PRZEMYSŁOWYCH

OCZYSZCZANIE GAZÓW do potrzeb syntez chemicznych → **odpylanie gazów przemysłowych, odsiarczanie i konwersja tlenku węgla**

Konwersja ditlenku węgla polega na przeprowadzeniu reakcji



Odpylanie ma na celu usunięcie zawieszin ciał stałych (pyłów) i odbywa się w pewnym zakresie już w instalacjach do wytwarzania gazu. **Odsiarczanie** polega na usunięciu siarkowodoru i innych związków siarki, przechodzących do gazu z paliwa. Odsiarczanie wstępne prowadzi się tak, aby umożliwić katalityczną konwersję tlenku węgla

Metody oczyszczania:

1. metody mechaniczne- sedymentacja, siły ciężkości i odśrodkowe
2. metody mokre- przemywanie wodą
3. przepuszczanie gazu przez filtry
4. metody elektrostatyczne
5. metody soniczne- koagulacja pod wpływem fal dźwiękowych

ODSIARCZANIE GAZÓW

- odsiarczanie za pomocą masy czyszczącej i węgla aktywnego
 $2 Fe(OH)_3 + 3 H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6 H_2O$
 $Fe_2S_3 + 3 H_2O + 1,5 O_2 \rightarrow 2 Fe(OH)_3 + 3 S$
- odsiarczanie za pomocą etanoloamin – absorpcja ciśnieniowa i regeneracja gorącą parą wodną
- odsiarczanie za pomocą metanolu (metoda Rectisol) – adsorpcja fizyczna w niskich temperaturach i regeneracja poprzez oddestylowanie
- odsiarczanie za pomocą tlenku cynkowego w postaci granulowanej lub pastylkowej

22. PRZEMYSŁ AZOTOWY – BAZA SUROWCA

AZOT do syntezy pochodzi z **powietrza atmosferycznego** poprzez oddzielenie tlenu:

- na drodze fizycznej (skroplenie, rektyfikacja powietrza)
- na drodze chemicznej (związanie tlenu w procesie wytwarzania gazu do syntezy)

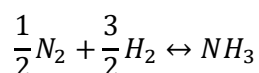
Główne produkty przemysłu azotowego to:

- kwas azotowy
- azotany
- mocznik

23. SYNTEZA AMONIAKU, REAKCJE

Amoniak jest zwykłych warunkach bezbarwnym gazem o charakterystycznym zapachu. Ze względu na duże ciepło parowania amoniaku w niskich temp. znajduje zastosowanie jako czynnik chłodniczy. Amoniak dobrze rozpuszcza się w wodzie.

Fizykochemiczne podstawy syntezy amoniaku :



Jest reakcja egzotermiczna przebiegająca ze zmniejszeniem się objętości.

Katalizatory.

Reakcja syntezy amoniaku biegnie w zakresie stosowanych obecnie ciśnień i temperatur jedynie w obecności katalizatorów. Spośród wielu zbadanych metali najlepszymi katalizatorami syntezy amoniaku okazało się żelazo. Katalizatory żelazowe syntezy amoniaku zawierają promotory. Promotory zwiększają aktywność i trwałość katalizatorów. Opracowano katalizatory zawierające jako promotory tlenek glinu III, tlenek potasu i tlenek wapnia. Żywotność katalizatora do syntezy amoniaku wynosi 2-3 lata.

POMPA OBIEGOWA – wymuszanie przepływów w układzie i utrzymywanie odpowiedniego ciśnienia na etapie syntezy. Obieg gazów do syntezy amoniaku z zastosowaniem chłodzenia amoniakalnego.

APARATURA DO SYNTEZY NH₃

- wysokociśnieniowa
- grubościenna
- odporna na korozję wodorową

W aktualnie stosowanych konwektorach do syntezy amoniaku zapobiega się korozji wodorowej przez ich odpowiednią konstrukcję umożliwiającą kierowanie zimnego gazu syntezowanego pomiędzy wnętrzem konwektora i ścianą płaszczu ciśnieniowego. Dzięki czemu przy temperaturze katalizatora rzędu 550°C temperatura płaszczu nie przekracza 100°C.

Jako materiał do wykonania wnętrza aparatu stosuje się stale stopowe o zawartości 18% Cr, 8% Ni i zawierające mniej niż 0,08% C.

Wnętrze konwektora powinno charakteryzować następującymi cechami

- dużą objętością katalizatora
- dobrą wymianą ciepła
- optymalnym rozkładem temperatur w złożu katalitycznym
- szczelnością w czasie eksploatacji

WYTWÓRNIA AMONIAKU (jaki muszą w niej być procesy jednostkowe)

- odsiarczanie metanu
- konwersja metanu
- dopalanie metanu (półspalanie)
- konwersja tlenku węgla normalno temperaturowa
- konwersja CO niskotemperaturowa
- absorpcja CO₂
- metanizator
- synteza NH₃
- skraplanie NH₃
- zwrot mieszanki gazów syntezowych

24. OBIEG GAZÓW W WĘZLE SYNTEZY AMONIAKU

WĘZEL SYNTEZY AMONIAKU

Cechą charakterystyczną instalacji do syntezy amoniaku jest stosowanie cyrkulacji nieprzereagowanej mieszaniny azotowo-wodorowej, która nie uległa przemianie na amoniak, wydzielenie amoniaku przez wykroplenie i stosowanie wysokich ciśnień.

Świeżą mieszaninę azotowo-wodorową do obiegu syntezy amoniaku podaje się przed skraplaczem amoniaku w celu usunięcia resztek CO₂ i pary wodnej.

Stężenie gazów obojętnych (CH₄, Ar) utrzymuje się na stałym poziomie przez ciągłe lub periodyczne odpuszczanie części gazów resztkowych (purgegas).

Chłodzenie gazu po reakcji do niskich temperatur może być realizowane przez odparowanie części wykroplonego amoniaku lub przez chłodzenie ciekłym amoniakiem z odrębnego obiegu chłodniczego.

25. SYNTEZA MOCNIKA, PODSTAWY, INSTALACJE

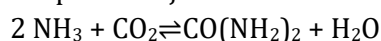
Mocznik $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – amidowy związek azotu, znajduje zastosowanie jako:

- nawóz azotowy
- składnik pasz
- w produkcji tworzyw sztucznych
- klejów
- żywic
- lakierów
- barbituranów

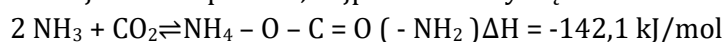
Mocznik w normalnych warunkach jest substancją stałą o temp. topnienia $132,7^\circ\text{C}$, krystalizuje się w postaci igieł.

Znaczenie techniczne otrzymywania mocznika ma jedynie synteza z amoniaku i CO_2 :

nie potrzebuje katalizatora



Reakcja dwustopniowa, najpierw tworzy się karbaminian amonu (egzotermiczna)



który przechodzi w mocznik



Reakcja przebiega w fazie ciekłej, w temperaturze $170\text{-}220^\circ\text{C}$ i ciśnieniu $15\text{-}30 \text{ MPa}$.

Reakcja ciśnieniowa – rozpuszczanie mocznika w wodzie.

Po użyciu 3-4 krotnego nadmiaru NH_3 w stosunku do CO_2 uzyskuje się 80% stopień przemiany.

Praktycznie zawsze stosuje się recyrkulację reagentów.

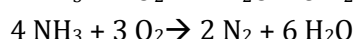
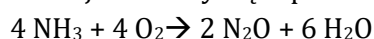
Innym problemem jest korozja materiału, z którego zbudowany jest reaktor – stosowane są wykładziny z cyrkonu, tytanu i jego stopy. Mocznik istotnie oddziałuje na reaktory, dlatego stosuje się wkład z cyrkonu i tytanu (środowisko bardzo korozyjne).

26. WYTWARZANIE KWASU AZOTOWEGO

Otrzymywanie kwasu azotowego oparte jest na procesie **utleniania amoniaku**:

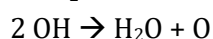
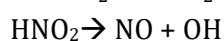
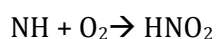


Reakcje towarzyszące przebiegają do utworzenia podtlenku azotu i azotu:



Tlenek azotu jest jedynie produktem pośrednim. W stanie równowagi produktami reakcji są azot i woda.

Mechanizm reakcji złożony wg teorii amidowej na powierzchni platyny tworzy się przejściowy kompleks amoniaku z tlenem, który rozkładając się tworzy grupę imidową, a tlenek azotu powstaje w reakcjach:



Wydajność utleniania amoniaku w stosunku do tlenku azotu zależy od:

- 1) rodzaju katalizatora
- 2) temperatury
- 3) czasu zetknięcia mieszaniny z katalizatorem
- 4) stosunku molowego tlenu do amoniaku

KATALIZATOREM reakcji jest platyna (katalityczne właściwości wykazuje również rod, pallad, iryd, tlenki bizmutu, miedzi, ceru, wanadu, chromu, manganu, żelaza i kobaltu).

PLATYNĘ jako katalizator stosuje się w postaci siatek wykonanych z drutów o średnicy 0,06-0,076 mm. Wykonuje się siatki zawierające 3600 lub 1024 oczek/cm².

SIATKI pracują pod ciśnieniem atmosferycznym (najwyżej 0,2-0,5 MPa), są wykonane ze stopu platyny i rodu (5-7% rodu), a pracujące pod ciśnieniem 0,9 MPa ze stopu zawierającego 10% rodu. Rod przeciwdziała stratom platyny. Czas zetknięcia gazów jest rzędu 10⁻⁴s.

Siatki stosuje się w pakietach od 5 do 20 siatek w pakiecie.

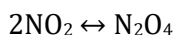
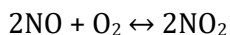
Platynę wychwytuje się w filtrach wypełnionych watą kwarcową lub za pomocą tlenku wapnia – odzysk 40-60 platyny.

Katalizator Pt ulega zatruciu – wrażliwość na:

- ❖ fosforiak – PH₃
- ❖ siarkowodór
- ❖ acetylen
- ❖ pyły zawierające żelazo, krzem

Utlenianie tlenku azotu i tworzenie kwasu azotowego

W reakcje z wodą wchodzi jedynie wyżej wymienione tlenki azotu powstające w reakcjach

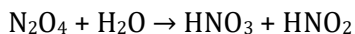
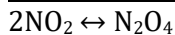


Tworzy się również dimer tlenku i dwutlenku azotu – N₂O₃

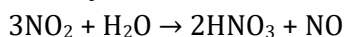
Utlenianie tlenku azotu jest procesem wolnym, a szybkość procesu zależy od ciśnienia (dodatnio) i wzrostu temperatury (ujemnie).

W mieszaninie gazowej współistnieją więc takie związki jak: **NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂, O₂, para wodna**

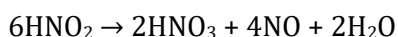
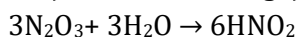
Kwas azotowy powstaje podczas absorpcji tlenków azotu w wodzie w reakcjach dysproporcjonowania:



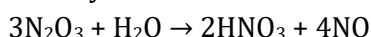
Sumarycznie



Trójtlenek azotu reaguje z wodą według schematu



Sumarycznie



W reakcjach odtwarza się tlenek azotu, źródło strat azotu i zanieczyszczenia NO_x do atmosfery.

Wysokie ciśnienie absorpcji sprzyja ich ograniczeniom, a także korzystne dla otrzymywania bardziej stężonych roztworów kwasu.

Instalacje przemysłowe do wytwarzania kwasu azotowego

- 1) beciśnieniowe – utlenianie i absorpcja pod ciśnieniem atmosferycznym
- 2) utlenianie pod ciśnieniem atmosferycznym, absorpcja pod ciśnieniem 0,3 – 0,5 MPa
- 3) półciśnieniowe – utlenianie i absorpcja pod ciśnieniem 0,3 – 0,5 MPa
- 4) utlenianie pod ciśnieniem 0,3 – 0,5 MPa, absorpcja pod ciśnieniem 0,9 – 1,0 MPa
- 5) ciśnieniowe – utlenianie i absorpcja pod ciśnieniem 0,9 – 1,0 MPa

27. BEZPOŚREDNIA SYNTEZA KWASU AZOTOWEGO (100% mas.)

Otrzymywanie stężonego kwasu azotowego przez bezpośrednią syntezę

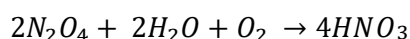
Realizacja teoretycznej reakcji sumarycznej $NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$

Aby otrzymać stężony kwas azotowy z układu trzeba usunąć wodę, co jest realizowane w „chłodnicach huraganowych”, dzięki szybkiej kondensacji pary wodnej. Następnie otrzymuje się czterotlenek azotu poprzez utlenianie NO tlenem technicznym.

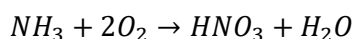
27. Bezpośrednia synteza stężonego kwasu azotowego (100% mas HNO_3)

Kwas azotowy jest mocnym kwasem jednozasadowym. Czysty kwas azotowy jest bezbarwna ciecz o temp wrzenia 53 C, krzepnie w temp. -41,6C. rozpuszcza się w wodzie w dowolnym stosunku. Kwas azotowy łatwo reaguje z metalami. Stężone roztwory i czysty kwas azotowy mają silne właściwości utleniające.

Stężony kwas azotowy 100%-owy otrzymuje się w reakcji pomiędzy czterotlenkiem azotu, tlenem i wodą w warunkach dużego nadmiaru czterotlenku azotu w stosunku do wody.



Woda pochodziła z utleniania amoniaku :



Stężony kwas azotowy otrzymuje się z rozcieńczonych gazów ze spalania amoniaku w mieszaninie z powietrzem.

Gazy ze spalania amoniaku po przejściu przez kocioł parowy i chłodnice huraganową są poddawane utlenieniu w wieżach utleniających, w których cyrkuluje się ok. 55-60% - owy kwas azotowy. Końcowe utlenianie tlenu azotu porowadzi się w obecności 99% kwasu azotowego i otrzymuje się tlenek azotu IV.

Następnie czterotlenek azotu kondensuje się wskutek chłodzenia solanką. Wykroplony cz=tero tlenek azotu odprowadza się do zbiornika z miesadłem, w którym przygotowuje się mieszaninę kwasu azotowego i czterotlenku azotu zasilając autoklaw. Mieszaninę cvztreotlenkuzaotu i kwasu azotowego utlenia się w temp 70-90 C pod cis 50 at za pomoca tlenu. Utlenienie prowadzi się okresowo w autoklawie wyłożonym czystym aluminium. Proces trawa 2 h. kwas azotowy z autoklawu poddaje się tzw. bieleniu (usunięciu rozpuszczonych tlenków azotu) przez ogrzewanie para.

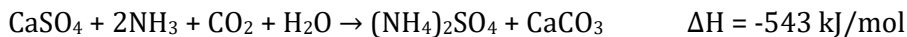
28. OTRZYMYWANIE SIARCZANU AMONU

Siarczan amonowy $(NH_4)_2SO_4$ otrzymuje się głównie jako produkt uboczny przy oczyszczaniu gazu z odgazowania węgla w koksowniach i w wielkich gazowniach

– powstaje w specjalnych saturatorach, w których gaz zawierający amoniak kontaktuje się w sposób ciągły z 80% kwasem siarkowym.

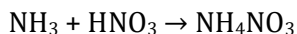
Z roztworu nasyconego siarczanem amonu krystalizuje stały związek.

Na podobnej zasadzie działają instalacje oparte na wykorzystaniu gazów z syntezy mocznika lub kaprolaktanu. Możliwe jest wykorzystanie reakcji:

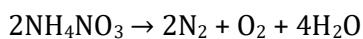
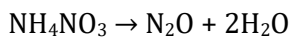


29. OTRZYMYWANIE AZOTANU AMONU, SALETRZAKU

Azotan amonu powstaje w **reakcji neutralizacji kwasu azotowego gazowym amoniakiem**



W podwyższonych temperaturach ok 185°C możliwy jest termiczny rozkład azotanu amonu



Reakcje te powodują straty azotu w procesie wytwarzania azotanu amonowego.

W pewnych warunkach rozkład ten może mieć charakter wybuchu – podwyższona temperatura, ciśnienie, substancje organiczne, chlorki, substancje oddziałujące katalitycznie i jako detonatory.

Azotan amonu jest wykorzystywany jako składnik materiałów wybuchowych i jako nawóz w postaci granulowanego azotanu amonu i saletrzaka (azotan amonu zmieszany z wapniakiem). Niezbędne jest tu przestrzeżenie odpowiednich środków ostrożności.

Egzotermiczną reakcję zobojętniania kwasu azotowego amoniakiem można przeprowadzać w instalacjach

- z wykorzystaniem ciepła pod ciśnieniem atmosferycznym (aparatura Hoblera, zbudowana ze stali kwasoodpornej, główna część to kolumna z wypełnieniem podzielona na 2 części – górna to saturator w której amoniak absorbuje się w roztworze azotanu amonu z kwasem azotowym. Dolna część kolumny to skruber gdzie powstaje najwięcej azotanu amonowego)
- z wykorzystaniem ciepła pod ciśnieniem podwyższonym
- z wykorzystaniem ciepła pod ciśnieniem obniżonym

W wyniku odparowania wody do powietrza następuje zateżnienie roztworu azotanu amonu.

Roztwór azotanu amonu poddaje się odparowaniu w aparatach wyparnych do uzyskania 95-98% stopu, który poddaje się granulacji lub krystalizacji. Granulowany z wapniakiem azotan amonu nosi nazwę saletrzaku i zawiera od 20,5 do 27,5% mas. Azotu co odpowiada 60-70% azotanu amonowego w mieszaninie. Wykorzystana jest do tego celu granulacja mechaniczna wieżowa. Wytwarzanie saletrzaku polega na zmieszaniu drobno zmielonego wapniaka z gorącym stopem azotanu amonu. Gotowy produkt ze względu na właściwości i zagrożenia magazynuje się i transportuje w ściśle określony sposób.

30. OTRZYMYWANIE AZOTANU SODU

Na ogół wykorzystywany do celów nawozowych, otrzymywany poprzez wykorzystywanie saletry chilijskiej, pochodzenia naturalnego. Wydobywana sól

- azotan sodu (30%)
- azotan potasu
- siarczan sodu

- siarczan wapnia
- siarczan magnezu
- chlorek sodowy

Sól tą przerabia się poprzez oddzielenie siarczanów jako siarczan wapnia i krystalizację. Z ługów otrzymuje się również jodan sodowy.

31. OTRZYMYWANIE SALETRY WAPNIOWEJ

Powstaje w reakcji wapniaka z kwasem azotowym, a także w metodzie otrzymywania nawozów wieloskładnikowych poprzez rozkład surowca fosforowego kwasem azotowym i oddzieleniem w niskich temperaturach.

Ze względu na dużą higroskopijność stosuje się do krystalizacji dodatkowo azotan amonu i krystalizuje $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15,5% N).

32. METODY USUWANIA NO_x

Aktualnie jest stosowanych 5 głównych rodzajów rozwiązań:

1. Metody absorpcyjne
2. Metody absorpcyjne z udziałem reakcji chemicznych
3. Metody adsorpcyjne
4. Katalityczna redukcja
5. Selektywna redukcja katalityczna z udziałem NH_3

Ad. 1 Metody absorpcyjne

Najczęściej stosowana jest procedura absorpcji w roztworach rozcieńczonych kwasu azotowego.

Desorpcję przeprowadza się z użyciem strippingu powietrzem z możliwością zawrotu recyklingu do instalacji kwasu azotowego. Osiągane stężenie NO_x w resztkowych oczyszczonych gazach jest mniejsze od 100 ppm.

Część metod stosuje również operację absorpcji w roztworach zatężonego kwasu azotowego. Materiały konstrukcyjne muszą być odporne na działanie kwasów (stałe kwasoodporne). Aparaty do tej metody muszą mieć relatywnie dużą objętość roboczą oraz charakteryzują się wysokim zużyciem energii.

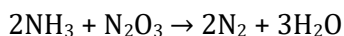
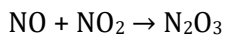
Ad. 2 Metody absorpcyjne z udziałem reakcji chemicznych

Jako substancje wspomagające absorpcję chemiczną stosowana są zarówno reagenty kwaśne jak i alkaliczne.

Przykłady

* absorpcja z udziałem na początku procesu utleniaczy (tlen, ozon, H_2O_2) w celu przereagowania NO do NO_2 , a następnie właściwa absorpcja w H_2O z utworzeniem kwasu azotowego

* absorpcja w roztworze kwasu azotowego (20% mas.) przy $\text{pH} < 2$, następnie desorpcja z udziałem amoniaku
 $\text{NO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Proces może być realizowany w jednej operacji jednostkowej.

* absorpcja utleniająca, alkaliczna w roztworze zawierającym NaOCl (0,5% mas.) oraz NaOH (10% mas.).

Pośrednio tworzy się NH(OH)Cl, z którego może z kolei powstawać kwas azotowy. Zawartość NO_x w gazach resztkowych nie przekracza 100ppm.

* absorpcja w warunkach redukcyjnych, alkaliczna a w następnym etapie reakcja z reagentem kwaśnym zawierającym 50-500 g/l mocznika w pH 0,5-1,0. Produkt następnie jest powtórnie alkalizowany do pH 11-14. Metoda dość skomplikowana, wymagająca znaczących ilości reagentów a ponadto końcowy produkt nie nadaje się do przemysłowego wykorzystania.

Ad. 3 Metody adsorpcyjne

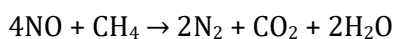
Metody adsorpcji na sitach molekularnych a następnie termiczna desorpcja. Jako sit molekularnych używa się glinokrzemianów – klinoptylolitu, mordenitu oraz zeolitów o wysokim stosunku Si/Al, po dodatkowej obróbce kwasem solnym, zwiększającym ich zdolności adsorpcyjne. Zawartość resztkowa NO_x < 200 ppm

Metoda z użyciem impregnowanego siarką (0,25% mas.) węgla aktywnego i/lub metalami redukującymi.

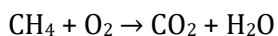
Metoda ciśnieniowa. Regenerację prowadzi się przez ogrzewanie. Po utlenieniu NO₂ i absorpcji w wodzie można uzyskać kwas azotowy zawracany do instalacji przemysłowej.

Ad. 4 Katalityczna redukcja

Redukcję katalityczną przeprowadza się z użyciem gazu ziemnego, węglowodorów lub wodoru, zgodnie z równaniami reakcji




Gdy resztkowy gaz zawiera tlen to



Jako katalizatory stosowane są metale, sole i tlenki – platyna, pallad, chrom

Przykład: Proces prowadzi się dwustopniowo. Zanieczyszczony gaz jest wstępnie ogrzewany do temperatury 300-450°C a następnie po zmieszaniu z metanem jest kierowany na katalizator I-ego stopnia. W wyniku reakcji temperatura wzrasta do 550-700°C. Po ochłodzeniu w wymienniku ciepła i ponownym zmieszaniu z metanem kierowany jest do procesu II-ego stopnia katalitycznej reakcji. System ten pozwala na redukcje NO_x do poziomu 15-20 ppm.

Niedogodności metody to:

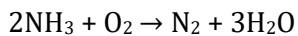
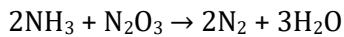
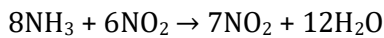
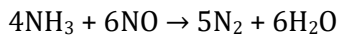
 Wysokie koszty inwestycyjne instalacji

✚ Złożoność procesu (konieczność sterowania strumieniami gazów)

✚ Duże zużycie paliwa (energia)

Ad. 5 Selektywna redukcja katalityczna z udziałem NH₃

Procesy te bazują na wykorzystywaniu następujących reakcji

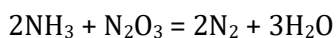


Stosowane katalizatory oparte są na pięciotlenku wanadu naniesionym na podłoże glinowe. Stosowane są różnorodne dodatki do katalizatora:

- o mieszaniny Mn-Cu, Mn-Cr, Mn-Co, w postaci tlenków metalicznych z 0,5% dodatkiem grafitu
- o Al₂O₃ z MeFe(CN)₂ i MeFe(CN)₆, gdzie metalem może być: Mn, Fe, Ni, Cu
- o TiO₂ zmieszany metalami jak: Mo, V, W, Cr, Te, z lepiszczem Al₂O₃
- o Stabilne zeolity z metalami ziem rzadkich i/lub V₂O₅

PRZYKŁAD: Proces z użyciem jako katalizatora bezpostaciowego V₂O₅ naniesionego na podłoże Al₂O₃. Gaz kierowany do procesu oczyszczania zawiera 500-3000 ppmNO_x.

Gaz ten wstępnie jest podgrzewany, następnie mieszany z gazem zawierającym amoniak i wprowadzany do reaktora z katalizatorem. Rezultat zależy od stosunku NH₃/NO_x. Przebieg reakcji w uproszczeniu można opisać



Najlepsze rezultaty uzyskiwane są gdy tlenki azotu są utleniane – NO₂/(NO+NO₂) 0,3-0,5

Optymalny zakres temperatur to 200-360°C.

Stopień konwersji NO_x do N₂ sięga wówczas ok. 95%. Poniżej tego zakresu temperatura maleje, aktywność katalizatora i mogą powstawać azotany i azotyny (głównie azotan amonu). Powyżej podanego zakresu również obniża się aktywność katalizatora a także wzrasta zużycie amoniaku. Oczyszczony gaz zawiera 5-200 ppmNO_x (max 20 ppm NH₃). Zużycie amoniaku nie przekracza 3 kg/Mg HNO₃ dla zawartości NO_x w gazie średnio 1000 ppm – katalizator odznacza się długotrwałą żywotnością – 5 lat.

Katalizator Cu₂CrO₅, stosunek NH₃/NO_x = 1,1-1,4. Podgrzewanie gazów resztkowych przez spalanie gazu zimnego, natomiast stosowany jest odzysk ciepła ze strumienia gazów poreakcyjnych. Strumień konwersji NO_x wynosi 70-95%.

Dla przykładu gdy nie jest stosowany katalizator zalecana temperatura procesu wynosi 900-1000°C, zużycie NH₃ dochodzi do 2 moli na mol NO_x, a osiągnięty efekt to 30-60% stopień redukcji NO_x.

Nawozowe kierunki wykorzystania SO_x i NO_x w gazach

I.

Gazy zawierające jednocześnie SO_x i NO_x po uzupełnieniu składu amoniakiem kierowane są do urządzenia, w którym poddawane są działaniu wiązki elektronów wytwarzanej przez specjalny generator. W wyniku zachodzących reakcji powstają cząsteczki stałego siarczku amonu i azotanu amonu zatrzymywane przy pomocy specjalnego filtra workowego, a następnie przy pomocy rozdzielacza elektrostatycznego. Uzyskiwany stopień redukcji SO_x wynosi ok. 90%, natomiast NO_x ok. 80%.

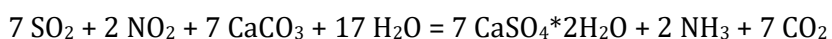
Głównym problemem z rozpowszechnianiem tego rozwiązania jest to, że metoda taka wymaga wysokiego poziomu technicznego instalacji, typowe dla krajów o rozwiniętej technologii i technice, natomiast uzyskiwany produkt nawozowy ze względu na dominujący udział siarczanu amonu, stosowany jest raczej przez kraje słabo i średnio rozwinięte gospodarczo.

II.

Opracowany i wdrożony proces w Japonii realizowany w środowisku wodnym. W metodzie następuje wykorzystanie właściwości utleniających NO_x do utlenienia SO₂ do SO₃, podczas gdy jednocześnie część NO_x jest redukowana do NH₃. W roztworze występują żelazo, substancje kompleksujące oraz absorbenty. Ogólny proces w przybliżeniu można opisać równaniem $5\text{SO}_2 + 2\text{NO} + 8\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

III.

Rozwiązanie oparte na wstępnym utlenieniu NO do NO₂ poprzez wykorzystanie reakcji z dodatkowo wprowadzonym ozonem. Następnie gaz jest wprowadzany do zawiesiny węgla wapnia i ulega reakcji zgodnie z równaniem:



Niedogodność tego rozwiązania to złożoność i wieloetapowość procesu oraz trudność z utrzymywaniem warunków przebiegu reakcji. Przede wszystkim na skutek zmienności składu poddawanego oczyszczaniu gazu.

33. SUROWCE TECHNOLOGICZNE W PRODUKCJI ZWIĄZKÓW FOSFORU

Surowce fosforowe

- ✓ Skały pierwotne (magnowe): fluoroapatyt $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (jony fluorkowe zastępują Cl⁻, OH⁻, CO₃²⁻)
- ✓ Skały wtórne (fosforyty): frankolit i kolomanit. Ponadto niektóre fosforyty: jony fosforowe i wapniowe zastępują innymi, a także na skutek udziału w procesach koncentracji organizmów zwierzęcych pojawia się w ich składzie znaczna ilość substancji organicznej.

W wyniku wietrzenia i rozpadu skał pierwotnych apatyt przechodzi do roztworu, a następnie przy sprzyjających warunkach tworzy skały wtórne zwane fosforytami.

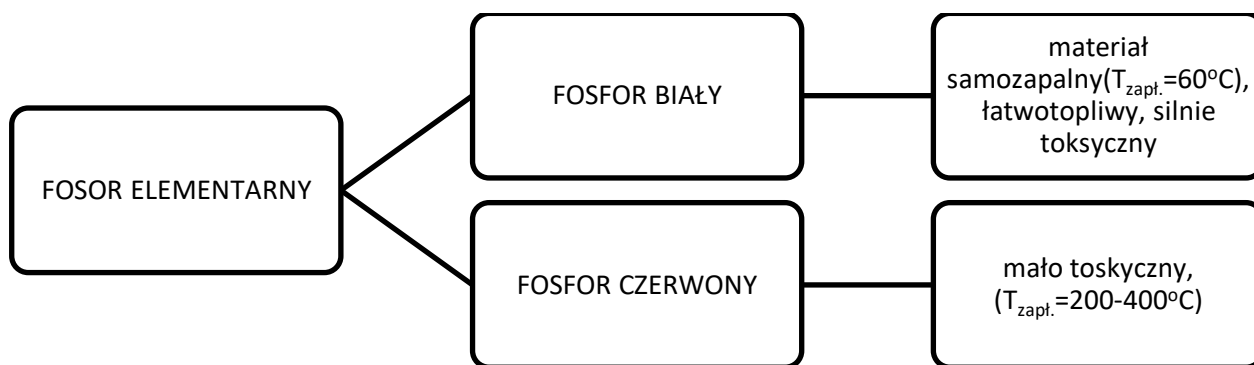
✓ Rzadziej występujące apatyty tworzą złoża o znaczeniu gospodarczym w Górach Chibińskich na półwyspie Kola. Inne apatyty są eksploatowane w Brazylii i RPA.

Fosforyty występują częściej i znaczenie gospodarcze mają złoża występujące w USA, Maroko, Tunezji, Algierii, Rosji, Kazachstanie, wyspach Oceanu Spokojnego i Indyjskiego.

Fosforyty polskie: na północnych obrzeżach Gór Świętokrzyskich (Rachów, Annopol, Chałupki). Aktualnie nieeksploatowane (od 1967r).

34. OTRZYMYWANIE FOSFORU ELEMENTARNEGO

Fosfor elementarny

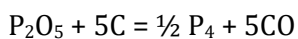
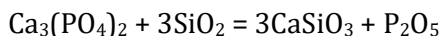


Otrzymywanie fosforu białego

- otrzymywany jest przez redukcję fosforanów (apatytów i fosforytów) za pomocą węgla i krzemionki.



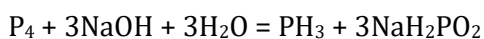
Proces przebiega w temperaturze 1400-1600 °C. Krzemionka wypiera bezwodnik fosforowy z fosforanu wapnia i wiąże tlenek wapnia. Reakcja przebiega w dwóch stadiach:



Proces przebiega w całkowicie hermetycznie zamkniętym piecu, w którym umieszcza się elektrody grafitowe. Na 1Mg (megagram) fosforu zużywa się 12000-16000 kWh oraz powstaje 7Mg żużla oraz 2800m³ gazu o wartości opałowej 12,6MJ/m³.

Przerób fosforu białego na fosfor czerwony

Proces przeprowadza się metodą ogrzewania fosforu białego, bez dostępu powietrza w naczyniach ciśnieniowych w temperaturze 260°C. Pozostałości fosforu białego usuwa się przez przemywanie NaOH z którym fosfor biały reaguje znacznie szybciej niż fosfor czerwony



Fosfor czerwony służy do wytwarzania masy zapalającej na pudełka do zapalek, jako reagent chemiczny, do wytwarzania pocisków smugowych.

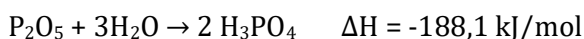
35. WYTWARZANIE KWASU FOSFOROWEGO METODĄ TERMICZNĄ

METODA TERMICZNA JEDNOSTOPNIOWA

Metoda, w której nie otrzymuje się pierwiastkowego fosforu, ale pary fosforu powstające w piecu elektrycznym miesza się z nadmiarem powietrza i spala do P_2O_5 . Stosowana najczęściej dla metody szybowej (wielkopiecowej), w której niezbędne w procesie ciepło uzyskiwane jest przez spalanie koksu w powietrzu, co rozcieńcza zawartość fosforu w gazach utrudniając ich kondensację (ok. 20g fosforu/m³). Pary P_2O_5 ze względu na tendencję do tworzenia mgieł nie absorbuje się w wodzie, lecz w stężonym kwasie fosforowym. Istotnym problemem jest temperatura, od której zależy szybkość korozji i zagrożenie tworzenia się kwasów skondensowanych – difosforowego i metafosforowego. Metoda stosowana w Chinach, USA.

METODA DWUSTOPNIOWA

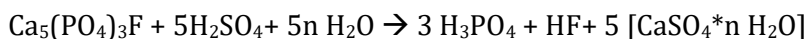
Wykorzystuje czysty fosfor. Stosowana w Kazachstanie, Chinach. Metoda wieżowa, w której pokrywie są palniki, do których doprowadzany jest stopiony fosfor i powietrze. Ściany wieży omywane są cieczą cyrkulującą (kwasem fosforowym), w której następuje absorpcja P_2O_5 .



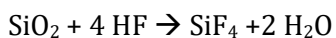
Niezbędne jest odbieranie ciepła z procesu i usuwanie mgieł kwasu fosforowego. Produkt handlowy zawiera 85% mas. H_3PO_4 (w okresie zimowym 75%) i ma wysoki stopień czystości. Może być stosowany do produkcji fosforanów paszowych, spożywczych, past dentystycznych, wyrobów chemii gospodarczej (trójpolifosforan sodu i metafosforan sodu). 100%-towy kwas fosforowy jest ciałem stałym.

36. WYTWARZANIE KWASU FOSFOROWEGO PRZEZ ROZKŁAD SUROWCA FOSFOROWEGO KWASEM SIARKOWYM

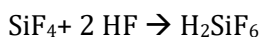
Metoda ta zamiennie określana jest mianem metody mokrej (ekstrakcyjnej). I jest to pierwsza historycznie metoda otrzymywania kwasu fosforowego. Opiera się ona głównie na reakcji:



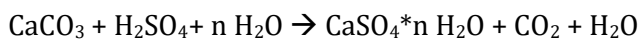
Fluorowodor reaguje z krzemionką zawartą w fosforycie lub w apatycie wg następującej reakcji:



Czterofluorek krzemu tworzy z fluorowodorem kwas fluorokrzemowy:



Węglan wapniowy zawarty w fosforycie rozkłada się z wydzieleniem dwutlenku węgla:



37. KOMBINOWANE METODY WYTWARZANIA KWASU FOSFOROWEGO – ZALETY, WADY

Stosowane procesy w skali przemysłowej klasyfikowane są jako:

- > Proces dwuwodzianowy DH
- > Proces półwodzianowy z rekrytalizacją HRC
- > Proces półwodzianowy HH
- > Proces półwodzianowy/ dwuwodzianowy HDH

Proces dwuwodzianowy/ półwodzianowy DH/ HH

Porównanie metod DH i HH:

| Rodzaj procesu | Zalety | Wady |
|-----------------------|--|--|
| DH (dwuwodnianowy) | + tanie materiały konstrukcyjne + dobre właściwości transportowe fosfogipsu + prosta i łatwa w eksploatacji instalacja + jednostopniowa filtracja | - P_2O_5 w kwasie 26-32% - konieczne zateżenie kwasu - sprawność fosforanowa ~ 95% - zanieczyszczenia w kwasie - zbiorniki międzyoperacyjne |
| HH (półwodnianowy) | + jednostopniowa filtracja + P_2O_5 w kwasie 40- 48% | - wyższe wymagania surowcowe - gorsza filtrowalność (lepkość) - wyższe wymagania dla materiałów w reaktorach - sprawność fosforanowa -92% |

Porównanie metod kombinowanych:

| Rodzaj procesu | Zalety | Wady |
|----------------|--|--|
| HRC | + czysty fosfogips + jednostopniowa filtracja + sprawność fosforanowa - 97% + P_2O_5 w kwasie 30-32% + dobra filtrowalność | - duża objętość reaktorów - zanieczyszczenia kwasu - wtórne strącanie zawiesin - wysokie wymogi dla niektórych reaktorów |

| | | |
|-----|--|--|
| HDH | + czysty fosfogips + P_2O_5 w kwasie 40-52% | - dwustopniowa filtracja - wyższe wymagania surowcowe |
| | + zanieczyszczony kwas- F, Al. + sprawność fosforanowa >98% | - wysokie wymogi dla materiałów reaktorowych |

| | | |
|-------|---|-------------------------------|
| DH/HH | + czysty fosfogips | - dwustopniowa filtracja |
| | + sprawność fosforanowa ~98% | - trudny transport fosfogipsu |
| | + P ₂ O ₅ wkwasie30-32% | - duży koszt instalacji |

38. ODZIAŁYWANIE PRZEMYSŁU ZWIĄZKÓW FOSFORU NA ŚRODOWISKO

Kwas fosforowy – główne zagrożenia w eksploatacji dla ochrony środowiska:

- 1) emisja do atmosfery gazowych zw. Fluoru
- 2) emisja pyłów
- 3) ścieki zawierające zw. fosforu i fluoru z oczyszczania emitowanych gazów
- 4) składowanie odpadowego fosfogipsu
- 5) radioaktywność

Związki fosforowe mogą być powodem eutrofizacji zbiorników wodnych poprzez doprowadzanie dużych ilości P przez spływy powierzchniowe związane z erozją wodną, z drugiej strony mogą być źródłem metali ciężkich w glebie. Fosforany decydują w dużej mierze o rozwoju planktonu a więc o tzw. zakwitach wód.

Należy wspomnieć, że o rozwoju glonów w wodach płynących decydują stężenia związków fosforu i azotu, w wodach stojących zaś ładunki tych związków, które dopływają w ciągu roku. Ulegają one bowiem akumulacji w zbiorniku (dotyczy to głównie fosforu) i mogą stanowić o tzw. wewnętrznym zaopatrywaniu wody w składniki pokarmowe.

Związki fosforu pochodzą głównie ze ścieków, odpływających z miast i osiedli wiejskich. W glebach ulegają one sorpcji chemicznej i tylko nieznaczna ich ilość (najczęściej 50-150 g/ha) odpływa do wód powierzchniowych. Duży udział (50%) w zanieczyszczeniu wód przez fosforany stanowią detergenty, zawierają one około 15% związków fosforu. W Polsce nie ma niestety zakazu stosowania środków piorących, produkowanych na bazie fosforanów.

Związki fosforu (rzadziej azotu) przyczyniają się do masowego rozwoju glonów głównie w wodach stojących. Masowy rozwój glonów (wtórne zanieczyszczenie wód) następuje już wtedy, gdy stężenie fosforu w wodzie przekracza 0,010 mg/dm³, a związków azotu 0,30 mg. W wodach rzek i zbiorników zaporowych stężenia tych związków są 5-20 razy większe.

39. NAWOZY FOSFOROWE

Nawozy fosforowe zalicza się do grupy jednoskładnikowych nawozów mineralnych obok nawozów azotowych i potasowych. Głównym bezpośrednio przyswajalnym składnikiem nawozów fosforowych są **ortofosforany**.

Fosfor może znajdować się także w postaci innych związków. Miarą ilości składnika czynnego jest zdolność do przechodzenia związków fosforu do wody lub rozpuszczalność kwasów w rozcieńczonym kwasie cytrynowym lub w cytrynianie amonowym.

Do najbardziej rozpowszechnionych nawozów fosforowych można zaliczyć:

- Superfosfat zwyczajny (zaw. P₂O₅ ok.18%)
- Superfosfat potrójny (zaw. P₂O₅ ok.46%)
- Tomasyna (zaw. P₂O₅ ok.20%)

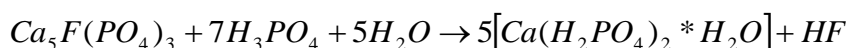
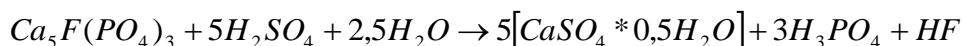
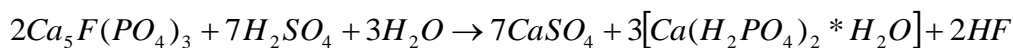
Mineralne nawozy fosforowe ocenia się i sprzedaje wg zawartości składnika czynnego i to w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu P₂O₅ dla nawozów fosforowych.

Wydobycie i przerób surowców fosforowych wykazuje ogromną dynamikę rozwoju.

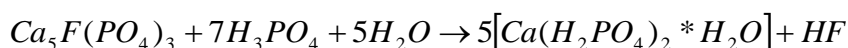
Nawozy fosforowe - nawozy mineralne, których głównym składnikiem jest fosfor, makroelement w odżywianiu roślin, składnik białek, fityny, także organicznych kwasów nukleinowych ortofosforanów i metafosforanów.

Do najważniejszych należą:

- Superfosfat zwyczajny:



- Superfosfat potrójny:



- Dwufosfat (precypitat):

Fosforyty można również roztwarzać w kwasie azotowym lub solnym. Otrzymuje się w ten sposób roztwory zawierające azotan lub chlorek wapnia. Często kwas fosforowy oddziela się od pozostałych składników przez strącanie wodorooortofosforanu wapnia $CaHPO_4 * 2H_2O$ (tzw. precypitat lub dwufosfat). Po wysuszeniu dwufosfat jest białym proszkiem o zawartości ponad 30% P_2O_5 .

- Termofosfaty:

- Zawierające pewne związki przyswajalne dla roślin, powstałe w procesach stalowniczych albo przez reakcję fosforytów z sodą, siarczanami sodu, potasu lub magnezu albo przez odfluorowanie apatytów
- Szkliste, o których przyswajalności decyduje struktura szklista. Termofosfaty te powstają na przykład przez stapianie fosforytów lub apatytów z krzemianami magnezu.

Niektóre termofosfaty można otrzymywać zarówno przez spiekanie, jak i stapianie surowców.

- Polifosforany nawozowe:

Polifosforany amonowe będące półproduktem do otrzymywania kompleksowych nawozów ciekłych, wytwarzano z kwasu superfosforowego.

Polifosforan potasowy ((KPO_3)) wytwarza się przez rozkład chlorku potasu kwasem fosforowym.

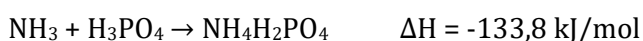
40. WYTWARZANIE NAWOZÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH

Nawozy wieloskładnikowe

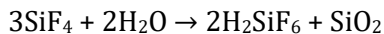
Nawozy zawierające więcej niż jeden składnik odżywczy dla roślin

Nawozy mieszane – bulkblending, kompaktowane (materiał w formie sypkiej)

Nawozy złożone – kombinowane, kompleksowe – uzyskane w wyniku reakcji chemicznej



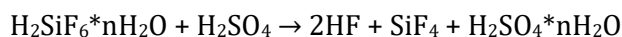
Absorpcja gazowych związków fluoru



Technologia ZCh Lubań

- wzbogacanie roztworu kwasu heksafluorokrzemowego $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- rozkład kwasu heksafluorokrzemowego kwasem siarkowym



- absorpcja fluorowodoru w kwasie siarkowym

- oddestylowanie i kondensacja fluorowodoru z roztworu kwasu siarkowego

- rozcieńczanie kwasu siarkowego o stężeniu 95% mas. Do roztworu o zawartości 75% mas. H_2SO_4

Nawozy zawierające wszystkie trzy składniki nawozowe: azot, fosfor i potas (**NPK**) noszą nazwę nawozów pełnych. Wieloskładnikowe nawozy sztuczne mogą być wytwarzane jako mieszaniny mechaniczne lub zawierać dwa składniki nawozowe w postaci związku chemicznego np. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ w nitrofosk). Występują również nawozy dwuskładnikowe (NK, NP, PK).

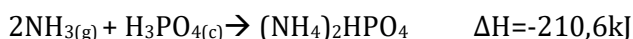
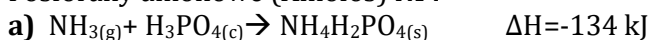
Sporządzanie mieszanek nawozów jest ograniczone możliwością reakcji pomiędzy związkami występującymi w nawozie. Niewłaściwe zmieszanie nawozów może doprowadzić do wywiązania się trujących gazów, strat składnika czynnego lub przejścia składników nawozowych w postaci nieprzyswajalne przez rośliny.

Wskazówki z tego zakresu są zawarte w tzw. tablicach mieszania nawozów mineralnych.

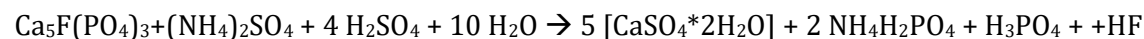
Nawozy wieloskładnikowe są nawozami złożonymi albo kompleksowymi, jeśli są wytwarzane w reakcji chemicznej, mieszanymi jeżeli powstają przez mechaniczne wymieszanie składników.

Do podstawowych nawozów wieloskładnikowych zalicza się:

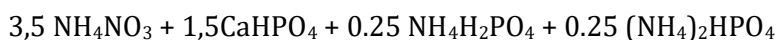
Fosforany amonowe (Amofos) **NP**.



b) metoda bezodpadowa



Nitrofosfaty (metoda Odda); skład molowy otrzymanego produktu:



41. EMISJA ZWIĄZKÓW FLUORU W PRZEMYSŁE FOSFOROWYM

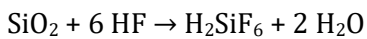
Wśród potencjalnych niekorzystnych oddziaływań wytwórni kwasu fosforowego na środowisko najczęściej wymienia się zagrożenia związane ze składowaniem fosfogipsu oraz z zanieczyszczaniem powietrza przez fluoru i pyłów.

- Przemysł ciężki, stosuje się tu związki fluoru do:

- Wytapiania, trawienia, polerowania metali; uszlachetniania stali, lutowania, produkcji elektrod spawalniczych oraz w procesach galwanizowania
- Przemysł chemiczny:
 - Otrzymywanie glinu metodą elektrolityczną; produkcja farb i emalii; tworzyw sztucznych; superfosfatów; pestycydów; teflonu; środków konserwujących drewno
 - Farmaceutyka: wytwarzanie past do zębów oraz leków; stosowanie odkaźników
- Fluorki emitowane są do powietrza w postaci gazowej jak i stałej. Częsteczki występujące w powietrzu wokół hut metali osiągają wielkość od 0,1 do 10 μm
- Badania dowodzą występowania znacznie podwyższonego stężenia fluoru w powietrzu i glebach dzielnic przemysłowych
- Pył fluorkowy zawarty w powietrzu opada w promieniu 20 km
- Gazowy fluorowodór może przemieszczać się w wysokim stężeniu nawet na odległość do 100 km od źródła emisji

42. OTRZYMYWANIE KWASU FLUOROKRZEMOWEGO

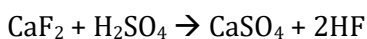
H_2SiF_6 jest produkowany głównie jako produkt uboczny przy produkcji kwasu fosforowego z apatytu i fluoroapatytu. Kwas fosforowy i fluorowodór są wyzwalane z minerału przy użyciu kwasu siarkowego (VI). Część HF reaguje z kolei z krzemianami które są nieuniknionym elementem mineralnego wsadu by dać krzem tetrafluorowy. Stąd można założyć że krzem tetrafluorowy reaguje dalej z HF. Wtedy proces można określić jako:



H_2SiF_6 może być również produkowany przez traktowanie krzemu XF_4 z HF.

43. OTRZYMYWANIE KWASU FLUOROWODOROWEGO

Otrzymywany przez działanie kwasem siarkowym VI na minerał fluoryt (fluorek wapnia) w naczyniu z platyny lub ołowiu:



Posiada ostry zapach, drażni drogi oddechowe. Ciekły HF oraz jego stężone roztwory powodują trudno gojące się rany. Rozcieńczone roztwory również są bardzo niebezpieczne, gdyż przenikają bez uczucia bólu przez skórę i tkanki miękkie, atakując bezpośrednio chrząstki i kości. Fluorowodór, nawet w bardzo niskich stężeniach, jest silnie rakotwórczy.

Trawienie szkła, produkcji związków fluoroorganicznych (freonów).

W postaci cieczy przechowywany w butlach stalowych, miedzianych lub srebrnych.

44. SIARKA, SUROWCE DO WYTWARZANIA KWASU SIARKOWEGO

Wydobywanie i wzbogacanie siarki rodzimej

Rejony występowania siarki:

- Północnoamerykański (Teksas, Luizjana, Meksyk)
- Śródziemnomorski (Sycylia, Grecja, Hiszpania)
- Środkowoeuropejski (Polska, koło Sandomierza)

- Środkowoazjatycki (Uzbekistan, Turkmenia)
- Wschodnioazjatycki (Filipiny, Japonia, Kamczatka)
- Południowoamerykański (Peru, Chile)

Metoda górnicza – pozyskiwanie płytko zalegającego urobku i wytapianie siarki kosztem spalania znacznej jej części

Metoda Frasha – w odwierty wprowadza się urządzenie składające się z trzech koncentrycznych rur, którymi tłoczy się w złożę przegrzaną gorącym powietrzem wodę, która topi siarkę w najbliższym otoczeniu odwiertu i jej wypływanie na zasadzie działania pompy mamutowej.

Charakteryzuje się niskim stopniem wykorzystania złoża (25-60%), dużym zapotrzebowaniem energii (na 1 Mg siarki zużywa się 0,3Mg ropy), pozwoliła natomiast uzyskiwać bardzo czysty surowiec (co najmniej 99,5%).

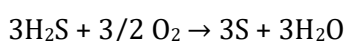
Wydobywanie siarki w Polsce

Metoda flotacyjno – filtracyjna – stosowana dla rud w kopalniach odkrywkowych, po zmieleniu na mokro rudę poddaje się kilkustopniowej flotacji, koncentrat odwadnia się przez wirowanie, a następnie rafinuje się przez przeponowe wytapianie i przesączanie w ciśnieniowych filtrach komorowych uzyskując produkt o zawartości 99,9% S. Produktem ubocznym jest tzw. Kek o zawartości ok. 50% S.

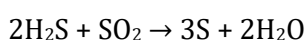
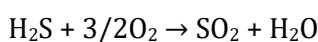
Metoda podziemnego wytapiania – stosowana jest metoda otworowa Frasha, przy użyciu wody podgrzanej pod ciśnieniem do 170°C, sprężonego powietrza, a po wydobyciu na powierzchnię rozdzielanie na zasadzie różnicy gęstości.

Stopień wykorzystania złoża w Polsce dzięki płytkiemu zaleganiu złóż wynosi 40-60%.

Siarka z gazu ziemnego stosowana dla gazów zanieczyszczonych siarkowodorem. Gaz poddaje się odsiarczeniu przy użyciu metanoloamin, a zanieczyszczony CO₂, H₂O i węglowodorami siarkowodór utlenia się metodą Clausa na kontakcie z aktywowanym boksytu



Reakcja przebiega w dwóch etapach



Kwas siarkowy H₂SO₄ – najważniejszy, produkowany i używany w największych ilościach produkt przemysłu nieorganicznego.

Monohydrat – kwas o składzie H₂SO₄

Oleum – roztwory SO₃ w H₂SO₄ (20%, 60%, 80%)

Materiały i budowy aparatów i zbiorników dla kwasu siarkowego:

- ołów (do 95% w temp. Otoczenia, do 80% w temp. Podwyższonej)
- ołów twardy (stop ołowiu z antymonem, odporny na niższe stężenia, lecz o lepszych właściwościach mechanicznych)
- żeliwo (odporne na stężony 90-99% kwas siarkowy, nieodporny na roztwory rozcieńczone i oleum)
- żeliwa z dodatkiem Ni lub Cr (do wyrobu armatur odpornych na kwas)
- stal węglowa (odporna na działanie kwasu o wyższych stężeniach i oleum)
- kwasoodporne materiały ceramiczne
- stale kwasoodporne chromowo-niklowe, guma, polimery i tworzywa organiczne – odporne na działanie rozcieńczonego kwasu

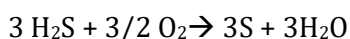
Siarka należy do głównych surowców chemicznych. Dzięki odkryciu złóż siarki w rejonie Tarnobrzegu i opracowaniu efektywnych technologii wydobywczych i rafinacji tego surowca Polska należy do czołowych wytwórców i eksporterów w świecie. Główne zastosowanie siarki polega na jej przerobie na kwas siarkowy.

Głównymi surowcami siarkonośnymi są:

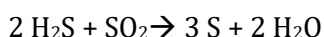
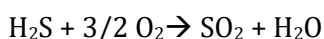
- Rudy siarki rodzimej
- Zasiarczony gaz ziemny
- Gazy przemysłowe
- Siarczki metali
- Niektóre siarczany

Metody przerobu złóż siarkonośnych:

- ✓ Metoda flotacyjno-filtracyjna
- ✓ Metoda ekstrakcyjna
- ✓ Metoda podziemnego wytapiania
- ✓ Otrzymywanie siarki z gazów (z siarkowodoru i dwutlenku siarki)
 - odsiarczanie metodą moką przy użyciu etanolo-amin
 - przeróbka stężonego H₂S przez utlenianie metodą Clausa



Reakcja przebiega w 2 etapach:



45. KWAS SIARKOWY – PODSTAWY TECHNOLOGICZNE METODY WYTWARZANIA

W technice nazwą kwas siarkowy obejmuje się nie tylko czystą substancję o wzorze H₂SO₄ (monohydrat) ale także roztwory wodne trójtlenku siarki H₂O – SO₃.

Roztwory trójtlenku siarki w kwasie siarkowym noszą nazwę oleum lub kwasów dymiących. Stężenia handlowego oleum to ok 20%, 60% oraz rzadziej 80% w przeliczeniu na niezwiązany trójtlenek siarki.

Tworzywa do budowy aparatury – pierwotnie największe znaczenie jako tworzywo do budowy aparatury do wytwarzania kwasu siarkowego miał ołów. Ze stopów żelaza żeliwo jest odporne na kwas o stężeniu 90-98%

H₂SO₄ do temperatury wrzenia. Używa się je z domieszkami Ni i Cr do wyrobu armatur odpornych na kwas. Używa się również stali węglowych, kwasoodpornych, stali chromowo – niklowych a do kwasów rozcieńczonych polimerów i tworzyw sztucznych.

Metody wytwarzania H₂SO₄:

1) Metody nitrozowe i kontaktowe.

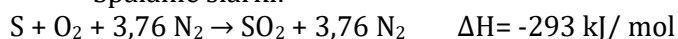
a) otrzymywanie gazów zawierających SO₂

b) utlenianie SO₂ do SO₃ (różne dla metod)

c) absorpcja w H₂O i otrzymywanie kwasu siarkowego

Ad a)

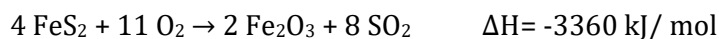
▪ Spalanie siarki:



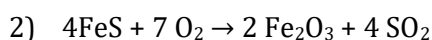
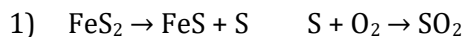
Stężenie dwutlenku siarki w gazach ze spalania zawiera się w granicach 9- 16% SO₂, temperatura osiąga 1250 °C. Spalanie prowadzi się w piecach obrotowych i komorowych.

▪ Prażenie siarczków metali:

Prażenie pirytu:



Piryt dysocjuje w 700°C najpierw na siarczek żelaza i pary siarki, które spalają się w powietrzu, a cały proces zachodzi w 2 etapach:



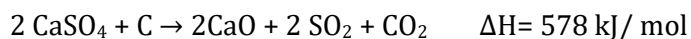
Prażenie blendy cynkowej:



Prażenie siarczków w piecach mechanicznych, zawieszinowych, fluidyzacyjnych.

▪ SO₂ z surowców siarkonośnych:

Rozkład CaSO₄



Pierwszym procesem zachodzącym w temperaturze 900°C jest częściowa redukcja siarczanu wapnia do siarczku wapnia.

Proces rozkładu realizowany jest w atmosferze obojętnej, pozbawionej O₂ i CO. Gazy opuszczające piec mają około 8% SO₂, produktem dodatkowym jest klinkier cementowy, który po zmieleniu z dodatkiem gipsu jest pełnowartościowym cementem portlandzkim.

METODY WYTWARZANIA KWASU SIARKOWEGO

- Metoda nitrozowa i systemy komorowy i wieżowy
- Metoda kontaktowa
- Otrzymywanie gazów zawierających SO₂
- Utlenianie SO₂ do SO₃
- Absorbpcja w wodzie i otrzymanie kwasu siarkowego

46. KWAS SIARKOWY – METODA NITROZOWA

Metoda nitrozowa

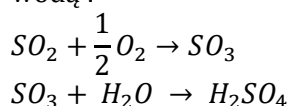
Polega na utlenieniu SO₂ za pomocą tlenków azotu. Tlenki azotu (NO₂ i N₂O₃) rozpuszczone w kwasie siarkowym tworzą tzw. **Nitrozę: NOHSO₄**, której termiczny rozkład prowadzi do otrzymywania kwasu siarkowego.

Aktualnie mechanizm uważa się za bardziej złożony i wg Malina można w nim wyróżnić:

- absorpcję gazu w cieczy
 $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
 $O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$
- - reakcje w fazie ciekłej
 $NOHSO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HNO_2$
 $NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$
 $H_2SO_3 + 2HNO_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO + H_2O$
 $2NOHSO_4 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + NO + NO_2$
- - reakcje w fazie gazowej
 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

47.KWAS SIARKOWY – METODA KONTAKTOWA

Na proces kontaktowy składają się dwie reakcje egzotermiczne : synteza trójtlenku i wiązanie tlenku siarki VI z wodą :

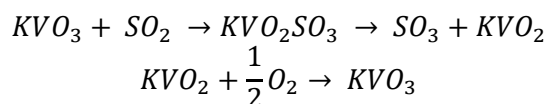


Kontakty

Znaczenie techniczne mają kontakty (stałe katalizatory) zawierające jako składnik czynny platynę albo pięcioletek wanadu.

Kontakty platynowe – zapewniają dostatecznie szybkość przemiany już w niskich temperaturach gdzie jest możliwe osiągnięcie wysokiego stopnia przemiany w reakcji utlenienia dwutlenku siarki do trójtlenku siarki. Są jednak bardzo wrażliwe na trucizny kontaktowe, a w szczególności na arsenik.

Kontakty wanadowe – optymalny katalizator (aktywowany tlenkami sou, potasu, krzemionką)ze względu na mniejsza wrażliwość na zatrucia kontakty wanadowe wyparły platynowe.
Dla katalizatora wanadowego

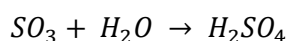


Trucizny kontaktów platynowych :
Chlor, chlorowodór, selen, siarkowodór, arszenik, para wodna.

Trucizny kontaktów wanadowych :
Arszenik – 100 razy mniej zatrzuwa niż w kontaktach platynowych

Zatrucie katalizatora polega na zablokowaniu miejsc aktywnych .

Wiązanie trójtlenku siarki z wodą na kwas siarkowy przebiega wg reakcji :



W praktyce ze względu na tworzenie się mgieł kwasu siarkowego nie stosuje się absorpcji trójtlenku siarki w wodzie , ale w stężonym kwasie siarkowym (97,7-98,75%).

W przypadku tworzenia oleum (20%) realizowana jest absorpcja w kwasie wyjściowym zawierającym 98,3% kwasu siarkowego VI . aby ograniczyć straty trójtlenku siarki stosowane jest ponadto intensywne chłodzenie.

Sprawność metody kontaktowej :

1. Instalacje jednostopniowe (1 proces kontaktowy + 1 absorpcja) – stopień przemiany dwutlenku siarki do trójtlenku siarki wynosi 98% zawartości SO_x w gazach odlotowych 0,15-0,20 %
2. Instalacje dwustopniowe – stopień przemiany wynosi 99,5%, zawartość SO_x wynosi 0,05%
3. Instalacje trójstopniowe – pierwsze w 1997 r.

48. NAWOZY, ZNACZENIE. TENDENCJE ROZWOJU TECHNOLOGII OTRZYMYWANIA

Z plonami roślin uprawnych usuwa się z gleby pokaźne ilości azotu, fosforu i potasu. W wyniku tego gleba ubożeje w te składniki i następuje spadek urodzajności. Zjawisku temu zapobiega nawożenie gleb.

Podział nawozów ze względu na pochodzenie:

- organiczne (naturalne)
- sztuczne (mineralne)

Część składników nawozowych wraca do gleby w postaci nawozu naturalnego; przy intensywnej uprawie roli uzupełnia się nawożenie naturalne nawozami mineralnymi.

W celu uzyskanie maksymalnego plonu musi być zachowany odpowiedni stosunek pomiędzy składnikami nawozowymi jak azot, potas i fosfor.

Stosowanie wielkich dawek jednego ze składników nawozowych nie prowadzi do uzyskania maksymalnego plonu (tzw. **prawo minimum**).

Podział nawozów ze względu na okres nawożenia:

- nawozy przedsiewne
- nawozy pogłównne
- nawozy nadające się do przedsiewnego i pogłównego nawożenia

Podział nawozów ze względu na wpływ jaki wywierają na strefę korzeniową gleby:

- ✓ fizjologicznie kwaśne (roślina pobiera kation i anion zakwasza glebę)
- ✓ fizjologicznie zasadowe (roślina pobiera anion)

Magazynowanie stałych nawozów mineralnych stwarza wiele kłopotów. Wytwarzanie nawozów azotowych w postaci stałej jest związane z kosztownymi procesami odparowania i granulowania, stąd zainteresowano się zastosowaniem płynnych nawozów. Obserwuje się rozwój płynnych nawozów oraz nawozów wieloskładnikowych, mikronawozów (zawierających mikroskładniki niezbędne roślinie). Ostatnio prowadzi się badania nad trudno rozpuszczalnymi związkami azotowymi, które rozkładałyby się i przechodziły do roztworu stopniowo, w tempie przystosowanym do tempa wzrostu rośliny.

49 . WPŁYW NAWOŻENIA NA ŚRODOWISKO

Pozytywne i negatywne skutki nawożenia na otaczające środowisko.

Nawożenie jest to stosowanie nawozów celem utrzymania lub zwiększenia zawartości w glebie składników pokarmowych potrzebnych roślinom (głównie azot, potas, fosfor) oraz poprawienia właściwości chemicznych, takich jak odczyn gleby, fizykochemicznych, np. zwiększenie zdolności sorpcyjnych, fizycznych, do których należy polepszenie struktury gleby oraz zwiększenie pojemności wodnej, biologicznych poprzez wpływ nawozów na występowanie pożytecznej mikroflory, z którą wiąże się prawidłowy rozkład resztek poźniwnych.

Nawożenie zapobiega obniżaniu się żyzności gleby, która jest skutkiem wywożenia plonów poza gospodarstwo rolne, a więc i składników mineralnych, z których się te plony składają, procesów erozyjnych, czy wypłukiwania składników w głąb gleby, np. w czasie obfitych opadów.

Nawożenie gleb i roślin wywierać może dodatni, jak i ujemny wpływ na środowisko biologiczne. W dużym stopniu negatywny skutek mogą wywierać zarówno nawozy organiczne i mineralne, jednak te drugie są o wiele bardziej szkodliwe dla środowiska.

POZYTYWY. Nawozy mineralne stosuje się w celu zaspokojenia pokarmowych potrzeb roślin i uzyskania wysokich plonów. W zależności od składnika dominującego wyróżnia się nawozy: azotowe, potasowe, fosforowe, wapniowe oraz wieloskładnikowe i mikronawozy. Nawozy stosuje się powszechnie w rolnictwie, ogrodnictwie, a nawet w leśnictwie. Właściwe stosowanie nawozów mineralnych daje korzyści w postaci wysokich plonów.

Do prawidłowego rozwoju roślin i możliwości wydania przez nie dobrych plonów niezbędne są składniki pokarmowe tj.: azot, fosfor, potas, wapń, a także magnez i mikroelementy. Wraz z intensyfikacją rolnictwa rosło zapotrzebowanie na te składniki, co z czasem doprowadziło do narastającego ich niedostatku w glebach. Zaczęto więc stosować nawozy naturalne, czyli obornik, komposty oraz nawozy zielone. Nie rozwiązało to jednak do końca problemu, gdyż konieczny jest szybki postęp produkcji żywności. Uważa się, że w warunkach dobrze prosperującego rolnictwa wyżki plonów są w 60% spowodowane nawozami mineralnymi, a tylko w 40% pozostałymi zabiegami. Stąd obserwuje się na świecie stały, dynamiczny rozwój przemysłu nawozowego. W nawożeniu gleb, oprócz azotu, fosforu i potasu stosuje się również nawozy wapniowe i magnezowe. Dostarczają one składników pokarmowych roślinom oraz poprawiają odczyn i właściwości gleby.

50. WSKAŹNIKI DO ANALIZY TECHNICZNO - EKONOMICZNEJ PODSTAWOWYCH PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH

Wydajność prądowa (Wp)

$$W_p = \frac{m_p}{m_t} * 100 = \frac{Q_1}{Q_2} * 100[\%]$$

Q₁ – ładunek obliczony z prawa Faradaya dla danej masy produktu elektrolizy

Q₂ – ładunek praktycznie zużyty do otrzymania produktu o masie m_p

Można ją ustalić na podstawie praw Faradaya.

Stopień przereagowania (xa)

Wydajność materiałowa (Wm)

Wydajność materiałową można określić jako stosunek liczby moli produktu reakcji (N_p) otrzymanych w jednostce czasu do liczby moli produktu teoretycznie możliwej do uzyskania z danej ilości substratu w tym samym czasie (N_{pt})

$$W_m = \frac{N_p}{N_{pt}}$$

Jednostkowe zużycie energii (Zi)

Jednostkowe zużycie energii elektrycznej określa się jako ilość energii niezbędnej do otrzymania jednostki masy produktu w określonym czasie

Wydajność energetyczna (We)

Przez wydajność energetyczną wyraża się stopień wykorzystania energii elektrycznej w procesach elektrolizy

$$\eta_e = \frac{\text{ilość energii teoretycznie potrzebna}}{\text{ilość energii rzeczywiście zużyta}}$$

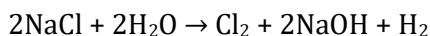
Na wydajność energetyczną składają się dwa czynniki: wydajność prądowa i napięciowa.

Wydajność przestrzenno-masowa elektrolizy

51. ZASADY PROCESU I METODY PRODUKCJI CHLORU, WODOROTLENKU SODU PRZEZ ELEKTROLIZĘ ROZTWORU WODNEGO CHLORKU SODOWEGO

Elektrolityczne metody wytwarzania chloru i ługu sodowego

Chlor otrzymuje się głównie przez elektrolizę stężonych roztworów soli, według sumarycznego równania

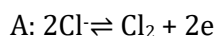
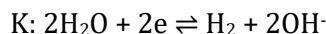


Otrzymywany jest również ług sodowy, który jest produktem równie wartościowym, jest to więc typowa produkcja sprzężona. Z reguły też zużytkowuje się wodór.

Fizykochemiczne podstawy elektrochemicznej produkcji chloru

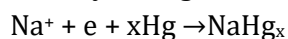
- wodne roztwory NaCl zawierają jony Na^+ , Cl^- , OH^- , H^+
- na katodzie mogą się wydzielać Na^+ i H^+
- na anodzie mogą się wydzielać Cl^- i OH^-
- proces katodowy realizuje się przy użyciu elektrod ze stałych metali (zwykle ze stali) lub przy użyciu elektrod rtęciowych

W pierwszym przypadku mamy reakcje

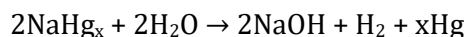


Jony sodowe i wodorotlenkowy tworzą wodorotlenek sodowy w roztworze, przestrzeń anodowa i katodowa muszą być w tym wypadku oddzielone przeponą – metoda przeponowa

W drugim wypadku na katodzie wydziela się prawie wyłącznie sól, który rozpuszcza się w rtęci tworząc amalgamat sodowy



Amalgamat rozkłada się w oddzielnym aparacie gorącą wodą wobec grafitu



52. PRZEMYSŁ SODOWY I SOLNY, PRODUKTY I ZASTOSOWANIE

Do głównych produktów przemysłu sodowego można zaliczyć:

- ✓ soda amoniakalna (bezwodna), Na_2CO_3 (otrzymywana przez kalcynację)
(przemysł szklarski, przemysł środków piorących i czyszczących, chemiczny)
- ✓ soda ciężka (specjalny gatunek soli bezwodnej)
(znajduje zastosowanie w przemyśle szklarskim, polepsza warunki pracy w hutach szkła)
- ✓ soda krystaliczna ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)
(znajduje zastosowanie w gospodarstwie domowym-soda do prania)
- ✓ soda śnieżna $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(znajduje zastosowanie w przemyśle włókienniczym, szczególnie do prania wełny i jedwabiu)
- ✓ soda żrąca (kaustyczna) techniczny, stały wodorotlenek sodowy (otrzymywany przez kaustyfikację)
(przemysł mydlarski, detergentów, farmaceutyczny, chemiczny, celulozowo-papierniczy, petrochemiczny i wiele innych)
- ✓ soda oczyszczona (NaHCO_3) (otrzymuje się przez karbonizację)
(znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym)

Do produkcji sody wykorzystuje się solanki naturalne. Solanki zawierają zanieczyszczenia w postaci soli potasowych, wapniowych i magnezowych.

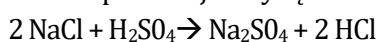
Przemysł solny - produkty

- sól warzona
przez wymieszanie z odpowiednimi dodatkami uzyskuje się specjalne gatunki soli
 - sól do peklowania mięsa (z dodatkiem azotanu sodowego)
 - sól jodowana (z dodatkiem jodku potasowego) dla okolic górskich, w celu wyrównania niedoboru jodu
 - sól do celów piekarniczych z domieszką antyutleniaczy tłuszczów
 - sól kosmetyczna do kąpieli
- uwodniony siarczan sodowy (m. in z tzw. Kwaśnej kąpieli w przemyśle włókien sztucznych wiskozowych)
- bezwodny siarczan sodowy (dla przemysłu szklarskiego i papierniczego)
- chlorek potasowy (z sylwinitu – wykorzystuje się różnice zmian rozpuszczalności NaCl i KCl w zależności od temperatury, ponadto trzeba wziąć pod uwagę wpływ jednej soli w roztworze na rozpuszczalność drugiej)
 1. w temperaturze otoczenia rozpuszczalność obu soli jest zbliżona
 2. rozpuszczalność NaCl prawie nie zależy od temperatury, a rozpuszczalność KCl wyraźnie wzrasta
 3. w roztworze nasyconym obiema solami rozpuszczalność NaCl zmniejsza się niewiele, maleje jednak nieznacznie ze wzrostem temperatury
 4. w roztworze nasyconym obiema solami rozpuszczalność KCl wyraźnie się zmniejsza, lecz równie silnie wzrasta z temperaturą
- chlorek potasowy służy głównie jako nawóz w postaci soli potasowych, do celów technicznych używa się soli zawierających więcej niż 95% KCl
- siarczanowe sole potasowe (lepsze niż chlorek potasowy, gdy jest intensywne nawożenie na glebach ciężkich lub zasolonych chlorkami oraz niektórych upraw wrażliwych na chlorki jak tytoń, len, warzywa, ziemniaki)

53. METODA LEBLANCA - WYTWARZANIE SODY

Metoda Leblanca:

Metoda produkcji sody tą metodą przebiega 2- stopniowo według reakcji:



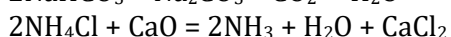
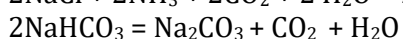


Według tej metody działano kwasem siarkowym na sól kamienną w piecach ręcznych sposobem periodycznym. Otrzymany Na_2SO_4 mieszano z węglem i kamieniem wapiennym, a następnie prażono w krótkich piecach obrotowych. Otrzymany stop ługowano wodą uzyskując roztwór sody, a po odparowaniu tego roztworu otrzymano sodę krystaliczną. W tej metodzie powstają gazy zawierające chlorowódór i uciążliwe odpady stałe wydzielające siarkowódór.

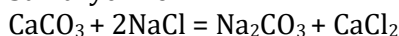
Po ukazaniu się pierwszych ustaw zakazujących wypuszczanie chlorowodoru : Cl (g) absorbowano w H_2O , a HCl (c) utleniało do Cl_2 metodą mokrą Weldona, przy użyciu MnO_2 w alkalicznym roztworze lub kontaktową metodą Deacona, przy kontakcie z powietrzem. Rozwiązano również problem hałd CaS . Przez działanie CO_2 wypierano z CaS siarkowódór, siarkowódór następnie poprzez spalenie go w powietrzu, w obecności boksytu uzyskiwano siarkę. W ten sposób cykl siarkowy w procesie Leblanca został zamknięty.

54. METODY WYTWARZANIA SODY – METODA SOLVAYA

Polega na następujących reakcjach:



Sumarycznie:



Głównymi reagentami są wapniak i sól kamienna, amoniak – reagent pomocniczy.

Koks używany jako paliwo do wypalania węgla palonego z wapniaka.

Proces wytwarzania sody amoniakalnej składa się z następujących głównych procesów i operacji:

- przygotowanie roztworów soli
- nasycanie solanki amoniakiem w celu otrzymania solanki amoniakalnej
- wypalanie wapna z kamienia wapiennego z jednoczesnym wytworzeniem gazów zawierających CO_2
- nasycanie solanki amoniakalnej CO_2 (karbonizacja)
- oddzielenie kryształów NaHCO_3 od ługu macierzystego
- suszenie wilgotnego NaHCO_3 i jego rozkład termiczny (kalcynacja)
- regeneracja NH_3 z ługów macierzystych przez zmieszanie z mlekiem wapiennym i ogrzewanie.

55. METODA DUAL – WYTWARZANIE SODY

Polega na tym, że chlorku amonowego w ługach po krystalizacji nie rozkłada się, lecz wydziela się go jako produkt gotowy. Amoniak spełnia w tym przypadku w dalszym ciągu rolę reagenta pomocniczego, ale nie znajduje się już w obiegu, tylko jest jednym z surowców w sprzężonej produkcji sody i chlorku amonowego.

W tej metody sól rozdrabnia się na ziarna poniżej 2 mm i poddaje oczyszczeniu poprzez przemywanie nasyconą solanką. W wyniku wysycenia tego roztworu sól powstaje chlorek amonowy. Kryształy chlorku amonu odwirowuje się i poddaje suszeniu lub granulacji.

W procesie Dual amoniak zużywa się do wytwarzania chlorku amonowego, nie zachodzi więc potrzeba używania wapna, wobec czego trzeba na wapno znaleźć inne zastosowanie lub pobierać dwutlenek węgla nie z pieców wapiennych, lecz z innego źródła. Celowe jest np. powiązanie instalacji Dual z syntezą amoniaku w celu wyzyskania dwutlenku węgla po konwersji gazu do syntezy.

56. ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO PROCESU WYTWARZANIA SODY

Jakość wybranych surowców oraz położenie geograficzne zakładów produkcyjnych mają bezpośredni wpływ na skład, ilość i obróbkę ścieków. Główne wpływy procesu Solvaya na środowisko, to emisje CO₂ do atmosfery oraz emisje wodne związane ze ściekami z „destylacyjnego” stadium procesu.

W niektórych miejscach – z powodu długotrwałych operacji związanych z sodą amoniakalną oraz objętości i składu szlamu podestylacyjnego (nieorganiczne chlorki, węglany, siarczany, zasady, amoniak i zawiesiny cząstek stałych, w tym metale ciężkie pochodzące z surowców) -usuwanie ścieków podestylacyjnych jest znaczącym problemem ekologicznym, jeżeli nie jest właściwie zarządzane.

Szlam podestylacyjny jest kierowany do środowiska wodnego w celu całkowitego rozproszenia (w większości dotyczy to instalacji sody amoniakalnej usytuowanych nad morzem) lub – porozdzieleniu cieczy/substancji stałej (głównie w przypadku śródlądowych instalacji sody amoniakalnej) – wychodząca klarowna ciecz jest kierowana do odbiornika wodnego.

Wyciągnięto 13 wniosków w sprawie BAT dla instalacji sody amoniakalnej w UE-25 bazujących na procesie Solvaya.

Sposoby ograniczania do minimum emisji metali ciężkich:

- dobór odpowiednich materiałów wsadowych
- usuwanie gruboziarnistych części stałych ze ścieków
- osadzanie/rozpraszanie – odstojniki
- osadzanie/rozpraszanie – usuwanie podziemne

Sposoby ograniczania do minimum ilość zawieszonych substancji stałych, w zależności od charakterystyki odbiorczego zbiornika wodnego:

- dobór odpowiednich materiałów wsadowych
- usuwanie gruboziarnistych części stałych ze ścieków
- osadzanie/rozpraszanie – odstojniki
- osadzanie/rozpraszanie – usuwanie podziemne

Ograniczenie objętości wypływu ścieków i optymalizacja aparatury procesowej.

57. METODY WYTWARZANIA SODY BEZWODNEJ, KRYSTALICZNEJ, CIĘŻKIEJ, ŚNIEŻNEJ

Soda bezwodna z sody naturalnej - w USA soda naturalna występuje w postaci minerału trona NaHCO₃*Na₂CO₃*2H₂O. Minerał ten eksploatuje się sposobem górniczym i przerabia na sodę. Proces polega na rozdrobnieniu na ziarna < 3mm, rozpuszczeniu na gorąco, sedymentacji i odfiltrowaniu zanieczyszczeń, krystalizacji próżniowej, oddzieleniu osadu wodorowęglanu sodowego w wirówkach i kalcynacji. Soda otrzymana w ten sposób jest czystsza od sody otrzymanej metodą Solvaya – mniej żelaza i chlorków.

Soda krystaliczna Na₂CO₃*10H₂O – sodę krystaliczną otrzymuje się przez periodyczną krystalizację 30% gorącego roztworu sody. Roztwór oziębia się do 15-20 °C. Przez periodyczną kryst. Otrzymujemy duże kryształy. Do roztworu dodaje się także Na₂SO₄ przez co kryształy są twardsze. Na koniec soda krystaliczna wietrzeje na powietrzu co osusza ją częściowo. Służą najczęściej jako soda do prania.

Soda ciężka – jest to soda bezwodna o dużym ciężarze nasypowym, dochodzącym do 1200 kg/m³. Soda taka znajduje zastosowanie przede wszystkim w przemyśle szklarskim. Otrzymywanie sody ciężkiej polega na

przeprowadzeniu zwykłej sody bezwodnej w jednowodną w krystalizatorach, z następującą po tym powtórnią kalcynacją. Nową postacią handlową jest soda granulowana (perełkowa).

Soda śnieżna – dwuwęglan trójsodowy. Aby otrzymać roztwory o właściwościach pośrednich między właściwościami roztworów sody i wodorowęglanu sodowego w przemyśle włókienniczym do prania wełny i jedwabiu sporządza się mieszaninę tych soli.

Soda śnieżna - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje się w postaci długich cienkich igieł, które gotowemu produktowi nadają wygląd śniegu.

Roztwór wyjściowy do produkcji sody śnieżnej otrzymuje się przez częściowy rozkład wodorowęglanu parą – stosunek węglanu do wodorowęglanu powinien wynosić 3:1. Przy schładzaniu tego roztworu 95-45 °C krystalizuje się dwuwęglan trójsodowy. Kryształy odsąca się na filtrach próżniowych i suszy.

58. OTRZYMYWANIE WODOROTLENKU SODU Z SODY KALCYNOWANEJ

Wodorotlenek sodu powstaje przez kaustyfikację sody. Kaustyfikacja należy do reakcji podwójnej wymiany $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$

Stopień przemiany sody w wodorotlenek sodowy zależy od stosunku rozpuszczalności $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 . Między reagentami ustala się równowaga, węglan wapnia jako mniej rozpuszczalny strąca się, natomiast wodorotlenek wapniowy stopniowo przechodzi do roztworu.

Aparatura

- do prowadzenia kaustyfikacji i oddzielania osadu służy aparatura Dorra
- składa się z dwóch zespołów aparatów mieszalników (służących do przeprowadzenia reakcji) odstożników (służących do oddzielania i przemywania osadu)

59. PRZEMYSŁ SOLNY - SUROWCE

Sól należy do ważnych surowców przemysłowych, stanowiących podstawę kilku wielkich gałęzi przemysłu chemicznego (przemysł sody, chloru i ługu sodowego oraz siarczanu sodowego i kwasu solnego).

Pokładom soli kamiennej towarzyszą niekiedy pokłady soli potasowych. Wykorzystuje się je jako źródło związków potasowych, głównie dla rolnictwa.

Znaczenie przemysłowe posiada również saletra sodowa (Chile) oraz pokłady soli sodowych i potasowych w jeziorach słonych. Duże zasoby tych soli występują także w wodzie oceanów.

Surowce:

- NaCl
- NaNO_3
- sól potasowa
- mirabilit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- tenardyt Na_2SO_4

60. OTRZYMYWANIE SOLI WARZONEJ (NaCl)

Sól warzoną otrzymuje się następującymi metodami:

- odparowanie w panwiach (za pomocą panew)
Odparowanie solanki w płaskich panwiach z blachy stalowej o powierzchni przekraczającej nawet 100m² na jednostkę i głębokości 40-60cm. Panwie te ogrzewa się od dołu spalinami
- sól warzona z wyparek próżniowych (wyparki próżniowe)
solankę (oczyszczoną z zawiesin i jonów powodujących powstawanie kamienia kotłowego) doprowadza się do zbiornika solanki, z którego zasila się równoległe wszystkie działy wyparki
- sól z wód kopalnianych (za pomocą wyparek typu „Oslo”)
wody kopalniane odparowuje się w wielostopniowej instalacji ekspansyjnej przy zastosowaniu cyrkulacji kryształów siarczanu wapniowego w celu wydzielenia jonów wapniowych i siarczanowych zawartych w odparowywanym roztworze soli

61. OTRZYMYWANIE CHLORKU POTASU, SOLI POTASOWYCH

Sole potasowe towarzyszą niektórym pokładom soli kamiennej, występują też w wielu jeziorach słonych (Morze Martwe, jeziora kalifornijskie). Szczególnie bogate i liczne złoża soli potasowych występują w Niemczech. Poza tym sole potasowe występują w ZSRR (Solikamsk na Uralu, Soligorsk na Białorusi, Podkarpacie), we Francji (Alzacja), w Hiszpanii (Katalonia, Navarra), w południowych Włoszech, w Stanach Zjednoczonych i w Kanadzie. W Polsce znaleziono sole potasowe w kłodawskim wysadzie solnym oraz na wybrzeżu Gdańskim-

Otrzymywanie chlorku potasowego z sylwinitu. Sól surową po wydobyciu na powierzchnię poddaje się najpierw, rozdrobieniu na ziarna o wymiarze ok. 4 mm. Zazwyczaj do tego celu służą młyny młotkowe, pozwalające na otrzymanie takiego ziarna bez wstępnego rozdrabniania w łamaczach.

Główne składniki sylwinitu NaCl i KCl tworzą z wodą układ trójskładnikowy. Przy przerobie sylwinitu wykorzystuje się różnice zmian rozpuszczalności NaCl i KCl w zależności od temperatury. Ponadto należy brać pod uwagę wpływ jednej soli w roztworze na rozpuszczalność drugiej (rys. 14.12). % politerm układu NaCl—KCl—H₂O można odczytać następujące zależności:

- 1) w temperaturze otoczenia rozpuszczalność obu soli jest zbliżona;
- 2) rozpuszczalność NaCl prawie nie zależy od temperatury (wzrost o kilka procent w przedziale temp. 0-100°C), a rozpuszczalność KCl wyraźnie wzrasta (o kilkadziesiąt procent w przedziale temp. 0-100°C);
- 3) w roztworze nasyconym obiema solami rozpuszczalność NaCl zmniejsza się niewiele, maleje jednak nieznacznie ze wzrostem temperatury;
- 4) w roztworze nasyconym obiema solami rozpuszczalność KCl wyraźnie się zmniejsza, lecz równie silnie wzrasta z temperaturą, jak np. w roztworze tej samej soli; w temp. 100°C rozpuszczalność KCl wobec NaCl jest kilka razy większa niż w temperaturze pokojowej.

Do rozpuszczania sposobem okresowym w mniejszych instalacjach służą mieszalniki z zewnętrznym podgrzewaczem ługu i pompą cyrkulacyjną. Bardziej nowoczesne aparaty z mieszadłem ślimakowym są zaopatrzone w węzownice grzejne i pracują sposobem ciągłym, przy tym ze szczegółowej analizy wynika, że bardziej jest korzystne rozpuszczanie współprądowe w 2-3 szeregowo ustawionych aparatach.

Ze względu na erozję rur wymienników ciepła w nowszych instalacjach używa się intensywnych aparatów do rozpuszczania, wyposażonych w podnośniki kubełkowe do usuwania pozostałości po rozpuszczaniu. Ług do rozpuszczania podgrzewa się w osobnych podgrzewaczach, tworzące się przy tym opary podgrzewają dodatkowo ług sposobem bezprzeponowym. Otrzymany roztwór po sklarowaniu idzie do dalszego przerobu.

Grubokrystaliczną sól, np. z wielostopniowych instalacji próżniowych, odsącza się w wielkich kadziach z dnem wyłożonym matami kokosowymi. Po przemyciu małą ilością rozcieńczonych roztworów i wody otrzymuje się sól gotową do suszenia.

Drobnokrystaliczne sole oddziela się przez odstawanie, a następnie odsącza się i przemywa na filtrach próżniowych lub w wielkich zautomatyzowanych wirówkach o działaniu ciągłym.

Suszenie soli potasowych prowadzi się spalinami w suszarniach obrotowych, opalanych pyłem węglowym lub gazem. Ze względu na lotność soli potasowych suszenie odbywa się we współprądzie. W tym przypadku gorące gazy stykają się z wilgotną solą, a gazy schłodzone — z solą wysuszoną. Pył solny oddziela się od gazów w cyklonach i elektrofiltrach, a resztki wymywa się z gazów wodą. Po przesianiu sól przesyła się do składów.

Otrzymywanie chlorku potasowego metodą flotacji. Metoda opracowana w 1934 r. rozpowszechnia się szybko i zyskuje coraz większe znaczenie. Ze względu na dużą rozpuszczalność rozdzielanych substancji proces prowadzi się w środowisku nasyconego roztworu soli. Jako odczynniki flotacyjne stosuje się głównie wyższe aminy alifatyczne (C₁₆—C₂₀). Chlorek potasowy przechodzi z reguły do piany flotacyjnej. Zużycie energii (prawie wyłącznie energia elektryczna do napędu silników) jest nieco niższe niż według klasycznej metody ługowania i krystalizacji. Metodę flotacyjną kombinuje się często z innymi metodami rozdzielania, jak np. wstępne rozdzielanie kryształów na stołach koncentracyjnych. Chlorek potasowy, pozostający w odpadach flotacyjnych (2-3%), złożonych głównie z halitu, ługuje się często ciepłą wodą (40-50°C) i odzyskuje przez krystalizację.

Sól surową rozdrabnia się na ziarno grubości 0,4-1,2 mm. Sole drobno poprzeraśtane o ziarnach mniejszych od 0,1 mm trudno poddają się flotacji. Domieszki minerałów (ilastych usuwa się przez klasyfikację lub we flotacji wstępnej. Zmieloną sól miesza się nasyconym roztworem soli, uzyskując zawiesinę o stężeniu do 400 g/l substancji stałej. Stosuje się maszyny flotacyjne używane powszechnie do wzbogacania rud metali. Jako zbieracze służą wyższe aminy alifatyczne w postaci chlorowodorów lub octanów [np. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-20} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ lub $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-20} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$]. Do piany flotacyjnej przechodzi wówczas KCl . Kwasy tłuszczowe $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-18} \cdot \text{COOH}$ lub ich mydła pozwalają na wydzielenie w pianie chlorku sodowego i siarczanu magnezowego.

62. METODY UNIESZKODLIWIANIA SO_x W PRZEMYSŁE NIEORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW SIARKI

| ODSIARCZANIE | ODSIARCZANIE |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • suche • półsuche • mokre | <ul style="list-style-type: none"> • odpadowe = nieregeneracyjne • bezodpadowe = regeneracyjne |

Stosowany podział metod odsiarczania gazów na regeneracyjne i odpadowe wiąże się z odzyskiem siarki w postaci produktów handlowych lub wytwarzaniem odpadów siarkowych.

Technologie bezodpadowe (regeneracyjne) nie powodują konieczności składowania odpadu z procesu odsiarczania – produkt reakcji znajduje zastosowanie przemysłowe.

W metodach regeneracyjnych stosowany adsorbent jest regenerowany i zwracany do produkcji, natomiast SO_2 odzyskuje się w postaci siarki elementarnej lub kwasu siarkowego.

Technologie odpadowe (nieregeneracyjne) - produkt reakcji zasadniczo przeznaczony do składowania jako odpad.

Wadą tych metod jest to, że zanieczyszczenia są przenoszone do cieczy lub do ciała stałego i powstaje nowy problem odpadów.

Metody mokre intensywne zraszanie strumieniaspalin w reaktorze **wodą zawierającą czynnik alkaliczny**, podczas którego następuje zaabsorbowanie dwutlenku siarki w cieczy alkalicznej i wytworzenie produktu odsiarczania (np. wodną zawiesiną wapna lub kamienia wapiennego).

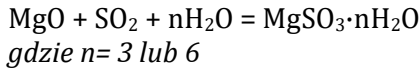
- 1) Metoda wapienna $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i wapieniakowa CaCO_3 / odpadowe (utlenianie częściowe)
 - przemywanie wodną zawiesiną $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub kamienia wapiennego CaCO_3 w wieży adsorpcyjnej otrzymując CaSO_3
 - dodatkowe utlenienie powoduje konwersję CaSO_3 do CaSO_4 , wytrącenie i przeróbka do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mączka kamienia wapiennego jest wstępnie przygotowywana w formie zawiesiny wodnej w odp instalacji; przetłaczana do adsorbera za pomocą pomp cyrkulacyjnych, rurociągów, systemu dysz – intensywne przemywanie spalin; ok. 90-95% skuteczności)
- 2) Metoda wapienna i wapieniakowa / półodpadowa
 - półodpadowa, bo otrzymuje się gips, który jest wykorzystywany w innej technologii jako produkt
 - reakcje jak w metodzie odpadowej, lecz stosuje się całkowite utlenianie w dodatkowym reaktorze – nie powstaje $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jak w metodzie odpadowej.

Metody półsuche - rozpylanie w strumieniu spalin wodnej zawiesiny czynnika alkalicznego; podczas kontaktu sorbentu z gorącymi spalinami zachodzą reakcje wiązania tlenków siarki z sorbentem połączone z równoczesnym odparowaniem wody, produkt reakcji w stanie suchym.

- wykorzystanie suszarki rozpyłowej;
- absorbent: CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ itp.; rozpylone w atomizerach;
- kontakt w suszarce z gorącymi gazami spalinowymi.

1) Metoda magnezowa lub magnezytowa – metoda regeneracyjna, bezodpadowa

- * Absorbentem jest wodna zawiesina MgO.
- * Oczyszczane gazy muszą być dokładnie odpylone
- * Produktem jest mieszanina siarczynów i siarczanów magnezu.



2) Metoda amoniakalna – metoda regeneracyjna, bezodpadowa

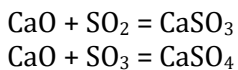
- wzbudzenie cząsteczek gazu za pomocą elektronów;
- SO_2 i NO_x są utleniane, reagują z wodą tworząc kwasy i wiąże się je za pomocą amoniaku;
- obydwa zanieczyszczenia usuwa się w suchym jednostopniowym procesie;
- ok. 98% skuteczności usuwania SO_x , ponad 70% NO_x , siarczan amonu stosuje się w nawozach.

3) Suszarnia rozpyłowa – metoda odpadowa

- adsorpcja rozpyłowa w suszarni rozpyłowej;
 - spaliny przepływają przez rozpyloną wodną zawiesinę CaCO_3 i Ca(OH)_2
- $$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- wysoka temperatura w suszarni – odparowanie wody – produkty suche

Metody suche to wdmuchiwanie do komory paleniskowej kotła suchego, alkalicznego sorbentu.

Do spalin wdmuchiwany jest **kamień wapienny** (drobno zmielony) lub **mączka wapienna**. W kotle, w paleniskowej komorze panuje **wysoka temperatura**, dlatego kamień wapienny rozkłada się i **powstaje tlenek wapnia CaO oraz dwutlenek węgla CO_2** . **Tlenki siarki (SO_2 , SO_3)** wiązane są przez tlenek wapnia, dając siarczyny oraz siarczany wapnia. Przebiega to według następujących reakcji:



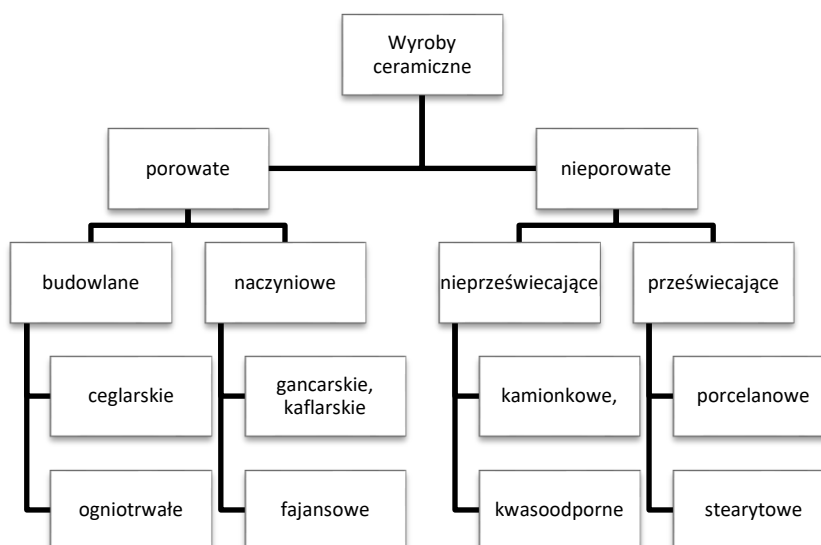
Proces ten ma różną skuteczność odsiarczania. Zależy to od poziomu rozdrobnienia addytywu, a także sposobu oraz miejsca wprowadzania go do paleniskowej komory, jak również od czasu trwania całej reakcji.

Dodanie wapiennego kamienia do węglowych młynów, w których zostanie on zmielony razem z węglem, a następnie dostarczony do kotła, jest najprostszym sposobem zastosowania tej metody.

Neuraizacja SO_x

- Neutralizowanie do nawozów sztucznych -usuwanie tlenków siarki i azotu z gazów kominowych przy pomocy wiązki elektronów
- Neutralizowanie do gipsu

63. TECHNOLOGIE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH



Wyroby ceramiczne możemy podzielić na

Surowce ceramiczne

- surowce plastyczne : kaoliny i gliny

Podstawowe cechy masy plastycznej:

Zdolność do odkształcania się pod wpływem przyłożonej niewielkiej siły;

Łatwość formowania;

Nadany kształt nie zmienia się pod wpływem silnego obciążenia;

Oddzielne kawałki masy można łączyć w jedną całość;

Po wysuszeniu, któremu towarzyszy skórcliwość, wyroby sformowane z masy plastycznej odznaczają się dużą wytrzymałością. Masa plastyczna zawiera 15-20% wody.

Klasyfikacja surowców ceramicznych.

Ze względu na pochodzenie :

surowce mineralne, naturalne (występują naturalnie w przyrodzie, glinki);

surowce chem. (soda);

surowce wtórne, odpadowe (żużel, popioły);

Ze względu na technologię:

surowce podstawowe, stanowią główne składniki mas (kaolin, kwarc, skałen);

surowce pomocnicze (dodatki ług posiarzynowy, soda, która upłynnia masę lejną);

Ze względu na właściwości:

surowce ilaste (gliny, kaoliny, iły, łupki ilaste);

sur. krzemiankowe (kwarc żylny, kwarcyty, piaskowce);

sur. skaleniowe (glino-krzemiany potasu, sodu i wapnia);

sur. glinowe (techniczny tlenek glinu, bezwodne krzemiany glinu);

sur. magnezowe (magnezyt $MgCO_3$, magnezja syntetyczna, dolomit);

sur. wapniowe (węglan wapnia, wapienie, krzemionki);

sur. mineralne (chromit, grafit);

sur. pochodz. chem. (węglík krzemu)

Charakterystyczne właściwości glin:

Najważniejszym surow. w ceram. są gliny. Istnieje ich ogromna różnorodność, ze względu na różne warunki geologiczne, w których powstają. Właściwości glin:

gliny wypalają się na biało (mała zawartość tlenków barwiących tj.: Fe_2O_3 i TiO_2)- ceram. szlachetna;

gliny ogniotrwałe (temp. topnienia $>1500^{\circ}C$), po wypaleniu żółte zabarwienie;

gliny wypalają się na barwę czerwoną lub brunatną (Fe_2O_3);

gliny o małej plastyczności i małej zawartości topników np.: do wytwarzania klinkieru budowlanego;

gliny odznaczające się dużą plastycznością i dużą zawartością topników używane są do wyrabiania produktów kamionkowych;

gliny o dużej plastyczności i dużej zawartości związków żelaza do wyrobów ceglarskich.

Cechą szczególną glin jest ich zachowanie się po zmieszaniu z różną ilością wody. Gliny są nierozpuszczalne a jedynie ulegają zmięknieniu.

Surowce schudzające jako składniki masy:

W charakterze składnika chudzającego używane są surowce krzemionkowe np.:mielony kwarc, piasek, czy popioły lotne. Zadaniem surowców schudzających jest zmniejszenie skurczliwości w czasie suszenia i wypalania, powodują też zmniejszenie plastyczności. Topniki, którymi są najczęściej surowce skaleniowe

dodawane są do mas dla zmniejszenia porowatości otrzymanych z nich wyrobów. Topniki w czasie wypalania topią się i powodują zmniejszenie się porowatości lub całkowity jej zanik, w rezultacie czego otrzymuje się wyroby nieporowate lub o znikomej ilości porów. Jednocześnie w niższych temp. topniki odgrywają rolę **materiałów** schudzających.

Topniki – do regulowania stopnia spieczenia wyrobów ceramicznych z czerepem spieczonym służą topniki. Jako topniki stosuje się skalenie: nefelin, spodumen i inne skały ogniotrwałe.

Wytwarzanie ceramiki budowlanej :

Wydobycie i wstępna obróbka surowców.

- zakłady ceramiki budowlanej powstają bezpośrednio w sąsiedztwie złóż gliny

-poddawanie gliny wietrzeniu;

-obróbka uplastyczniająca w gniotownikach lub mieszarkach walcowych

- formowanie wyrobów : formowanie maszynowe w prasach pasmowych lub innych maszynach do formowania

- suszenie surowych wyrobów ceglarskich : stosowane są periodyczne suszarnie komorowe i ciągle suszarnie tunelowe; czynnikami suszącymi są gazy spalinowe rozcieńczone powietrzem lub podgrzane powietrzem; w czasie suszenia surowka podlega silnemu skurczowi, wysuszona surowka zawiera ok. 5-8% wilgoci

-wypalanie wyrobów ceglarskich : jest końcowym i najważniejszym procesem jednostkowym. W wyniku wypalania wyrób uzyskuje budowę i wytrzymałość mechaniczną podobną do kamienia oraz odporność na działanie wody, na działanie mrozu i inne cechy właściwe materiałom budowlanym. Proces wypalania porowadzi się w piecach ceramicznych w temp. 1000-1050 C. w czasie wypalania następuje zmniejszenie się wymiarów wyrobu

- piece do wypalania ceramiki budowlanej :

Piec kręgowy (pierścieniowy)

Piec tunelowy

Wytwarzanie wyrobów ceramiki szlachetnej (wyroby porcelanowe i fajansowe)

- Surowcami do wyrobu porcelany są czysty szlamowany kaolin, sproszkowany skałen i kwarc.

(szlamowanie kaolinu polega na zarabianiu z wodą, osadzaniu piasku w osadnikach, przesiewaniu na sitach i powtórny odstawieniu.

- Szlamy wszystkich surowców miesza się mieszaninę odwadnia na prasach filtracyjnych lub innych filtrach i ugniata w gniotownikach

- Formowanie wyrobów porcelanowych odbywa się w znacznej części przez odlewanie z gęstwy (szlamu) w formach gipsowych. W celu upłynnienia do gęstwy dodaje się ok. 1 % sody w stosunku do masy całego szlamu. Porowata forma wchłania wodę, masa gęstnieje , dają surowy wyrób.

- Wypalanie. Porcelane wypala się w celu takiego spieczenia czerepu, aby jego nasiąkliwość była zbliżona do zera. Podczas wypalania wyroby pokrywa się szkliwem i zdołbi. Wyroby porcelanowe wypala się dwukrotnie. Po pierwszym wypaleniu w temp 900-1000 C otrzymuje się półprodukt , tzw. biskwit. Na biskwit nanosi się polewę . Poprzez powtórne wypalenie, otrzymuje się produkt pokryty szkliwem. W piecach okrągłych prowadzi się jednocześnie wypalanie biskwitowe i ostateczne.

Materiały kwasoodporne

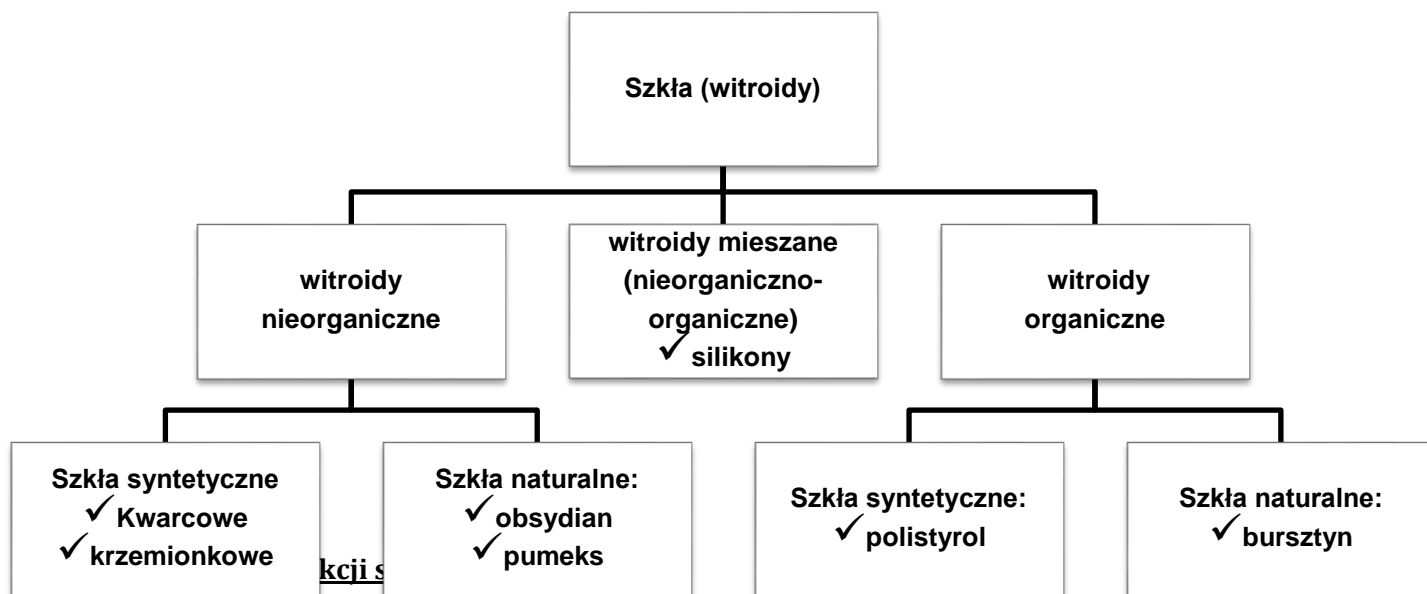
- Sa to materiały pochodzenia mineralnego, naturalnego lub sztucznego . obecnie stosuje się również w pewnym zakresie stopy metali i tworzywa sztuczne organiczne.

- Wybitne właściwości ogniotrwałe posiada porcelana, zwłaszcza porcelana twarda, zawierająca więcej tlenku glinu III, niż porcelana stołowa.

- Najważniejszym materiałem kwasoodpornym jest kamionka kwasoodporna . Surowcem do jej wytwarzania są gliny trudno topliwe lub ogniotrwałe o szerokim zakresie mięknięcia. Jako środki schudzające stosuje się szamot i skałen.

Wyroby naczyń formuje się ręcznie, rury, płytki i cegły w prasach. Wypalenie następuje w temp. do 1300C.

64. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA SZKŁA



- przygotowanie surowców (do surowców podstawowych zaliczamy: tlenki szklótórcze i przejściowe, tlenki alkaliów-topniki, stabilizatory-utrwalacze masy szkła);
- odważenie surowców
- wymieszanie
- napełnienie zasobników w piecach gotowym zestawem szklarskim
- topienie szkła w piecach szklarskich (wyróżniamy dwa rodzaje pieców: donicowe pracujące zarówno w sposób okresowy jak i w sposób ciągły oraz wannowe)
- klarowanie- to proces ujednorodniania i odgazowania szkła w procesie podgrzewania stopu
- ochłodzenie i formowanie wyrobów szklanych
- prasowanie i ciągnięcie szkła
- odprężanie- ma na celu usunięcie szkodliwych naprężeń, które powstają w czasie formowania wyrobu w wyniku szybkiego i nierównomiernego oziębiania poszczególnych części)
- odbarwianie szkła metodami chemicznymi oraz fizycznymi
- kontrola jakości
- dystrybucja

Metody obróbki szkła:

- ✓ grawerowanie
- ✓ piaskowanie
- ✓ fazowanie
- ✓ szlifowanie
- ✓ sitodruk
- ✓ szkło gięte
- ✓ podklejanie luster folią
- ✓ hartowanie
- ✓ zbrojenie
- ✓ laminowanie

Obecnie powszechnie stosowany jest proces produkcji szkła metodą Pilkingtona, tzw. proces „float”.

Główne produkty przemysłu szklarskiego:

- szkło gospodarcze
- lustra
- bombki choinkowe
- światłowody
- okulary
- mikroskop
- szkło piankowe
- wełna szklana
- szyba okienna

65. TECHNOLOGIE MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH

Rodzaje materiałów wiążących

- Do budowlanych materiałów wiążących zalicza się cement i wapno – stosuje się je do wyrobu **betonów i zapraw**.
- Materiały wiążące (zwykle dostarczane odbiorcy w postaci stałej) po zarobieniu wodą tworzą plastyczną zawiesinę (tzw. **zaczyn**), która z upływem czasu tężeje, twardnieje, a po zakończeniu tego procesu uzyskuje pożądaną wytrzymałość mechaniczną.
- W skład betonów i zapraw oprócz materiału wiążącego (cementu, wapna) wchodzi zwykle znaczna ilość składników mineralnych o różnej wielkości ziarna, takich jak piasek, żwir lub kruszywo skalne.
- Zaprawę otrzymuje się przez zmieszanie zaczynu z kruszywem droбноziarnistym (piasek)
- Beton otrzymuje się przez zmieszanie zaczynu z kruszywem grubszym (żwir)

Powszechnie używane materiały wiążące

- **wapno** (wodorotlenek wapnia) otrzymywane przez prażenie wapienia, którego głównym składnikiem jest węglan wapnia;
- **cement portlandzki**, złożony głównie z krzemianów wapnia, otrzymywany przez prażenie i spiekanie mieszaniny wapienia i gliny;
- **gips budowlany** ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) wytwarzany z naturalnego gipsu lub z odpadów przemysłowych, zawierających siarczan wapnia (powstających przy produkcji kwasu fosforowego lub przy odsiarczaniu gazów kominowych palenisk węglowych)

Materiały wiążące krzemianowe

W technice budowlanej podstawowe znaczenie mają materiały wiążące krzemianowe, do których należy m.in. cement portlandzki.

- głównymi składnikami tych materiałów są związki kilku pierwiastków: Ca, Mg, Si, Al, Fe, a ich skład ilościowy określa się zwykle podając udziały masowe tych składników w postaci tlenków (CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)
- tlenki, wchodzące w skład materiałów wiążących, nie występują na ogół w postaci wolnej, lecz tworzą krzemiany, gliniany, żelaziany wapnia (magnezu)

Moduł hydrauliczny

jest jedną z ważniejszych wielkości określających skład krzemianowych materiałów wiążących (symbole tlenków w nawiasach kwadratowych oznaczają udziały masowe tych składników w produkcie)

$$MH = \frac{[\text{CaO}]}{[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{Fe}_2\text{O}_3]}$$

Podział materiałów wiążących ze względu na właściwości użytkowe

- powietrzne
 - wiążą i twardnieją w otoczeniu powietrza
 - nietrwałe w środowisku wodnym
 - wapno budowlane
- hydrauliczne
 - wiążą i twardnieją wskutek przyłączenia wody (hydratacji)
 - trwałe w środowisku wodnym
 - cement portlandzki, wapno hydrauliczne

WAPNO

- zaprawy wapienne wytwarza się z naturalnych surowców, ze skał osadowych złożonych z węglanu wapnia, takich jak wapień, zawierający kalcyt (CaCO_3), oraz kreda
- produkt pozyskiwany w kamieniołomach, zwany kamieniem wapiennym, praży się w wysokiej temperaturze, przetwarzając go w techniczny tlenek wapnia, czyli **wapno palone**, a następnie przez reakcję z wodą („gaszenie”) uzyskuje się wodorotlenek wapnia – **wapno gaszone**

Proces wypalania wapna

- Reakcja rozkładu węglanu wapnia
 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2, \Delta H_{0298} = 163,7 \text{ kJ}$

jest endotermiczna, a prowadzi się ją w temp. ok. 1000o C.

- ze względu na znaczny efekt cieplny reakcji dysocjacji CaCO_3 i wysoką temp. zużycie paliwa w tym procesie jest duże, co ma istotny wpływ na koszt produkcji
- do produkcji wapna palonego stosuje się piece szybowe lub obrotowe
- w piecach obrotowych można wypalać drobnoziarnisty kamień wapienny, jako paliwo stosuje się pył węglowy (znacznie tańszy od koksu – często stosowany w piecach szybowych)
- piece szybowe mają prostszą konstrukcję niż piece obrotowe, uzyskuje się w nich większą sprawność cieplną, dzięki korzystniejszym warunkom odzyskiwania ciepła zawartego w gorących gazach i w gorącym produkcie stałym (CaO)
- zużycie ciepła w piecach szybowych – ok. 3600 kJ/kg CaO
- zużycie ciepła w piecach obrotowych – (zależnie od ich wyposażenia w wymienniki ciepła) od 5000 do 8400 kJ/kg CaO
-

Piece szybowe

- mają kształt zbliżony do pionowego cylindra, niekiedy rozszerzającego się w dolnej części
 - ich konstrukcja składa się z płaszcza (stalowa obudowa) z wewnętrzną wymurówką ceramiczną, izolującą obudowę od gorącego materiału
 - ciepło potrzebne do wytworzenia wysokiej temperatury i przeprowadzenia endotermicznej reakcji rozkładu uzyskuje się przez spalanie paliwa wewnątrz pieca lub w oddzielnym palenisku
 - palenisko na zewnątrz pieca → stosuje się paliwo stałe, ciekłe lub gazowe; do pieca wprowadza się gorące gazy opuszczające komorę spalania; gazy przepływają przez złożę przetwarzanego materiału stałego, ogrzewają go do wysokiej temperatury i dostarczają ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji
 - ze spalanie wewnętrznym → stosuje się paliwo ciekłe, gazowe, stałe (o określonej wielkości ziarna, wytrzymałości mechanicznej, zawartości popiołu; zwykle koks) ciepło wytwarza się bezpośrednio w miejscu, gdzie zachodzi reakcja – ułatwia to proces przenoszenia ciepła; prostsza budowa niż pieca z paleniskiem zewnętrznym
- koks ładuje się do pieca razem z wapieniem (70-80kg na tonę wapienia) przez górny otwór pieca;
 - powietrze potrzebne do spalania wprowadza się przez otwory u dołu pieca (stosuje się nadmiar powietrza w stosunku do paliwa);
 - cały piec wypełniony materiałem stałym o wielkości 5-15 cm (drobniejszy niekorzystny; miał może zatykać przestrzenie między bryłami wapienia i doprowadzić do nierównomiernego przepływu gazów przez złożę);
 - w dolnej części- ruszt; opiera się na nim cały materiał wypełniający piec; ma napęd mechaniczny i obraca się powoli dookoła osi – odbiór wapna palonego, ochłodzonego w dolnym odcinku pieca;
 - złożę osuwa się w dół pod własnym ciężarem;
 - powstaje układ przeciwpądowy (strumień powietrza wprowadzany od dołu);
 - w części szczytowej – kanały odprowadzające gazy piecowe (CO_2 , N_2 i O_2);

W piecu znajdują się trzy strefy :

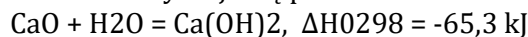
- górna – w której wapień nagrzewa się od gorących gazów, odparowanie wilgoci

➤ środkowa (ogniowa) – spalanie paliwa z równoczesnym rozkładem CaCO_3 ; (temp. gazów 1200 – 1300°C, wypalano materiału 900-1000°C)

➤ dolna – przekazanie ciepła (gorący tlenek wapnia → strumień powietrza)

Wodorotlenek wapnia – wapno gaszone.

➤ otrzymuje się przez uwodnienie tlenku wapnia w wyniku egzotermicznej reakcji

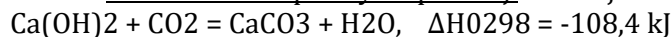


➤ ma postać plastycznej masy, po zmieszaniu z piaskiem stanowi zaprawę wapienną stosowaną w budownictwie

➤ mleko wapienne (ciekła zawiesina wodorotlenku wapnia w wodzie) – stosuje się w niektórych procesach chemicznych np. do regeneracji amoniaku przy produkcji sody

➤ wapno hydratyzowane – gaszenie wapna palonego za pomocą tak dobranej ilości wody, że powstający wodorotlenek ma postać sypkiego proszku;

➤ **tworzenie zaprawy wapiennej** – reakcja wodorotlenku wapnia z CO_2 (z powietrza)



Cement portlandzki

➤ surowce do produkcji cementu portlandzkiego : skały wapienne (wapienie, kreda) oraz minerały ilaste, gliny złożone z kaolinitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

➤ wartość modułu hydraulicznego MH powinna mieścić się w zakresie 1,7-2,2;

➤ początek technologii cementu portlandzkiego – wynalazek Josepha Aspdina (patent brytyjski 1824r) ; początkowo miał charakter wapna hydraulicznego, z powodu zbyt niskiej temperatury (1000-1100°C) podczas wypalania nie zachodził proces spiekania (do czego jest potrzebny udział fazy ciekłej);

➤ technologia została udoskonalona przez W. Aspdina (syn Josepha) i I.K. Johnsona – zapoczątkowali wypalanie w wyższej temperaturze prowadzącej do spiekania

➤ **wytwarzanie cementu obejmuje 3 etapy**

❖ przygotowanie mieszaniny surowców (mączki surowej) o odpowiednim składzie i stopniu rozdrobnienia;

❖ wypalanie mieszaniny surowców aż do spiekania (w temp >1400°C) – powstaje spiek, tzw. klinkier (mający postać granul);

❖ mielenie klinkieru na drobną mączkę i wprowadzenie dodatków modyfikujących (np. gipsu);

Do wytwarzania cementu portlandzkiego stosuje się jedną z dwóch metod

• mokrą – mieszanie i ujednolicanie zestawu surowców oraz końcowy etap prowadzi się z dodatkiem wody; zarobiona wodą mieszanina – zwana gęstwą – ma postać ciekłego szlamu; zawiera ok 40% wody, usuwa się ją przez odparowanie w toku ogrzewania materiału przed właściwym procesem wypalania.

• suchą – surowce suszy się, miele, miesza ze sobą w odpowiednim stosunku, otrzymując w ten sposób suchą mączkę, wypala się ją w piecu cementowym.

W obu procesach otrzymuje się klinkier o podobnych właściwościach.

Przygotowanie surowców do produkcji cementu.

➤ otrzymanie mieszaniny surowców o MH =1,7-2,2 i odpowiednio rozdrobnionej;

➤ stopień rozdrobnienia ma wpływ na szybkość reakcji zachodzących w czasie wypalania i na jakość klinkieru;

➤ wielkość ziarna nie powinna przekraczać 80µm;

➤ do rozdrabniania stosuje się kruszarki do rozdrabniania grubszych brył i młyny misowo-rolkowe lub kulowe do mielenia materiału na mączkę

➤ młyny kulowe bywają stosowane w końcowym etapie rozdrabniania, zarówno do mielenia materiału suchego jak i zmieszanego z wodą

Wypalanie klinkieru portlandzkiego

• najwyższa temperatura w piecu przy wypalaniu klinkieru portlandzkiego to 1450°C;

- w tej temperaturze część składników topi się;
- faza ciekła stanowi 20-30% masy klinkieru;
- w strefie najwyższych temperatur zlepia się, tworząc silnie spieczone granule
- w piecach przetwarzany materiał ogrzewany przez bezprzeponowa wymianę ciepła z gorącymi gazami spalinowymi
- paliwo spalane – pył węglowy, olej opałowy lub gaz
- do wypalania stosuje się piece obrotowe lub szybowe

Piece obrotowe

- surowiec wprowadzany w postaci mączki lub szlamu;
- mają długość 100-200m oraz średnicę kilku metrów;
- zdolność produkcyjna – kilka tysięcy ton na dobę
- podstawową częścią konstrukcji jest pancierz (rura z blachy stalowej); wyłożony wewnątrz kształtkami z ceramiki ogniotrwałej; spoczywa na rolkach i obraca się (1-3 obroty/minutę);
- oś pieca nachylona w stosunku do poziomu (spadek 3-5%);
- materiał wprowadzany w górnej części pieca, przemieszcza się ku wylotowi w dolnej części;
- w dolnym końcu pieca –palnik (palniki) na pył węglowy, olej opałowy lub gaz; ogrzewa piec; gazy spalinowe przemieszczają się wzdłuż całego pieca w kierunku jego górnej części (układ przeciwpływowy);
- wskutek ruchu obrotowego pieca materiał tworzy warstwę przylegającą do wznoszącej się części wymurówki pieca; partia materiału znajdującego się najwyżej odrywa się i spada w dół; znajdujący się w ciągłym ruchu drobnoziarnisty materiał zbija się i tworzy granule;
- napiek – trwała powłoka przylegająca do powierzchni wymurówki; chroni wymurówkę przed ścieraniem;
- gazy spalinowe przez niezapełnioną materiałem przestrzeń pieca;
- gazy ogrzewają warstwę materiału, ale także odsłaniającą się co pewien czas warstwę wymurówki; nagrzana wymurówka, stykając się z materiałem przekazuje mu znaczną część ciepła

Procesy zachodzące w poszczególnych strefach wzdłuż pieca:

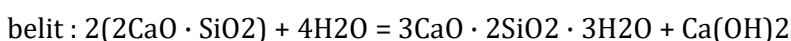
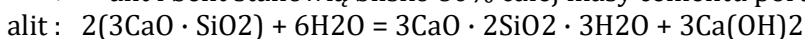
- odparowanie wody z mieszaniny surowców;
- rozkład materiałów ilastych (gliny) z wydzieleniem wody;
- rozkład węglanów, z wydzieleniem dwutlenku węgla (kalcynacja);
- synteza i spiekanie składników klinkieru;
- chłodzenie klinkieru (głównie poza piecem);

Wytwarzanie cementu budowlanego.

- klinkier portlandzki przechowuje się w magazynie co najmniej kilka dni; znajdujący się w nim w niewielkiej ilości tlenek wapnia może przereagować z parą wodną (z powietrza), tworząc wodorotlenek;
- niezwiązany tlenek wpływa niekorzystnie na właściwości betonu
- klinkier miele się w młynach obrotowych i wprowadza dodatki modyfikujące właściwości cementu; dodatek 3-4% gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wydłuża czas wiązania zaczynu cementowego; bez gipsu wiązanie zaczyna się już po kilku minutach od zarobienia wodą;
- stopień rozdrobnienia ma duży wpływ na właściwości użytkowe;
- w czasie mielenia bada się wielkość ziaren, określając stopień jego rozdrobnienia na podstawie analizy sitowej

Wiązanie i twardnienie zaczynu cementowego

- hydratacja składników cementu jest procesem egzotermicznym
- alit i belit stanowią blisko 80% całej masy cementu portlandzkiego – reagują z wodą



- glinian trójwapniowy także ulega przetworzeniu :
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- w zaczynie tworzy się początkowo roztwór koloidalny, gęstniejąc przechodzi w żel; następnie tworzą się kryształy nowych faz
- wskutek krystalizacji zaczyn tężeje, twardnieje i stopniowo zwiększa swoją wytrzymałość mechaniczną
- czas pozostawiania zaczynu w stanie plastycznym (nadającym się do wylewania) trwa 2-3h
- następnie zachodzi proces wiązania cementu
- po 8-12h masa zestala się i rozpoczyna się okres jej twardnienia (trwa wiele miesięcy)

66. METALURGIA MIEDZI

Wytapianie miedzi sposobem hutniczym

Polega na kolejnym otrzymywaniu produktów coraz bogatszych w miedź przy stopniowym usuwaniu siarki. Unika się w ten sposób na produkowaniu dużych ilości żużla i strat miedzi.

Operacje i procesy składowe:

- 1) prażenie rud siarczkowych;
- 2) wytapianie kamienia miedziowego;
- 3) otrzymywanie miedzi czarnej (surowej);
- 4) rafinowanie miedzi czarnej.

Ad 1. Prażenie rud siarczkowych

- w piecach mechanicznych lub fluidyzacyjnych lub prażenie do spieczenia;

Prażenie: przejście CuS_2 i części żelaza w FeS -> zapobieżenie przejściu miedzi do żużla

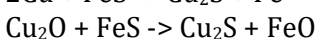
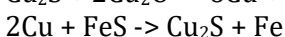
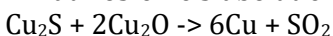
Z prażonki otrzymuje się produkt pośredni – kamień miedziowy.

Ad 2. Wytapianie kamienia miedziowego

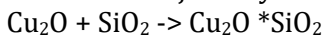
- piece szybowe w atmosferze redukującej, piece płomienne w atmosferze obojętnej;

Piece płomienne: przerabianie prażonych koncentratów flotacyjnych bez spiekania, duża zdolność produkcyjna; nagrzewany gazami, paliwem ciekłym, pyłem gazowym.

- Wsad: wypałki lub ruda, pyły zwrotne, topniki; nagrzewanie do temp. 1500°C i ulega stopieniu w atmosferze słabo utleniającej.



Jeśli we wsadzie jest zbyt mało FeS , miedź przechodzi do żużla:



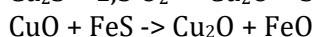
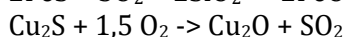
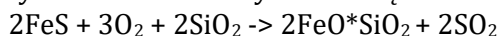
Piece szybowe: ciepło uzyskuje się w wyniku spalania koksu lub siarki ze wsadu;

- Wsad: składa się prawie w całości z materiałów w kawałkach; najwyższa temperatura 1500°C
- Produkty: kamień miedziowy, żużel, jeśli wsad zawiera Co i Ni – szpacza.

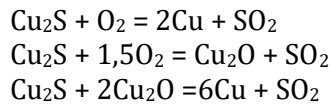
Piece zawieszinowe: stosuje się zamiast szybowych, ze względu na ochronę środowiska; poddaje się prażeniu koncentraty flotacyjne z dodatkiem topników w podgrzanym powietrzu, ew. wzbogaconym O_2 przy użyciu niewielkiej ilości paliwa.

Ad 3. Otrzymywanie miedzi czarnej (besemerowanie kamienia miedziowego)

- stopiony kamień miedziowy wlewa się do konwertora, przedmucha je prądem powietrza $p=0,1\text{Mpa}$



Dzięki nadmiarowi ciepła do konwertora można wprowadzać złom. Po całkowitym usunięciu FeS ze stopu przerywa się dmuchanie, usuwa utworzony żużel, kontynuuje utlenianie:

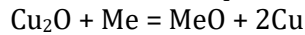


Produkt bessemeowania: miedź czarna zaw. 1-3% domieszek (Fe, S, Sb ...)

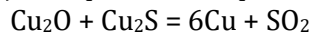
Ad. 4. Rafinacja miedzi czarnej

- rafinacja ma na celu zmniejszenie zawartości domieszek, zmieniających właściwości metalu na gorsze

Rafinacja ogniowa: utlenienie i przeprowadzenie do żuźla (Fe, Ni, Co, Pb, P), oparowanie domieszek (As, Sb, Zn) przez przedmuchiwanie powietrza przez stopioną miedź. Tlenek miedzi – przenośnik tlenu:



Powstaje SO_2 pod koniec procesu:



Rafinacja elektrolityczna: elektrolit stanowi CuSO_4 zakwaszony H_2SO_4 w którym zawieszają się płyty anodowe z miedzi rafinowanej hutniczej i blachy katodowe z czystej miedzi rafinowanej elektrolitycznie. Metale szlachetne i inne zanieczyszczenia opadają na dno jako szlam anodowy.

Hydrometalurgiczne metody wytwarzania miedzi

- przeróbka ubogich rud bez wzbogacania, odmiedziowanie wypazków pirytowych (zaw. <0,5% Cu)

- Prażenie chlorujące z dodatkiem soli kamiennej

$$2\text{Cu}_2\text{S} + 8\text{NaCl} + 4\text{FeSO}_4 + 5\text{O}_2 = 4\text{CuCl}_2 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$$
- Gazy odlotowe absorbują się w wodzie, mieszaniną kwasu siarkowego i HCl ługuje się prażonkę

$$\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$$

$$\text{CuCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$$

$$2\text{CuCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + 2\text{Cu}$$
- Miedź cementarną przerabia się dalej metodami ogniowymi.

Zastosowanie Cu:

- elektronika, budowa aparatury chemicznej;
- duże znaczenie stopów miedzi: z Sn – brązy, z Zn – mosiądze, z Al brązy aluminiowe, z Ni – nowe srebro, z Si – miedź krzemowa;
- stopy – wytwarzanie odlewów.

67. METALURGIA CYNKU I OŁOWIU

Metalurgia cynku

Cynk Zn jest metalem, barwy niebieskoszarej z silnym połyskiem metalicznym.

Najważniejsza ruda cynku jest blenda cynkowa (ZnS). Rzadziej występują inne rudy, jak galman, wilemit, wurcyt.

Wstępnym etapem przerobu rud cynkowych jest ich prażenie. Z prażonki, której głównym skałdnikiem jest ZnO, otrzymuje się Zn sposobem ogniowym po poprzez elektrolizę roztworów siarczanu cynkowego i destylacji par tego metalu, który wrze w niskiej temp.

Prażenie blendy cynkowej odbywa się w piecach mechanicznych, zawieszinowych i fluidyzacyjnych. Rudy galmanowe praży się w celu usunięcia CO_2 i wilgoci w piecach obrotowych.

Przerób prażonki (redukcja ZnO do cynku metalicznego i destylacja cynku):

- proces redukcji cynku: $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$, przebiega w temp. 1100 C
- pary Zn skrapla się i ciekły cynk odlewa się w bloki, proces przebiega w aparatach ogrzewanych przeponowo, a w rzeczywistości zachodzi reakcja:



- wg tradycyjnej(ok. 1800 r.) metody redukcje prowadzi się w piecach muflowych, ogrzewanych gazami z regeneracją ciepła. Naczynia reakcyjne to poziome muflę szamotowe. Do otwartego końca muflę przyłącza się odbieralniki z ceramiki, utrzymywane w temp 500C. Przez zwężone zakończenie uchodzące gazy przechodzą do żeliwnych przystawek, w których odbiera się częściowo utleniony pył cynkowy. Proces trwa ok. 24 h.

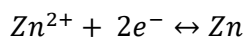
- nowoczesna metoda (1930 r.)posługuje się muflami o działaniu ciągłym systemu New- Jersey. Mufla zbudowana z cegieł karborundowych, ma przekrój wydłużonego prostokąta i wys. ok. 10 m. wsada muflę stanowią brykiety, sporządzone z prażonki z dodatkiem węgla i koksu, oraz smoły.

Mufla New-Jersey pracuje sposobem ciągłym. Ładunek przesuwa się z góry na dół w przeciwnym kierunku do par cynku. Na chłodniejszej części wsadu kondensują się domieszki par ołowiu, antymonu, arsenu i żelaza. Pary cynku kondensują się na ciecz w karborundowym skraplaczu. Z dołu okresowo odbiera się pozostałości podestylacyjne. Dzięki ciągłości procesu i dobremu przewodnictwu ścian muflę straty cynku nie przekraczają 5%.

Hydrometalurgiczna metoda wytwarzania Zn

Wstępną operacją przy przerobieniu rud cynkowych ta metoda stanowi prażenie. Operację tę prowadzi się w niskiej temp (700C) u celu uniknięcia tworzenia się ferrytów cynku. Prażonkę ługuje się dwustopniowo kwaśnym roztworem z elektrolizy (Zn i H₂SO₄).

Dla właściwego przeprowadzenia elektrolizy jest niezbędne bardzo dokładne oczyszczenie roztworu od domieszek. Normalny potencjał układu :



Elektrolizę prowadzi się stosując anody z ołowiu lub stopu ołowiu ze srebrem i katody aluminiowe. Cynk osadzony na katodach w mm warstwie zdejmuje się raz na dobe. Po przetopieniu otrzymuje się cynk elektrolityczny o zawartość 99,99% Zn.

Metalurgia ołowiu

Ołów jest metalem o szaroniebieskiej barwie i błyszczącym przełamie. W zetknięciu z powietrzem tworzy się na nim warstwę soli, tworzącą powłokę chroniącą przed dalszym utlenianiem.

Ołów wytwarza się hutniczą metodą prażenia i redukcji. Prażenie rud ołowianych prowadzi się dwustopniowo: jako prażenie wstępne w piecach mechanicznych, z następującym po tym prażeniem do spieczenia w aparatach Dwight-Lloyda. Prażenie ma na celu przeprowadzenie siarczku ołowianego w tlenek ołowiany, jednocześnie następuje odpedzenie arsenu i antymonu. Prażenie jest prowadzone w niskiej temperaturze (700C). Rozkład siarczku przebiega następująco

68. KOROZJA METALI

- proces, w którym metal ze stanu wolnego przechodzi w stan chemicznie związany na skutek chemicznego i elektrochemicznego oddziaływania środowiska.

CZYNNIKI:

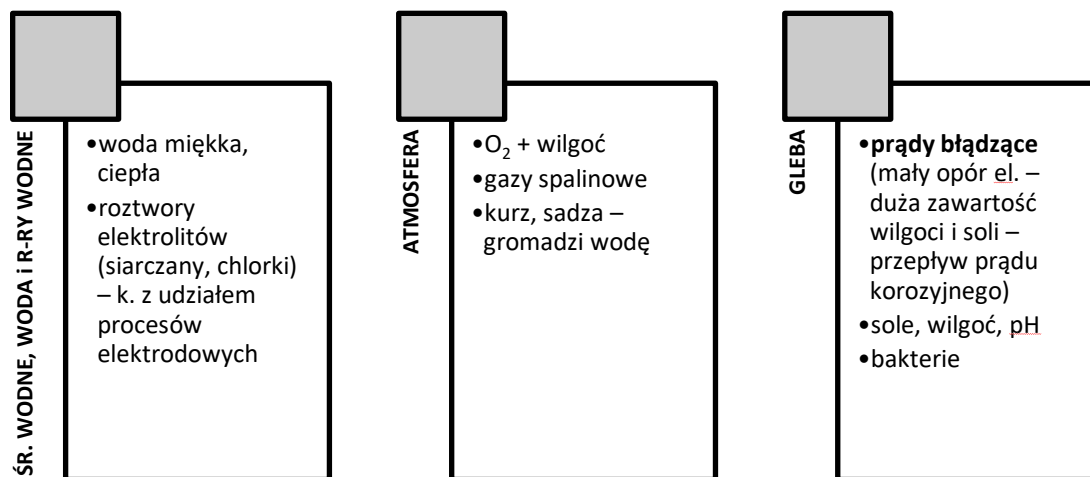
- temperatura;
- czas;
- warunki pracy metalu;
- właściwości metalu;
- otoczenie.

PODZIAŁ

W zależności od środowiska korozyjnego, w którym znajduje się dany metal lub stop:

- 1) korozyja atmosferyczna (spowodowana jest działaniem na metale wilgotnego powietrza i zawartych w nim zanieczyszczeń)
- 2) korozyja gazowa - w suchych, przeważnie gorących gazach
- 3) korozyja wodna np. w wodzie morskiej lub rzecznej

4) korozja ziemna np. w glebie (gleba jest wilgotna oraz posiada różne sole)



W zależności od mechanizmu procesów korozyjnych rozróżnia się:

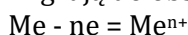
1) KOROZJĘ ELEKTROCHEMICZNĄ

zachodzącą w środowiskach elektrolitów, a więc w wodnych roztworach jakimi są woda słodka i morska, w wilgotnych gazach i wilgotnych glebach; zachodzą reakcje elektrochemiczne, przepływ prądu, tworzą się ogniwa galwaniczne: mikroogniwa, makroogniwa.

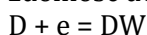
- pomiędzy obszarami anodowymi i katodowymi na powierzchni metalu powinna istnieć różnica potencjałów.
- zniszczenie zawsze następuje w obszarze anodowym.

Podczas pracy ogniwa korozyjnego w metalu przepływa prąd, a bieguny ogniwa ulegają polaryzacji. Polaryzacja elektrod hamuje procesy katodowy i anodowy, a więc powoduje zahamowanie procesu korozyjnego i jest zjawiskiem pożądanym. Jednak w procesach korozji elektrochemicznej działają **depolaryzatory** takie jak np. tlen lub jony wodorowe

Anoda: Metal oddając elektrony walencyjne przechodzi do roztworu w postaci jonów. Elektrony w metalu migrują do obszaru katodowego

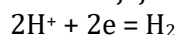


Katoda: Elektrony migrujące z obszaru anodowego łączą się z depolaryzатorem tj. jonem lub atomem mającym zdolność do przyłączenia elektronów



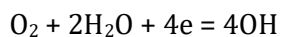
W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje katodowe:

- **depolaryzacja wodorowa** - polegająca na redukcji jonu wodorowego do wodoru gazowego wg reakcji:



Reakcja ta łatwo zachodzi w środowiskach kwaśnych, znacznie wolniej w środowiskach obojętnych i alkalicznych.

- **depolaryzacja tlenowa** - polegająca na reakcji tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w elektrolicie do jonu wodorotlenkowego wg reakcji:



W zależności od rozmiarów ogniwa korozyjne można podzielić na:

- Makroogniwa – powodujące zlokalizowane makroszkodzenie korozyjne; przykładem może być ogniwo na granicy zetknięcia się różnych metali lub stopów, różniących się potencjałem elektrodowym
- Mikroogniwa – powodujące korozję lokalną, w wyniku zetknięcia metalu z elektrolitem
Powierzchnia metalu nawet najbardziej czysta nie jest jednorodna w skali mikroskopowej.

2) **KOROZJĘ CHEMICZNĄ** zachodzącą głównie w gazach suchych i cieczach nie przewodzących, reakcja chemiczna bezpośrednio z substancją agresywną bez udziału wody (nieelektrolity, bezwodne substancje organiczne, gazy suche: tlen, siarka, chlor itp.), brak przepływu prądu, podwyższona temperatura.

Przykładem korozji chemicznej może być działanie tlenu na metale w podwyższonej temperaturze w rezultacie którego na powierzchni metalu powstaje warstwa tlenku. Utlenianie metalu do jego tlenków nie zawsze jest procesem szkodliwym. Jeżeli warstwa tlenku jest dostatecznie zwarta i mocno związana z powierzchnią metalu, chroni ona (pasywuje) metal przed dalszym utlenianiem.

PASYWNOŚĆ – stan materiału, gdy wykazuje on odporność chemiczną wobec otaczającego go środowiska, mimo że posiada potencjalną, termodynamiczną zdolność do reagowania z nim w danych warunkach, poprzez wytworzenie warstwy ochronnej produktów korozji.

Duże właściwości pasywujące posiada chrom.

Właściwości pasywujące metali wykorzystuje się przy produkcji stali nierdzewnych. W skład stali nierdzewnej wchodzi gł. chrom (ok. 11%). Na powierzchni stali nierdzewnych tworzą się warstewki ochronne (na skutek pasywacji). Charakteryzują się one: dobrą szczelnością, elektronowym mechanizmem przewodzenia prądu, odpornością chemiczną i hydrofobowością.

SPOSOBY OCHRONY PRZED KOROZJĄ

1) Na etapie projektowania

- zmiana składu, struktury, naprężeń;
- możliwie proste kształty – zapobieganie gromadzeniu się wody
- zapobieganie korozji galwanicznej – nie łączyć ze sobą w sposób bezpośredni 2 różnych metali o dużej różnicy potencjałów.

2) Modyfikacja środowiska korozyjnego:

- eliminacja tlenu z wody;
- zobojętnianie substancji kwaśnych;
- usuwanie wody – wymiennicze jonowe;
- osuszanie powietrza – podwyższenie temperatury w pomieszczeniu magazynującym;
- usunięcie zanieczyszczeń (filtracja);
- inhibitory korozji - w środowisku alkalicznym jako inhibitory korozji stosowane są sole cyny, arsenu, niklu i magnezu, zaś w środowisku kwaśnym: krochmal, klej lub białko.

3) Ochrona elektorchemiczna – stosowanie powłok metalowych

- a) **Katodowa (izolująca)** – połączeniu chronionej konstrukcji z metalem mniej szlachetnym, tworzącym anodę (protektor) ogniwa, natomiast katodą jest obiekt chroniony. Połączenie takiej anody z konstrukcją chronioną wykonuje się przez bezpośredni styk lub za pomocą przewodnika.
- b) **Anodowa (ekranująca)** – połączenie chronionej konstrukcji z metalem bardziej szlachetnym, tworzącym katodę, natomiast anodę stanowi metal chroniony. Tego typu rodzaj ochrony przed korozją stosuje się gdy metal chroniony tworzy na swojej powierzchni powłoki ochronne.

4) Ochrona przed korozją za pomocą powłok ochronnych

- powłoki nieorganiczne: emalie szkliste, powłoki tlenkowe, chromianowe, fosforanowe;
- powłoki organiczne: farby, lakiery, tworzywa sztuczne, smoła i smary

Pokrywanie metali: galwaniczne, ogniowe, metalizacja natryskowa.

69. NIEORGANICZNE ZWIĄZKI KRZEMU

Krzem – Si to pierwiastek nie występujący w stanie rodzimym a w postaci krzemianów, glinokrzemianów oraz wolnego tlenku krzemu IV (27% litosfery)

Istnieją 3 naturalne trwałe izotopy krzemu i 11 sztucznych promieniotwórczych.

Kryształy krzemu służą do produkcji tranzystorów, układów scalonych, laserów, diod świetlnych i ogniw słonecznych.

Krzem jest również stosowany jako:

- Odtleniacz do stopów miedzi
- Dodatek do stali stopowych
- Do wytwarzania soczewek do promieni podczerwonych

Krzemionka SiO₂ występuje w trzech odmianach polimorficznych:

1- Kwarc 2 – krystobalit 3 - trydymit

Inne formy to kryształy krzemionki w postaci opali, agatów czy ametystów.

Reakcji z SiO₂

- Z kwasem fluorowodorowym
 $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

- Z wodorotlenkiem sodu
 $\text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Z węglem
 $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$

Krzemionka jest podstawowym składnikiem glin, skał, piasku i gleb.

Stopiony dwutlenek krzemu po szybkim oziębieniu zastyga w sztywną bezpostaciową masę – w szkło kwarcowe.

Rodzaje szkieł krzemianowych : szkła sodowo – wapienne (okienne)

Szkło potasowo – ołowiowe to szkła optyczne i kryształowe, szkła jenajskie (trudnotopliwe) jak Pyrex czy Duran.

Kwasy krzemowe :

Kwas metakrzemowy $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$

Kwas ortokrzemowy $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$

Kwas metadwukrzemowy $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Inne związki nieorganiczne krzemu:

azotek krzemu Si_3N_4 związek o twardości diamentu i znacznej odporności chemicznej stosowany do konstrukcji ceramicznych silników samochodowych i turbin gazowych

$\text{SiO}_2 + 6 \text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$

WĘGLIK KRZEMU SiC

techniczny SiC KARBORUND –substancja bardzo twarda(9,5-9,7 w skali Mohra), należąca do beztlennokowych materiałów ceramicznych, stosowana do wyrobu materiałów ściernych.

$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$

Krzem tworzy z wodorem krzemowodory zwane silanami

Silany reagują gwałtownie z tlenem i wybuchowo z fluorowcami.

Monosilan $\rightarrow \text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{SiH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

W wyniku kondensacji pochodnych chlorowych silanów otrzymuje się siloksany. Z chlorosilanów i siloksanów otrzymuje się polimery krzemooorganiczne (polisiloksany) potocznie zwane silikonami.

$2 \text{H}_3\text{SiCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3 + 2\text{HCl}$

70. MATERIAŁY PASZOWE – FOSFORANY PASZOWE

Zapotrzebowanie na białko zwierzęce dla rozwijającej się populacji ludzkiej jest motorem intensyfikacji produkcji zwierzęcej. Intensyfikacja ta polega na lepszym wykorzystaniu pasz podawanych zwierzętom. Jedną z dróg lepszego wykorzystania pasz jest **stymulowanie procesów bakteryjnych w przewodzie pokarmowym zwierząt**. Osiągnąć to można podając zwierzętom specjalnie spreparowane materiały paszowe i dodatki paszowe.

Materiały paszowe – produkty pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego w stanie naturalnym, świeże lub konserwowane albo przetworzone, oraz inne substancje organiczne, a także substancje nieorganiczne zawierające lub niezawierające dodatki paszowe, przeznaczone do bezpośredniego żywienia zwierząt lub do sporządzania mieszanek paszowych.

Obejmują substancje, które nie są niezbędne dla życia i prawidłowego rozwoju zwierząt, ale wprowadzone do diety poprawiają jej smakowość, wspomagają procesy trawienia i wchłaniania składników pokarmowych oraz korzystnie wpływają na ogólny stan zdrowotny zwierząt.

Warunki które powinny spełniać materiały paszowe i dodatki paszowe

- Zwiększanie produkcji zwierząt
- Poprawa ich stanu zdrowia
- Brak negatywnego wpływu na środowisko
- Jakość i bezpieczeństwo produktów zwierzęcych dla konsumentów

Przyczyny stosowania materiałów paszowych

- Zwiększenie produkcji zwierząt
- Zwiększenie odporności immunologicznej zwierząt
- Zmniejszanie ilości wydalanego przez zwierzęta amoniaku i metanu
- Działania synergistyczne

Materiały paszowe pochodzenia zwierzęcego

- Mięso i produkty pochodzenia zwierzęcego
- Mleko i produkty mleczne
- Jaja i produkty z jaj
- Mięczaki i skorupiaki
- Owady
- Ryby i produkty rybne

Materiały paszowe pochodzenia roślinnego

- Zboża
- Warzywa
- Roślinne ekstrakty białkowe
- Drożdże
- Cukry
- Owoce
- Orzechy
- Nasiona
- Glony

Materiały pochodzenia mineralnego, mieszanego (oleje i tłuszcze, produkty piekarnicze)

Fosforany paszowe – produkcja na świecie i w Polsce

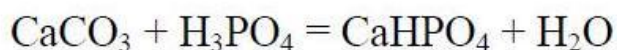
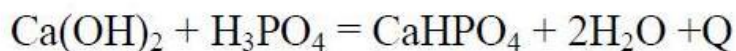
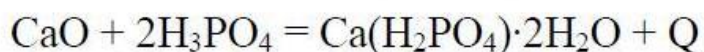
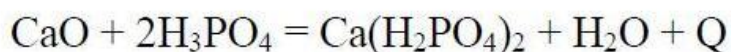
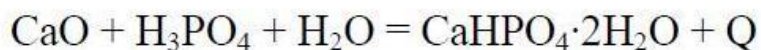
- fosforan jednowapniowy MCP
- fosforan dwuwapniowy DCP
- fosforan trójwapniowy TCP
- surowy fosforyt odfluorowany DFP
- fosforan trójwapniowy z dodatkiem sodu DFP, CaNaP

Kryteria przydatności fosforanów paszowych

- Przyswajalność fosforu
- Możliwie mała zawartość fluoru, arsenu i metali ciężkich
- Zawartość F 0.2%
- Zawartość As 0.001%
- Zawartość metali ciężkich – w sumie 1-100 ppm

Metoda otrzymywania MCP

Chemizm procesu produkcji fosforanów MCP jest następujący



Fosforan dwuwapniowy dwuwodny łatwo hydrolizuje do fosforanu jednowapniowego i trójwapniowego:



W obecności wody hydrolizuje do fosforanu dwuwapniowego i kwasu fosforowego



71. ODPADY - KLASYFIKACJA, ZASADY POSTĘPOWANIA Z ODPADAMI

Odpady to wszystkie podmioty oraz substancje stałe, również te niebędące ściekami substancje ciekłe, powstałe w wyniku działalności przemysłowej, gospodarczej lub bytowania człowieka i nieprzydatne w miejscu lub czasie, w którym powstały.

Klasyfikacja wg

- Źródła pochodzenia
- Kryterium surowcowe
- Stan skupienia
- Skład chemiczny
- Toksyczność
- Stopień zagrożenia dla środowiska
- Stopień przydatności (branżowej) do dalszego wykorzystania

Klasyfikację odpadów w zależności od źródła ich powstawania

1 – Odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu, fizycznej i chemicznej przeróbce rud oraz innych kopalin

2 – Odpady z rolnictwa, sadownictwa, upraw hydroponicznych, rybołówstwa, leśnictwa, łowiectwa oraz przetwórstwa żywności

3 – odpady z przetwórstwa drewna oraz z produkcji płyt i mebli, masy celulozowej, papieru i tektury

4 – odpady z przemysłu skórzanego, futrzarskiego i tekstylnego

5 – odpady z przeróbki ropy naftowej, oczyszczania gazu ziemnego oraz pirolitycznej przeróbki węgla

6 – odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii nieorganicznej

7 – odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii organicznej

8 – odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania powłok ochronnych (farb, lakierów, emalii ceramicznych) kitu, klejów, szczeliw i farb drukarskich

9 – odpady z przemysłu fotograficznego i usług fotograficznych

10 – odpady z procesów termicznych – odpady z hutnictwa

11 – odpady z chemicznej obróbki i powlekania powierzchni metali oraz innych materiałów i z procesów hydrometalurgii metali nieżelaznych

- 12 – odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych
- 13 – oleje odpadowe i odpady ciekłych paliw (z wyłączeniem olejów jadalnych)
- 14 – odpady z rozpuszczalników organicznych i chłodziw
- 15 – odpady opakowaniowe; sorbenty, tkaniny do wycierania, materiały filtracyjne i ubrania ochronne nieujęte w innych grupach
- 16 – odpady nieujęte w innych grupach
- 17 – odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej (włączając glebę i ziemię z terenów zanieczyszczonych)
- 18 – odpady medyczne i weterynaryjne
- 19 – odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych
- 20 – odpady komunalne łącznie z frakcjami gromadzonymi selektywnie

Klasyfikacja odpadów niebezpiecznych

- Kwasy
- Wodorotlenki
- Sole i roztwory zawierające cyjanki, metale ciężkie
- Odpady zawierające niebezpieczne siarczki
- Odpady azbestowe z elektrolizy
- Węgiel aktywny z produkcji chloru lub zużyty węgiel aktywny
- Osady siarczanu baru zawierające rtęć
- Odpady zawierające niebezpieczne silikony
- Nieorganiczne środki ochrony roślin

Zasady prawne

Kto podejmuje działania powodujące lub mogące powodować powstawanie odpadów, musi takie działania planować, projektować i prowadzić, tak aby:

- Zapobiegać powstawaniu odpadów lub ograniczać ilość odpadów i ich negatywne oddziaływanie na środowisko przy wytwarzaniu produktów, podczas i po zakończeniu ich użytkowania
- Zapewniać zgodny z zasadami ochrony środowiska odzysk lub unieszkodliwienie, jeżeli nie udało się zapobiec powstawaniu odpadów

Wstępna przeróbka odpadów

- przygotowanie
- separacja
- obróbka termiczna
- składowanie

Recykling – polega na wtórnym przetwarzaniu substancji lub materiałów zawartych w procesie produkcyjnym w celu uzyskania substancji lub materiału o przeznaczeniu pierwotnym lub o innym przeznaczeniu.

Istnieją dwie główne technologie recyklingu puszek stalowych

- Spalanie - metal odzyskiwany jest w sposób magnetyczny z popiołów i kierowany do ponownego przetopienia w hutach
- Magnetyczna segregacja odpadów, następnie odcynowanie

Recykling szkła

- Szklaną stłuczkę opakowaniową można wykorzystać przemysłowo w krajowych hutach szkła do produkcji wszelakich wyrobów

Recykling odpadów z drewna

- Po rozdrobnieniu drewna na wióry można je wykorzystać do produkcji płyt wiórowych lub poddać kompostowaniu

Odpady technologiczne nie są jednorodne (laminaty z udziałem papieru, tworzyw sztucznych i aluminium) i brak jest możliwości przetwórczych na miejscu.

Składowanie i magazynowanie odpadów

Zarówno składowanie odpadów, jak i ich magazynowanie nie są pożądane z punktu widzenia ochrony środowiska. Ustawodawca musiał jednak rozstrzygnąć, co należy uczynić z odpadami, których nie da się poddać odzyskowi albo odzysk ma charakter jedynie częściowy.

Składowiska odpadów:

- niebezpiecznych
- obojętnych
- innych niż niebezpieczne i obojętne

Przez magazynowanie odpadów rozumie się czasowe przetrzymywanie lub gromadzenie odpadów przed ich transportem, odzyskiem lub unieszkodliwianiem.

Zagrożenia spowodowane składowaniem odpadów

- Skazania
- Emisje gazu wysypiskowego do atmosfery
- Pożary endogeniczne
- Hałas powodowany pracą sprzętu
- Obniżenie walorów użytkowych terenu
- Rozwój insektów, gryzoni i żerującego ptactwa

Spalanie odpadów

Dla efektywnego dopalania potrzebna jest odpowiednia temperatura oraz wystarczająca ilość tlenu.

Dodatkowym warunkiem jest zapewnienie odpowiedniego czasu kontaktu składników

Instalacja spalania odpadów musi być wyposażona w

- Komorę spalania wraz z komorą dopalającą
- Układ odpylania spalin
- Układ oczyszczania spalin z SO₂, HCl, HF
- Układ oczyszczania spalin z węglowodorów
- Układ oczyszczania spalin z tlenków azotu
- Układ podgrzewania spalin przed kominem

Zgazowanie odpadów

Zgazowanie to termin dotyczący zabiegów technologicznych, które mają na celu zmianę ciała stałego na gaz.

Może być prowadzony jako wstępny etap przed procesem spalania lub jako proces wytwarzający substraty do dalszej produkcji chemicznej.

W przypadku spalania można realizować proces dla odpadów niesegregowanych to w procesie zgazowania jest to niespotykane.

Piroliza odpadów

Piroliza jest termiczną dekompozycją materiału organicznego w warunkach ograniczonego dostępu tlenu. Jest ona zawsze pierwszym etapem podczas spalania lub zgazowania substancji, gdzie w dalszej kolejności następuje częściowe lub pełne utlenienie produktów wstępnego rozkładu

72. ENERGIA ODNAWIALNA

Środowisko, w którym żyjemy, jest niszczone głównie przez przemysł oparty na energetyce konwencjonalnej wykorzystującej paliwa naturalne: węgiel, ropę naftową i gaz ziemny. Sposobem na zahamowanie dalszej jego degradacji jest nie tylko modernizacja energetyki konwencjonalnej, lecz przede wszystkim stopniowe eliminowanie paliw naturalnych i wykorzystanie nowych, niekonwencjonalnych i odnawialnych źródeł energii: wody, wiatru, biomasy, promieniowania słonecznego, ciepła wnętrza Ziemi.

Odnawialne źródła energii są liczne, szeroko rozpowszechnione, dostępne lokalnie i nie

zanieczyszczają środowiska. Ich pośrednim lub bezpośrednim źródłem jest słońce. Zaliczamy do nich światło, ciepło i wiatr. Mogą być wykorzystywane do bezpośredniej produkcji ciepła, niewymagającej żadnego procesu konwersji, albo przekształcane w energię elektryczną.

Technologie energii odnawialnej, które bezpośrednio wykorzystują energię słoneczną, to:

- Panele słoneczne, które pochłaniają ciepło słoneczne i ogrzewają wodę; oraz
- Ogniwa fotowoltaiczne, wykorzystujące światło słoneczne do wytworzenia energii elektrycznej.

Odnawialne technologie energetyczne, które pośrednio wykorzystują energię słoneczną, obejmują:

- Turbiny wiatrowe, które przekształcają energię ruchu powietrza na energię elektryczną.

Wiatr to ruch powietrza powstający w wyniku różnic temperatury, na przykład między lądem a morzem;

- Biomasę otrzymywaną z upraw energetycznych, które wymagają światła słonecznego do wzrostu; są one spalane w celu produkcji ciepła;
- Pompy ciepłne, które kondensują niskowartościowe ciepło zawarte w powietrzu, ziemi lub wodzie latem, by dostarczyć ciepła na ogrzewanie domu zimą.

Ogniwa fotowoltaiczne:

zamieniają energię promieniowania słonecznego w energię elektryczną, a proces zamiany nosi nazwę konwersji fotowoltaicznej.

Ogniwa fotowoltaiczne najczęściej wykonuje się z krzemu – drugiego po tlenie najbardziej rozpowszechnionego pierwiastka na Ziemi, który występuje m. in. w piasku. Do produkcji fotoogniw stosowany jest krzem monokrystaliczny lub polikrystaliczny. Ogniwa fotowoltaiczne łączone są po kilkadziesiąt w moduły fotowoltaiczne, co pozwala uzyskać niezbędną moc i odpowiednie napięcie.

Ogniwa fotowoltaiczne są obecnie powszechnie stosowane:

- w zegarkach, kalkulatorach, odbiornikach radiowych,
- do zasilania radiowo-telekomunikacyjnych stacji przekaźnikowych, w telefonii komórkowej,
- do zasilania znaków drogowych,
- do zasilania satelitów,
- do zasilania urządzeń ochrony pastwisk i lasów,
- w autonomicznych systemach zasilających na przyczepach kempingowych,
- do zasilania odosobnionych stacji meteorologicznych.

Biomasa:

Różne rodzaje biomasy mają różne właściwości.

Na cele energetyczne wykorzystuje się:

- drewno i odpady z przerobu drewna,
- rośliny pochodzące z upraw energetycznych, produkty rolnicze oraz odpady organiczne z rolnictwa,
- niektóre odpady komunalne i przemysłowe.

Im suchsza, im bardziej zagęszczona jest biomasa, tym większą ma wartość jako paliwo. Bardzo wartościowym paliwem jest na przykład produkowany z rozdrobnionych odpadów drzewnych brykiet.

Zalety:

- ✓ Paliwo to jest nieszkodliwe dla środowiska (zerowy bilans emisji CO₂, niższa niż w przypadku paliw kopalnych emisja dwutlenku siarki (SO₂), tlenków azotu (NO_x) i tlenku węgla (CO).
- ✓ Ogrzewanie biomasą staje się opłacalne - ceny biomasy są konkurencyjne na rynku paliw;
- ✓ Wykorzystanie biomasy pozwala zagospodarować nieużytki i spożytkować odpady.

Wady:

- stosunkowo małą gęstość surowca, utrudniającą jego transport, magazynowanie i dozowanie,
- szeroki przedział wilgotności biomasy, utrudniający jej przygotowanie do wykorzystania w celach energetycznych,
- mniejszą niż w przypadku paliw kopalnych wartość energetyczną surowca (do produkcji takiej ilości energii, jaką uzyskuje się z tony dobrej jakości węgla kamiennego potrzeba około 2 ton drewna bądź słomy)
- fakt, że niektóre odpady są dostępne tylko sezonowo.

Energetyka jądrowa:

Energetyka jądrowa zakłada pozyskiwanie energii z rozpadu jąder atomowych na skale przemysłową do produkcji energii elektrycznej. Ta gałąź energetyki zaczęła się rozwijać w połowie XX wieku, wraz z powstaniem pierwszych elektrowni atomowych. Dzisiaj energetyka jądrowa stanowi trzecią „siłę” energetyczną świata – po energii uzyskiwanej z węgla oraz wody. Energetyka jądrowa w 16% pokrywa zapotrzebowanie ludzkości na energię, a w przyszłości z pewnością procent ten będzie się zwiększał. Tak jak wszystko energetyka jądrowa ma swoje wady i zalety, jednak fakt, że paliwa kopalne są na wyczerpaniu może sprawić, że wkrótce będzie to główne źródło energii dla ludzkości, chyba, że ktoś wynajdzie coś jeszcze lepszego.

Energetyka jądrowa (zalety i wady):

Jak pokazują statystyki największe gospodarcze potęgi świata znaczą część energii pozyskują z elektrowni atomowych.

Zalety:

- Główną zaletą elektrowni atomowych jest przyjazność dla środowiska.
- Nie ma tutaj emisji gazów ani pyłów, które zagrałyby środowisku (co jest w energetyce ewenementem, który łatwo zauważyć przyglądając się emisji dwutlenku węgla z elektrowni węglowych);
- Elektrownie jądrowe to także inwestycja w przyszłość – zasoby paliw jądrowych starczą jeszcze na tysiące lat.

Wady:

- Największą z nich jest oczywiście bezpieczeństwo (Rok 1986 i awaria reaktora w Czarnobylu);
- Problem z wydobyciem i eksploatacją pierwiastków promieniotwórczych;
- Problem składowania radioaktywnych opadów;
- wysokie koszty budowy i eksploatacji tych elektrowni;

73. CZYSTSZE TECHNOLOGIE

Czystsze Technologie obejmują:

Wszelkie realizowane zakładowe procesy i procedury ochrony środowiska mające na celu redukcję zanieczyszczeń u źródła. Działania te mają dwa zasadnicze cele:

- Odzyskanie / ponowne wykorzystanie użytecznych produktów ubocznych;

- Unikanie zbędnego oczyszczania.



Unieszkodliwianie na wylocie obejmuje

Oczyszczanie odpadów i zanieczyszczeń po zakończeniu procesu produkcyjnego. Systemy oczyszczania na wylocie mogą obejmować oczyszczanie nośników takich jak woda, powietrze czy grunt np. poprzez zastosowanie filtrów lub poprzez inne działania.



Celem Najlepszych Dostępnych Technik jest :

Połączenie troski o środowisko z opłacalnością ekonomiczną

najlepsze = „(...) najskuteczniejsze w zapewnianiu wysokiego poziomu kompleksowej ochrony środowiska.”
dostępne = „techniki (...) opracowane na skalę umożliwiającą ich wdrożenie w danej branży przemysłowej w sposób opłacalny technicznie i ekonomicznie, z uwzględnieniem kosztów i korzyści (...)”
techniki = “ (...) zarówno wykorzystane technologie jak i sposób, w jaki jest zaprojektowane, zbudowane, utrzymywane, wykorzystywane i utylizowane.”

Dyrektywa IPPC, Art. 2

Lista czynników, które muszą zostać uwzględnione przy określaniu Najlepszych Dostępnych Technik zawiera Załącznik IV Dyrektywy o zapobieganiu i ograniczaniu zanieczyszczeń - IPPC.

74. ODPYLANIE GAZÓW PRZEMYSŁOWYCH

Odpylanie gazów przemysłowych

- ❖ metodami mechanicznymi – sedymentacja pod działaniem siły ciężkości lub siły odśrodkowej
- ❖ metodami mokrymi – polegającymi na intensywnym przemywaniu wodą zanieczyszczony gaz

- ❖ filtrowanie gazu przez filtry wypełnione drobnym materiałem ziarnistym, ciała porowate (porolity) lub tkaniny (filtry workowe)
- ❖ Metody elektrostatyczne – polegające na dodatkowej jonizacji gazu i wykorzystujące ruchy cząstek w niejednorodnym polu elektrycznym
- ❖ metodami sonicznymi – koagulacja aerosoli pod wpływem fal dźwiękowych i ultradźwiękowych

Filtry do gazów

- grubsze zawiesiny zatrzymuje się w prostych filtrach trocinowych
- do bardzo dokładnego oczyszczenia gazów o małej ilości zawiesin używa się filtrów wypełnionych pierścieniami Raschiga zwilżonymi olejem, filtrów z porowatych spieków ceramicznych albo metalowych, lub filtrów workowych

Elektrofiltry

- bardzo dokładne wydzielanie zawiesin z gazów osiąga się przy użyciu metody elektrostatycznej w elektrofiltrach
- w tych urządzeniach powstają jony i tworzą one z cząstkami pyłu obdarzone ładunkiem zespoły, które w polu elektrycznym wędrują do uziemionych elektrod i w ten sposób ulegają zatrzymaniu
- podstawowe elementy elektrofiltrów
 - elektrody emisyjne
 - elektrody zbiorcze
- instalacja elektrofiltru składa się z komory i urządzeń elektrycznych (transformatora i prostownika)

75. CHEMICZNE METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Do najczęściej stosowanych procesów chemicznego oczyszczania ścieków należy zaliczyć metody strąceniowe, neutralizację oraz utlenianie i redukcję chemiczną. W przypadku, gdy w ściekach znajdują się związki toksyczne lub przeważają nierozkładalne domieszki biologiczne, metody chemiczne (łącznie zwykle z mechanicznymi) są podstawowym sposobem ich oczyszczania.

Metody strąceniowe mają ogromne znaczenie w procesach oczyszczania ścieków. Ogólnie metody te można podzielić na

chemiczne i biologiczne. W przypadku chemicznych metod strąceniowych do ścieków dozuje się reagenty chemiczne w celu przekształcenia mikrozawiesin, koloidów lub domieszek rozpuszczonych w makrozawiesiny, które następnie usuwa się metodami mechanicznymi. Do najważniejszych chemicznych metod strąceniowych stosowanych w oczyszczaniu ścieków należy zaliczyć:

-koagulację ścieków i osadów ściekowych,

-chemiczne strącanie związków fosforu,

Koagulacja to wytrącanie koloidów w postaci zawiesin kłaczkowatych pod wpływem czynników fizycznych lub chemicznych. Do czynników fizycznych zalicza się energię cieplną (podgrzewanie lub wymrażanie), energię fal mechanicznych (ultradźwięki, wibracje) oraz energię promieniowania β , γ i UV. Metody chemiczne polegają na dodaniu do ścieków soli mineralnych zwiększających stężenie jonów dwu- i trójwartościowych, z których najczęściej powstają cząstki koloidalne o znaku przeciwnym do soli obecnych w ściekach. Substancje dodawane do ścieków w celu wywołania procesu koagulacji noszą nazwę koagulantów. Proces koagulacji chemicznej przebiega w dwóch fazach: destabilizacji układów koloidalnych i flokulacji.

Destabilizacja układów koloidalnych zachodzi bezpośrednio po dodaniu roztworu koagulantu do ścieków. W fazie tej można rozróżnić dwa etapy. W pierwszym etapie pod wpływem wielu następujących kolejno reakcji chemicznych (głównie hydrolizy) i zjawisk fizykochemicznych (adsorpcji jonów) tworzą się koloidalne

kompleksy wodorotlenków, z udziałem kationów koagulantu, lub następuje dysocjacja koagulantu w ściekach. Drugi etap to właściwa destabilizacja zoli zawartych w ściekach polegająca na zmianie ich potencjału elektrokinetycznego do wartości mieszczących się w przedziale od -30 mV do +30 mV. Cząstki o takim potencjale łatwo łączą się ze sobą, gdyż zmniejszają się siły odpychania elektrostatycznego. Destabilizacja może odbywać się przez łączenie się koloidów o odmiennym znaku (występujących w ściekach i sztucznie powstałych z koagulantu) lub przez wnikanie do warstwy dyfuzyjnej koloidów jonów pochodzących z dysocjacji koagulantu.

Flokulacja jest drugą fazą procesu koagulacji. Zrównoważenie ładunku powierzchniowego cząstek koloidalnych powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa łączenia się poszczególnych cząstek ze sobą. Zjawisko łączenia się cząstek koloidalnych nazywa się flokulacją.

Strącanie chemiczne związków fosforu:

Fosfor w ściekach występuje w postaci ortofosforanów, polifosforanów i fosforu organicznego zawartego głównie w ortofosforanach zawieszonych. Ortofosforany w zależności od odczynu mają formę jonów H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} lub PO_4^{3-} . Proces strącania związków fosforu można prowadzić z użyciem soli glinu, żelaza lub wodorotlenku wapnia. Przy dodawaniu do ścieków koagulantów mineralnych zawierających jony żelaza i glinu, równoległe z procesem koagulacji, wytrącają się nierozpuszczalne ortofosforany żelaza i glinu.

Przy oczyszczaniu ścieków bytowo - gospodarczych stosuje się:

-strącanie wstępne,

-symultaniczne,

-końcowe lub mieszane.

Strącanie wstępne (bezpośrednie) stosowane jest głównie w oczyszczalniach mechanicznych. Prowadzi ono do usunięcia ze ścieków związków organicznych zawartych w zawieszonych i organicznych związków fosforu. Sprawność usuwania ze ścieków związków azotowych tą metodą jest natomiast niewielka.

Strącanie symultaniczne jest stosowane w oczyszczalniach z osadem czynnym i polega na dodawaniu koagulantu przed komorami osadu czynnego. Przy strącaniu symultanicznym można osiągnąć zmniejszenie stężenia fosforu do 95%, a więc lepsze wyniki niż przy strącaniu wstępnym.

Strącanie końcowe wymaga wprowadzenia po osadnikach wtórnych komór szybkiego mieszania, komór flokulacji i osadników końcowych lub filtrów piaskowych. Ze względu na duże koszty inwestycyjne sposób ten do tej pory nie jest powszechnie stosowany i ogranicza się do oczyszczalni, z których odpływ musi charakteryzować się bardzo małymi stężeniami fosforu ogólnego.

Neutralizacja jest to proces doprowadzania odczynu ścieków z silnie kwaśnego lub silnie zasadowego do bliskiego obojętnemu. W celu zneutralizowania ścieków kwaśnych najczęściej stosuje się wapno, rzadziej ług sodowy, marmur, dolomit, węglan sodu. Ilość reagentów chemicznych ustala się na podstawie obliczeń stechiometrycznych. Przy dużych ładunkach kwasów proces najczęściej prowadzi się w reaktorach porcjowych. W przypadku małych ilości ścieków kwaśnych neutralizacja odbywa się na drodze filtracji przez złoża węglanu wapnia, dolomitu lub prażonego dolomitu. Metody te nie stosuje się, jeżeli kwasowość ścieków jest wywołana kwasem siarkowym, gdyż tworzący się na powierzchni złoża gips dezaktywuje masę neutralizującą. Ścieki alkaliczne neutralizuje się najczęściej za pomocą kwasu solnego lub siarkowego, względnie metodą rekarbonizacji polegającą na wiązaniu wolnych jonów hydroksyl tlenowych dwutlenkiem węgla, co powoduje wzrost zawartości węglanów w ściekach. Do procesu rekarbonizacji używa się najczęściej gazów spalinowych z lokalnych kotłowni przemysłowych. W przypadku prowadzonej neutralizacji ścieków alkalicznych w znacznym stopniu ogranicza się emisję zanieczyszczeń gazowych do atmosfery, gdyż oprócz dwutlenku węgla wiązane są także tlenki azotu i siarki.

ULENIANIE I REDUKCJA

Do niedawna najważniejszym reagentem chemicznym o właściwościach utleniających stosowanym w procesach oczyszczania ścieków był chlor i jego pochodne podchloryn sodu i wapno chlorowe. Dawkę chloru dla danego typu ścieków ustala się doświadczalnie. Chlor reaguje ze związkami organicznymi i zredukowanymi związkami nieorganicznymi. Z azotem amonowym tworzy chloraminy wykazujące, podobnie jak chlor wolny i jon podchloraowy, właściwości utleniające. Chlorowanie jest stosowane do ścieków niezawierających podwyższonych ilości azotu amonowego, głównie ścieków przemysłowych, a także do dezynfekcji ścieków szpitalnych oraz przy użyciu wapna chlorowego do dezynfekcji kratek.

W ostatnich latach upowszechniają się metody oczyszczania ścieków zwane pogłębionym **chemicznym utlenianiem AOP**.

Metody AOP są stosowane głównie do utleniania związków organicznych o bardzo długim czasie biologicznego rozkładu w warunkach naturalnych, które kumulują się w organizmach żywych lub mają właściwości toksyczne, mutagenne lub kancerogenne. Do związków tych zalicza się między innymi pestycydy, chloropochodne organiczne, dioksyny, mykotoksyny, barwniki przemysłowe, aminy organiczne, fenole. Metody AOP polegają na procesach, podczas których powstaje

najsilniejszy znany czynnik utleniający – rodnik hydroksytlenowy OH.

76. BIOLOGICZNE METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Metody biologiczne można podzielić na:

-naturalne: prowadzone w warunkach wytwarzanych przez samą przyrodę lub nieznacznie korygowanych celową działalnością człowieka;

-sztuczne: w urządzeniach zaprojektowanych i wybudowanych specjalnie do tego celu.

Wykorzystanie procesów biochemicznych i częściowo fizycznych do oczyszczania ścieków pozwala uzyskać dalsze obniżenie ładunku substancji organicznych. Stosuje się je zwykle jako kolejny stopień oczyszczania w przypadku, gdy metody zastosowane wcześniej nie zapewniają odpowiedniej klasy czystości wody zrzucanej do odbiorników. Oczyszczanie biologiczne przebiega zarówno w warunkach tlenowych, niedotlenionych jak i beztlenowych i polega na utlenianiu oraz mineralizacji związków organicznych zawartych w ściekach przy udziale mikro i makroorganizmów. Mikroorganizmy te zużywają związki zawarte w ściekach jako pokarm i podstawę przemiany materii. Zasada oczyszczania jest taka sama, jak w przypadku naturalnego samooczyszczania się zbiorników wodnych. Różnica polega na stworzeniu optymalnych warunków przebiegu procesu (obecność tlenu, pożywki, mieszanie mechaniczne, temperatura, pH itp.), które zwiększają szybkość i skuteczność procesu. Metody biologiczne dzieli się na naturalne i sztuczne. Do naturalnych zlicza się metodę pól irygacyjnych i pól filtracyjnych. Do sztucznych zalicza się metodę złoża spłukiwanego i osadu czynnego.

We wszystkich metodach biologicznego oczyszczania ścieków zachodzą następujące procesy:

- rozkład substancji organicznych do CO₂, NH₃, H₂O;

- nityfikacja, czyli utlenienie NH₃ za pomocą bakterii *Nitrosomonas* do azotynów, a następnie za pomocą bakterii *Nitrobacter* do azotanów,

- denityfikacja, czyli przemiana azotanów do postaci azotu gazowego - N₂

Oczyszczanie ścieków za pomocą osadu czynnego polega na wytworzeniu w objętości ścieków kłaczek o wymiarze 50 - 100 μm o bardzo silnie rozwiniętej powierzchni. Kłaczki zbudowane są z mineralnego jądra koloru brązowego lub beżowego, a na powierzchni w śluzowej otoczce zawierają liczne bakterie z grupy heterotrofów. Zanieczyszczenia organiczne są absorbowane na powierzchni kłaczek i mineralizowane na skutek procesów metabolizmu zachodzących w mikroorganizmach. Aby zapewnić prawidłowy przebieg procesu kłaczki powinny być równomiernie unoszone w masie ścieków przepływającej przez komorę napowietrzania. Metoda osadu czynnego wymaga doprowadzenia tlenu jako substratu bioutleniania zanieczyszczeń organicznych. Po zakończeniu procesu napowietrzania ścieki kierowane są do osadnika wtórnego, gdzie następuje oddzielenie osadu czynnego od cieczy. Nadmiarowy osad poddawany jest

odwodnieniu i suszeniu, ciecz zrzuca do odbiorników jakimi mogą być np. stawy rybne, a następnie odprowadzana do cieków naturalnych.

Sztuczne złoża biologiczne składa się z rusztu, na którym ułożona została warstwa kruszywa, koksu, żuźla, tufów wulkanicznych, kamienia, gruzu ceglanego itp. Istotne jest równomierne rozrzucenie cieczy na całą powierzchnię złoża. Procesy zachodzące na powierzchni wypełnienia złoża są podobne do procesów na powierzchni gleby pól irygacyjnych. Tworzy się błona biologiczna, w skład której wchodzi mikroorganizmy roślinne i zwierzęce. Ich działanie polega na utlenieniu i mineralizacji substancji zawartych w ściekach.

Złóża splukiwane (wysokoobciążone). Są to złoża o podobnej budowie. Grubość warstwy wypełnienia wynosi 2-4 m. Ze względu na większe objętościowe obciążenie złoża mineralizacja zanieczyszczeń nie zachodzi na nich całkowicie. Powstają na nich duże ilości kłaczkowatej błony biologicznej, która jest częściowo unoszona przez odpływające ścieki. Nadają się do oczyszczania ścieków o niewielkim stężeniu.

Biomembranowe oczyszczanie ścieków jest to jedna z metod oczyszczania, polegająca na zablokowaniu modułów ultrafiltracyjnych z reaktorem biologicznym osadu czynnego. Mieszanina ścieków z osadem czynnym ulega w tym procesie zatężeniu, gdyż na zewnątrz odprowadzany jest permeat pozbawiony całkowicie zawieszin, a retentat zawracany jest w całości bądź w części do bioreaktora. W powiązaniu z technikami odwróconej osmozy ze ścieków daje się usuwać również sole mineralne.

Roślinne oczyszczalnie ścieków W ostatnich latach jako alternatywa dla małych "technicznych" oczyszczalni ścieków, szczególnie dla jednego lub grupy budynków, pojawiły się oczyszczalnie ścieków z udziałem roślin. Technologia oczyszczalni ścieków przy użyciu roślin jest stosunkowo młoda.

Aktualnie w Polsce w oczyszczalniach mechanicznych oczyszczane jest 30% ogółu ścieków, w oczyszczalniach biologicznych 37% ścieków, w oczyszczalniach chemicznych 6% i aż 27% ścieków wytwarzanych na terenie Polski nie jest w ogóle oczyszczane.

77. ROZDZIELANIE (EKSTRAKCYJA NADKRYTYCZNA, MEMBRANY, ODWRÓCONA OSMOZA, DIALIZA, BIOSORPCJA)

Ekstrakcja nadkrytyczna po angielsku (supercritical fluid extraction - SFE) to technika ekstrakcyjna, w której ekstrahentem jest substancja (rozpuszczalnik lub gaz) znajdująca się w stanie nadkrytycznym, a więc w warunkach ciśnienia i temperatury wyższych od jej parametrów krytycznych.

Rozpuszczalnik lub gaz w stanie nadkrytycznym, zwany inaczej płynem nadkrytycznym cechuje gęstość i zdolność rozpuszczania, które są charakterystyczne dla rozpuszczalników ciekłych, natomiast szybkość dyfuzji, ściśliwość, lepkość i zdolność penetracji są takie jak w gazach.

Połączenie właściwości rozpuszczalników ciekłych i gazowych stanowi główną zaletę procesu ekstrakcji nadkrytycznej i jest bardziej konkurencyjna w stosunku do tradycyjnych metod ekstrakcyjnych.

Ekstrakcja nadkrytyczna znajduje wiele zastosowań, w szczególności w przemyśle spożywczym, do ekstrakcji chmielu, dekofeinizacji kawy i herbaty, ekstrakcji naturalnych barwników (B-karoten), aromatów (np. owoców cytrusowych czy wanilii), przypraw (imbir), dezodoryzacji tłuszczów i obniżaniu zawartości alkoholu czy nikotyny.

Wydajność procesu SFE zależy od parametrów procesów jak i doboru płynu nadkrytycznego. Najczęściej używanym jest dwutlenek węgla, ze względu na niską temperaturę krytyczną (31°C) oraz niskie ciśnienie krytyczne, oraz na nietoksyczność, niepalność i łatwy dostęp do surowca. Dwutlenek węgla jest rozpuszczalnikiem niepolarnym, dobrze rozpuszcza węglowodory i niektóre tłuszcze.

Najważniejszymi parametrami procesu ekstrakcji nadkrytycznej są: gęstość, ciśnienie, temperatura oraz czas ekstrakcji. Zdolność substancji do ekstrakcji w stanie nadkrytycznym zwiększa się ze wzrostem gęstości, która zależy z kolei od ciśnienia. Natomiast wzrost temperatury powoduje zwiększenie zdolności do rozpuszczania.

Czas kontaktu ekstrahenta z substancją ekstrahowaną również wpływa na wydajność procesu, im jest on większy, tym lepiej proces zachodzi.

W procesie ekstrakcji nadkrytycznej możemy wyróżnić 3 etapy:

- 1- Sprężanie rozpuszczalnika do stanu nadkrytycznego
Rozpuszczalnik doprowadzony do stanu nadkrytycznego w sprężarce kontaktuje się z surówką, następnie jest załadowywany do ekstraktora.
- 2- Ekstrakcja ciśnieniowa, w której następuje właściwa część procesu.
- 3- Wydzielanie składnika ekstrahowanego. Po procesie ekstrakcji następuje separacja składnika ekstrahowanego poprzez zmniejszenie temperatury lub ciśnienia. W praktyce zmniejsza się oba parametry.

W końcowym etapie procesu rozpuszczalnik (a w naszym przypadku CO₂) regeneruje się , i ponownie używa do ekstrakcji nadkrytycznej.

Istnieją również 3 warianty ekstrakcji w stanie nadkrytycznym: jest to ekstrakcja dynamiczna, statyczna i recyrkulacyjna, które różnią się obiegiem ekstrahenta w procesie.

Zalety metody

- Możliwość regulowania rozpuszczalności poszczególnych składników w zależności od temperatury i ciśnienia procesu;
- prowadzenie procesu w niskiej temperaturze;
- stosowanie nietoksycznych rozpuszczalników;
- całkowite wydzielenie rozpuszczalnika z ekstraktu;
- proces ekstrakcji przebiega bez dostępu powietrza, co chroni substancje przed utlenianiem;
- możliwość recyrkulacji rozpuszczalnika, co obniża koszty;

Do wad można zaliczyć:

- konieczność stosowania drogiej wysokociśnieniowej aparatury, co znacznie ogranicza jej rozpowszechnienie;
- ponoszenie znacznych nakładów energii na sprężanie rozpuszczalnika.

Odwrócona osmoza (OO) - służy do rozdzielania substancji rozpuszczonych w wodzie o małej masie cząsteczkowej. Podstawa tego procesu jest zjawisko osmozy polegający na transporcie rozpuszczalnika przez warstwę membrany półprzepuszczalnej (przepuszczalnej dla rozpuszczalnika, a nieprzepuszczalną dla substancji rozpuszczonych). Jeżeli membrana oddziela roztwory o różnym ciśnieniu osmotycznym, to następuje osmotyczny przepływ rozpuszczalnika do roztworu o większym stężeniu aż do momentu gdy różnica ciśnień po obu stronach membrany będzie równa ciśnieniu osmotycznemu (które jest charakterystyczne dla danego roztworu). Zwiększenie ciśnienia wewnętrznego powyżej wartości ciśnienia osmotycznego spowoduje wzrost potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze i jego przepływ w kierunku przeciwnym do kierunku wytyczonego osmozą (tzn. rozpuszczalnik będzie przepływał przez membranę z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego). Zjawisko to nazywa się odwróconą osmozą. Do odwróconej osmozy najczęściej stosuje się membrany z poliamidów aromatycznych oraz z octanu celulozy. Membrany te są zdolne do zatrzymywania substancji rozpuszczonej o średnicy mniejszej od 10-10 m . Integralna część instalacji odwróconej osmozy stanowią urządzenia do czyszczenia membran.

Ultrafiltracja (UF) - metodą tą są zatrzymywane substancje niejonowe. Separacja polega na fizycznym odsiewaniu, a sprawność procesu zależy od porowatości membran i wielkości cząstek substancji rozpuszczonej. Metodą tą są separowane cząstki o średnicy 0,0001-0,02 mikrometra lub masie cząsteczkowej od 1000 do 100000. Polisulfon jest jednym z najbardziej odpowiednich polimerów stosowanych do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych. O selektywności membran sitowych decydują wielkość i rozkład wielkości porów w warstwie powierzchniowej porów. Podobnie jak w odwróconej osmozie w skład instalacji

ultrafiltracji musi wchodzić elementy umożliwiające czyszczenie i przemywanie membran.

Elektrodializa (ED) - siłą napędową w tym procesie jest różnica potencjału elektrycznego po obu stronach membrany, przez którą transportowane są jony z roztworu o stężeniu mniejszym do roztworu o stężeniu większym. Stosowane membrany są wykonane z żywic kationowymiennych i anionowymiennych. Membrany kationowymiennie (naładowane ujemnie) pozwalają na przejście kationów, zaś membrany anionowymiennie (naładowane dodatnio) przepuszczają aniony. Membrany takie mogą być otrzymywane z przestrzenie usieciowanych polimerów z wbudowanymi grupami jonowymiennymi zdolnymi na dysocjacji. Membrany do elektrodializy są produkowane z hydrofobowych polimerów takich jak: polietylen, polistyren, polisulfon, a produktu handlowe mają kształt arkuszy.

| Proces membranowy | Fazy | Siła napędowa | Typ membran | Zastosowania |
|-----------------------|-------------|--|--|---|
| Osmoza odwrócona (OO) | ciecz/ciecz | różnica ciśnień do 20 MPa | asymetryczne membrany rozpuszczalno - dyfuzyjne | obróbka układów wodnych |
| Nanofiltracja (NF) | ciecz/ciecz | różnica ciśnień około 2MPa | asymetryczne | frakcjonowanie substancji rozpuszczonych w r-rach wodnych |
| Ultrafiltracja (UF) | ciecz/ciecz | różnica ciśnień około 1MPa | asymetryczne membrany porowate | zatrzymanie, frakcjonowanie i oczyszczanie makromolekularnych roztworów wodnych |
| Elektrodializa (ED) | ciecz/ciecz | pole elektryczne prostopadłe do membrany | symetryczne z wbudowanymi grupami jonogennymi | oddzielanie jonów z roztworów wodnych |

78. PIGMENTY NIEORGANICZNE – ZWIĄZKI TYTANU

Pigmenty nieorganiczne są to trudno rozpuszczalne substancje stałe. Stosuje się je w przemyśle tworzyw sztucznych, głównie w celu nadania wyrobom barwy.

Główne zastosowania pigmentów:

- produkcja farb i lakierów, papieru;
- wyrób tworzyw sztucznych i gumy;
- włókna ceramiczne;
- atramenty i farby graficzne;
- szkła, emalia;

Różnica między barwnikami a pigmentami:

Pigmenty nie wchodzi w reakcje z polimerami w przeciwieństwie do barwników, które tworzą wiązania chemiczne z polimerami dzięki obecności grup aminowych lub sulfonowych.

Pigmenty są tańsze i produkowane są na skalę masową.

Pigmenty nieorganiczne dzielimy na:

- ✓ naturalne (farby ziemne)-jaskrawo zabarwione minerały lub skały;
- ✓ sztuczne (syntetyczne)-otrzymane z surowców mineralnych tlenki metali i sole;
 - m.in. właśnie tytanu (tzw. biel tytanowa)

Pigmenty na bazie tytanu (bieli tytanowej) możemy podzielić na dwie grupy (różniące się między sobą strukturą krystaliczną):

grupa rutylu- wykazują słabą aktywność fotochemiczną, którą można wyeliminować przy użyciu tlenku glinowego; dezaktywowane pigmenty rutylowe całkowicie chronią polimery przed działaniem promieni UV;

odmiana rutowa jest bardziej ceniona jako pigment, ponieważ ma większą mętność i odporność fotochemiczną;

grupa anatazu-wykazują aktywność fotochemiczną, Anatazu używa się w przypadku gdy chodzi o uzyskanie szczególnie intensywnego białego odcienia,

Metody produkowania pigmentów nieorganicznych:

- metoda kontrolowanej hydrolizy siarczanu tytanu (VI);
- spalanie czterochlorku tytanu w powietrzu;

Metoda siarczanowa:

Surowcami w metodzie siarczanowej są flotacyjne koncentraty ilmenitowe o zawartości 45-60% TiO_2 . Proces ma charakter periodyczny. W procesie rozróżnia się część „czarną” - opierającą się na rozkładzie surowca i oddzieleniu żelaza, oraz część białą opierającą się na wydzieleniu i obróbce pigmentu.

Metoda chlorkowa:

Surowcami w tej metodzie są rutil naturalny lub pochodzący z uszlachetniającej przeróbki ilmenitu oraz żużle tytanowe. Proces ma charakter ciągły. Otrzymywane produkty w porównaniu z produkcją siarczanową są wyższej jakości.

Zastosowanie bieli tytanowej:

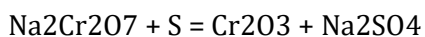
- ✓ przetwórstwo tworzyw sztucznych: produkcja poliolefin polichlorku winylu (rury, płytki, kable);
- ✓ przemysł farb i lakierów;
- ✓ przemysł papierniczy;
- ✓ przemysł ceramiczny, gumowy, budowlany, samochodowy, kosmetyczny;

79. PIGMENTY NIEORGANICZNE – ZWIĄZKI CHROMU, ŻELAZA, CYNKU OŁOWIU

PIGMENTY CHROMOWE

OPIS PROCESU:

Tlenek chromu (III) produkuje się przez redukcję związków chromu (VI) w procesie przebiegającym w fazie stałej zgodnie z reakcją:



Głównym produktem ubocznym reakcji kalcynacji jest siarczan sodu, drugim SO_2 . Po reakcji produkt przemywa się wodą dla usunięcia rozpuszczalnych w wodzie soli, a następnie suszy, miele i pakuje dla transportowania.

PROCES PRODUKCJI PIGMENTU CHROMOWEGO STOSOWANY W POLSKIM PRZEMYŚLE CHEMICZNYM

Produkcja zielonego Cr_2O_3 w polega na rozkładzie bezwodnika kwasu chromowego CrO_3 w wysokiej temperaturze, zmieleniu na sucho i na mokro otrzymanego Cr_2O_3 , odmyciu części rozpuszczalnych w wodzie (siarczany) oraz wysuszeniu w suszarce rozpyłowej.

Bezwodnik chromowy rozkłada się w piecu w temperaturze 900 – 1000°C zgodnie z reakcją:



Otrzymany tlenek mieli się początkowo na sucho w młynie kulkowym, a następnie podaje do gaszalnika z wodą, skąd zawieszina tlenku w wodzie przechodzi do młyna wibracyjnego. Pozostały nierozłożony CrO_3 redukuje się przy pomocy siarczanu hydroksyloaminy. Zmielony na mokro tlenek odfiltruje się na prasie filtracyjnej i po odfiltrowaniu podaje na suszarkę rozpyłową, skąd przechodzi do zbiornika magazynowego. Gotowy produkt pakuje się zgodnie z wymaganiami odbiorcy. Proces prowadzi się w sposób ciągły w instalacji przeznaczonej do tej produkcji. Zdolność produkcyjna instalacji wynosi 3 Mg/d (720 Mg/rok).

PIGMENTY CYNKOWE

PROCESY PRODUKCJI TLENKU CYNKU- ZnO (biel cynkowa)

CIĄGŁA METODA WYTWARZANIA TLENKU CYNKU

W metodzie tej cynk po stopieniu i odparowaniu zostaje w komorze reakcyjnej utleniony do tlenku. Zawieszina powstałego tlenku cynku przechodzi najpierw przez komorę osadczą, a następnie przez tzw. balon osadczy, gdzie osadza się główna masa tlenku cynku. Pozostała ilość tlenku jest usuwana z gazów na filtrach workowych. Uzyskany tlenek z komory i filtrów jest pakowany zgodnie z zamówieniami odbiorców. Instalacja jest przeznaczona tylko do produkcji tlenku cynku, a jej zdolność produkcyjna wynosi 5000 Mg/rok.

Huta „Oława” S.A posiada 3 instalacje produkujące ZnO w oparciu o piec jednoretortowy.

OKRESOWA METODA WYTWARZANIA TLENKU CYNKU

W metodzie okresowej cynk topi się i odparowuje, a następnie utlenia w komorze reakcyjnej pieca obrotowego. Zawieszina powstałego tlenku cynku przechodzi najpierw przez komorę osadczą, a następnie przez tzw. balon osadczy, gdzie osadza się główna masa tlenku cynku. Pozostała ilość tlenku jest usuwana z gazów na filtrach workowych. Uzyskany tlenek z komory i filtrów jest pakowany zgodnie z zamówieniami odbiorców. Instalacja jest przeznaczona tylko do produkcji tlenku cynku, a jej zdolność produkcyjna wynosi

4700 Mg/rok. Jako surowce stosuje się cynk elektrolityczny oraz cynk twardy w ilościach zależnych od zawartości zanieczyszczeń. W układzie typowym stosuje się po 50% każdego z surowców.

PROCESY PRODUKCJI FOSFORANU CYNKU

Produkcja fosforanu cynku obejmuje:

- ◆ fosforan cynku
- ◆ fosforan glinowo – cynkowy
- ◆ fosforan wapniowo – cynkowy

OPIS PROCESU:

- ◆ Produkcja fosforanu cynku polega na reakcji bieli cynkowej zawieszanej w wodzie z kwasem fosforowym dozowanym do odpowiedniego pH, jego modyfikacji, mieleniu i suszeniu gorącym powietrzem. Gotowy suchy produkt pakuje się zgodnie z wymaganiami odbiorcy.

- ◆ Produkcja fosforanu glinowo – cynkowego polega na reakcji wodorotlenku glinu z kwasem fosforowym i bielą cynkową w odpowiednio dobranym czasie i do odpowiedniego pH. Pozostałe fazy procesu są takie same, jak dla fosforanu cynku.

◆ Produkcja fosforanu wapniowo – cynkowego polega na reakcji bieli cynkowej i wodorotlenku wapnia zawieszonych w wodzie z kwasem fosforowym dozowanym w odpowiednim czasie, do określonego pH. Pozostałe fazy procesu są takie same, jak dla fosforanu cynku

Pigment produkowany jest w procesie ciągłym, w instalacji przeznaczonej do tego celu o zdolności produkcyjnej: 8 Mg/dobę (2000 Mg/rok).

Biele: ołowiana, cynkowa, litopon

Żółcienie: cynkowa, neapolitańska, chromowa, ochra żółta

Błękity: pruski

Zielenie: chromowa, cynkowa, szmaragdowa

Brązy: Ochra brązowa, umbra

Czernie: Żelazowa

Czerwienie: ochra czerwona, czerwień chromowa

Biel ołowiana (kremśka)

$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

otrzymywanie: CO_2 i CH_3COOH

biel wenecka, hamburska, holenderska

Biel cynkowa (chińska)

ZnO

otrzymywanie: ZnS i ZnCO_3

pochłanianie CO_2

Litopon

$\text{ZnS} + \text{ZnO}$

Zakłady chemiczne w Żarowie i Tarnowskich Górach

Żółcień chromowa

PbCrO_4

Żółcień cytrynowa, królewska, ołowiana, paryska i patentowa

Z błękitem paryskim zieleń chromowa

Żółcień cynkowa

$\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

mało wydajna i słabo kryjaca

Żółcień neapolitańska

$\text{Pb}(\text{SbO}_3)$

Błękit pruski (żelazowy, berliński, paryski, chiński)

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

kolor armii pruskiej

leczenie zatruc

80. OTRZYMYWANIE GLINU

Surowcami do otrzymywania glinu są głównie boksyty. Głównym składnikiem boksytów: są uwodnione tlenki glinu jako domieszki występują głównie krzemionka w postaci kaolinitu i tlenek żelazowy. Boksyty z większą domieszką krzemionki noszą nazwę boksytów białych, a z domieszką głównie tlenków żelaza i tytanu-czerwonych. Surowcem do produkcji aluminium są głównie boksyty czerwone. Boksyty wykorzystywane w przemyśle zawierają zwykle po wysuszeniu 50-60% Al_2O_3 , 1-23,5% Fe_2O_3 , 1-6% SiO_2 , 1-3% TiO_2 .

Największe wydobycie boksytów mają USA, Gujana, Węgry, oraz Francja.

Boksyty przerabia się na hutniczy tlenek glinu metodami zasadowymi, do których zalicza się:

- metoda Bayera
- metoda ogniowa Le Chateliera (rzadziej);(polega na spiekaniu boksytów z sodą);

Tlenek glinu można otrzymywać również z glin i innych surowców zastępczych takimi metodami jak:

- ✓ metody kwaśne
- ✓ metody spiekowo-rozpadowe
- ✓ elektroliza
- ✓ otrzymywanie tlenku glinu z nefelinu