

СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сырьём называют природные материалы и полупродукты, используемые в производстве промышленных продуктов.

Характеристика и запасы сырья.

Сырьё химической промышленности классифицируют по различным признакам:

1. по происхождению:

- минеральное
- растительное
- животное

2. по химическому составу:

- неорганическое
- органическое

3. по агрегатному состоянию:

- твёрдое
- жидкое
- газообразное.

Минеральное сырьё подразделяют на рудное (металлическое), нерудное и горючее (органическое).

Рудное минеральное сырьё, используемое для получения металлов, состоит из природных минералов. Руды, в состав которых входят разные металлы, называют полиметаллическими.

Нерудное минеральное сырьё либо применяется в естественном состоянии (песок, асбест, слюда и т.д.), либо поступает на химическую переработку (сульфаты, фосфаты, карбонаты, хлориды).

Горючие минеральные ископаемые (торф, уголь, нефть, природный газ).

Растительное и животное сырьё (древесина, хлопок, шерсть, жиры и т.д.).

Стоимость сырья составляет в химической промышленности 60-70% себестоимости продукции. В стоимость сырья входят транспортные расходы. Для снижения затрат на сырьё можно:

1. применять более дешёвое сырьё (не снижающее качества продукции)
2. применять концентрированное (обогащённое) сырьё
3. комплексно использовать сырьё
4. заменить пищевое сырьё непищевым и растительно-минеральным.

Принципы обогащения сырья

Концентрированное сырьё получают его обогащением. Методы принципиально различные для твёрдого, жидкого и газообразного сырья.

Обогащение твёрдого сырья

В минеральном сырье кристаллы или зёрна разных минералов связаны между собой. Для разрушения связей породу измельчают. Измельчённая масса поступает на обогащение, в результате которого получается концентрат (фракция, обогащённая полезными ископаемыми) и пустую породу (хвосты).

Чаще всего применяют механические способы обогащения, рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитную и электростатическую сепарацию, а также физико-химических метод – флотацию. Применительно к твёрдому сырью бывает также термическое и химическое обогащение.

Рассеивание (грохочение) применяют для разделения твёрдой породы, содержащей минералы различной прочности и образующие при измельчении зёрна разной величины. Измельчённую породу пропускают последовательно через грохоты – металлические сита с отверстиями разных размеров.

Гравитационное обогащение бывает мокрым и сухим. Мокрое основано на разной скорости падения частиц измельчённого материала различной плотности и величины в потоке жидкости или газа или на действии центробежной силы. Чаще применяют мокрое обогащение.

Полученная в баке с мешалкой пульпа (концентрированная взвесь в виде измельчённой породы) подаётся с потоком воды в отстойник, разделённый вертикальными перегородками на три осадительные камеры с нижними бункерами - гидравлический классификатор.

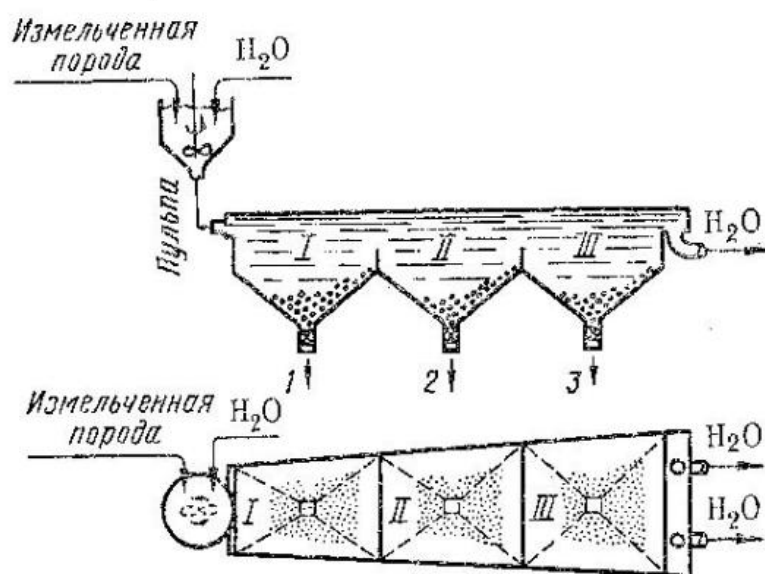


Рис. 1. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения:

I, II, III – осадительные камеры; *1* – тяжелая (крупнозернистая) фракция; *2* – средняя фракция; *3* – лёгкая (мелкозернистая) фракция

В камере 1 оседают наиболее крупные и тяжёлые куски, средние – в камере 2 и лёгкие - в камере 3. Самые лёгкие и мелкие частицы (обычно пустая порода) уносятся из отстойника потоком воды.

Более экономичные аппараты для мокрого обогащения основаны на действии центробежной силы – гидроциклоны (рис. 122)

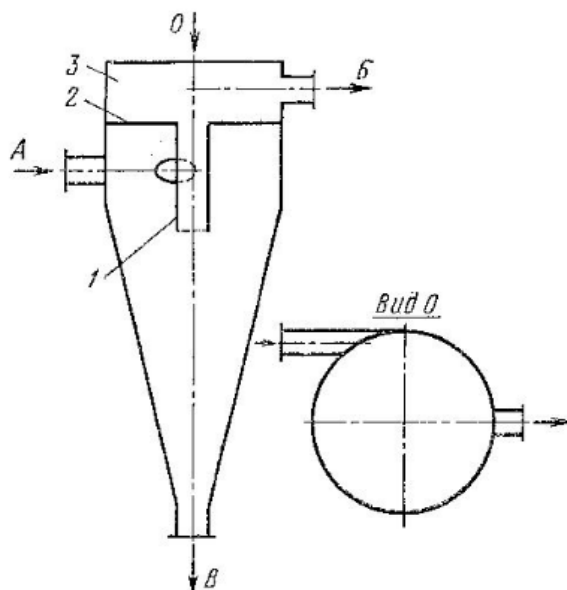


Рис. 2. Схема гидроциклона:

1 – центральный (шламовый) патрубок; 2 – перегородка; 3 – камера слива; А – вход разделяемой суспензии; Б – выход потока лёгкой (мелкозернистой) фракции; В – выход уплотнённой суспензии тяжёлой фракции

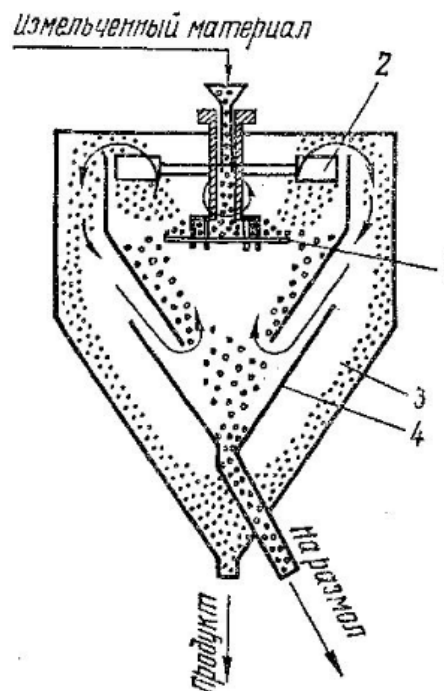


Рис. 3. Схема воздушного сепаратора:

1 – вращающаяся тарелка; 2 – крылатка вентилятора; 3 – наружный конус; 4 – внутренний конус

Центробежное ускорение в гидроциклонах значительно больше ускорения при осаждении частиц под действием силы тяжести в отстойниках, потому они дают большую производительность и имеют меньшие реакторы. Корпус гидроциклона имеет цилиндрическую и коническую части. Через боковой патрубок ($\overset{A}{\rightarrow}$) по касательной к цилиндрическому корпусу подаётся под давлением разделяемая пульпа. Тяжёлые частицы под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам, уплотняются, движутся по спиральной части конического корпуса ($\overset{B}{\rightarrow}$). Взвешенные в воде лёгкие частицы поднимаются по шламовому патрубку и удаляются из циклона ($\overset{B}{\rightarrow}$).

Сухое (воздушное) обогащение подобно мокрому (рис 123). Такие сепараторы используются для мелких порошков. Они применяются для сортировки материала после измельчения, т.е. разделения по размерам очень тонкого материала.

На данной схеме тонко измельчённый материал подаётся на тарелку и разбрасывается по сечению внутреннего корпуса. Мелкие частицы увлекаются вверх потоком воздуха, создаваемым вентилятором, выбрасываются в наружный корпус, опускаются по его стенкам вниз и выводятся из внутреннего цилиндра в виде готового продукта. Воздух циркулирует в сепараторе и крупные частички отправляются на размол.

Электромагнитное и электростатическое обогащение основано на различиях в магнитной проницаемости или в электрической проводимости компонентов сырья. Эти способы применяются для разделения магнитовосприимчивых (магнитных) материалов от немагнитных и электропроводных от диэлектриков. Разделение осуществляется в электромагнитных и электростатических сепараторах, имеющих сходный принцип действия. В нём в барабан ленточного транспортёра вмонтирован электромагнит. Измельчённое сырьё, проходящее над поверхностью барабана, разделяется. Немагнитные частицы падают в бункер для немагнитной фракции, а магнитные частицы задерживаются на ленте, пока она не выйдет из поля действия электромагнита, а затем попадает в бункер для магнитной фракции. Электростатические сепараторы вместо магнита снабжены электродом.

Флотация применяется широко. Она основана на различии в избирательной смачиваемости водой и прилипанию частиц обогащённого минерала к пузырькам пропускаемого через пульпу воздуха. Основным показателем смачиваемости минералов служит величина краевого угла смачивания (θ), образующегося вдоль линейной границы раздела твёрдое тело – жидкость – воздух. Жидкость образует с несмачиваемой частицей 1 тупой угол, а со смачиваемой 2 – острый.

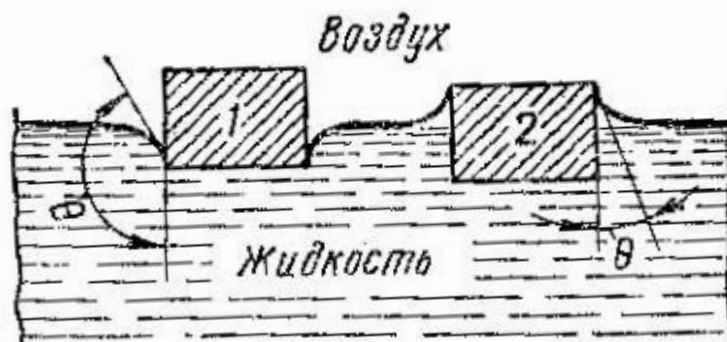


Рис 4. Влияние смачивания

Силы поверхностного натяжения стремятся выровнять уровень жидкости, поэтому несмачиваемая водой гидрофобная частица прилипает к пузырькам воздуха, выталкивается из жидкости, а смачиваемая (гидрофильная) погружается в жидкость. Большинство минералов природных руд мало отличаются по смачиваемости, и для их разделения необходимо создать условия неодинаковой смачиваемости, для чего применяют флотореагенты (органику).

Флотореагенты избирательно ослабляют или усиливают смачиваемость, а также прилипаемость к пузырькам воздуха взвешиваемых минеральных частиц. Внесённые в пульпу флотореагенты (собиратели или коллекторы) адсорбируются поверхностью определённого минерала, образуя гидрофобный слой.

Сырьё, измельчённое до размеров 0.1 – 0.3 мм, вместе с водой и флотореагентами подают во флотационную машину. Снизу потоком подаётся воздух. Его пузырьки служат одновременно и для перемешивания, и для подъёма гидрофобных минеральных частиц на поверхность пульпы. Пена сливается в желоба и самопроизвольно разрушается. Концентрат отделяют в отстойниках от воды и сушат, а из нижней части машины отбирают гидрофильную фракцию.

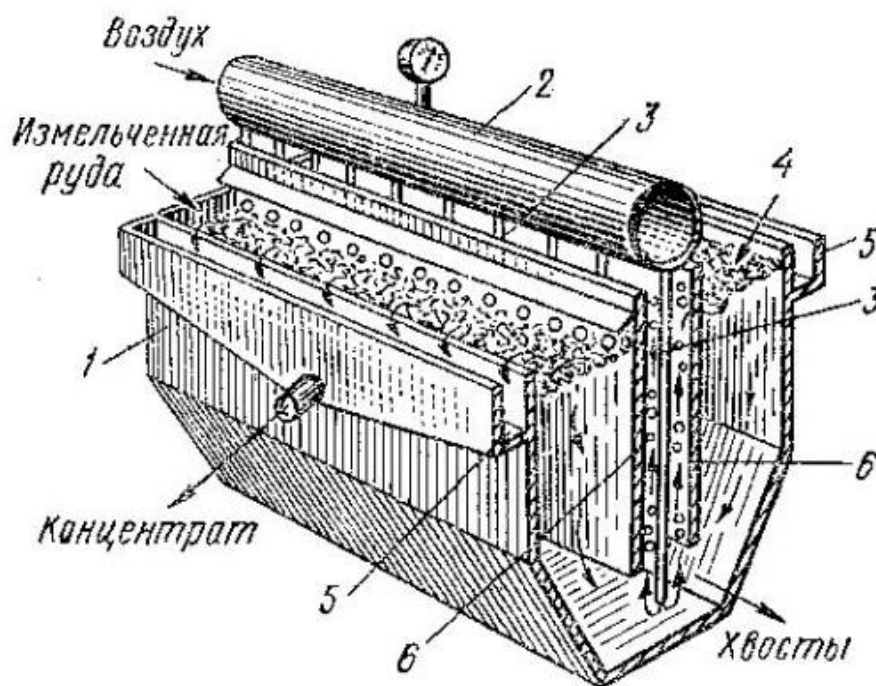


Рис. 5. Флотационная машина с воздушным перемешиванием:

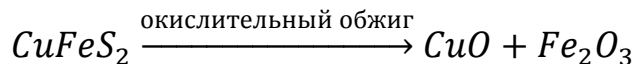
- 1 – циркуляционная камера; 2 – коллектор воздуха; 3 – воздушные трубки; 4 – пенный слой; 5 – желоб для концентрата; 6 – перегородка

В машинах камерного типа перемешивание пульпы с воздухом производится механическими мешалками. На рис. 127 показан разрез одной камерной машины. В нижнюю часть камер через трубы подают воздух для создания пены и свежая пульпа с флотореагентами. Камера разделена горизонтальной колосниковой решёткой на нижнюю (смесительную) и верхнюю разделительные части. Из верхнего отделения камеры отводится минерализованная пена, содержащая концентрат (В). И нижней части камеры отводятся хвосты, которые могут являться промежуточным продуктом. Промежуточный продукт передаётся в виде пульпы в следующую флотационную камеру.

Термическое обогащение основано на различии в плавкости компонентов сырья от более тугоплавкой пустой породы (например, нагреванием серосодержащей породы отделяют легкоплавкую жидкую серу, $T_{\text{плав}} = 130^{\circ}\text{C}$).

Химическое обогащение основано на различии во взаимодействии компонентов сырья с химическими реагентами.

Например:



При окислительном обжиге удаляется сера, образуются оксиды меди и железа, что обеспечивает последующее получение медного штейна.

Обогащение жидкого сырья

Для выделения ценных компонентов из жидкостей наиболее часто применяют экстракцию.

Обогащение газообразного сырья

Газовые смеси разделяют, используя различие компонентов смеси в температурах кипения и растворимости.

Разделение, основанное на разных температурах кипения компонентов газовых смесей, позволяет при сжатии и сильном охлаждении последовательно конденсировать отдельные компоненты. (Пример: получение из воздуха O₂, N₂, и Ar)

Широко применяются в промышленности для разделения газовых смесей сорбционные процессы с последующей десорбцией.

Воздух и вода как сырьё химической промышленности

В чистом сухом воздухе содержится 78.1% азота, 20.93% кислорода, 0.93% аргона, 0.03% углекислого газа, а 0.01% приходится на остальные газы.

Чаще всего в промышленности применяется кислород (например, для окислительного обжига сульфидных руд).

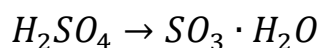
Неполное окисление углеводородов в органическом синтезе (с чистым кислородом).

Кислород, выделяемый из воздуха, в больших количествах расходуют в производстве чугуна и стали. Основной потребитель кислорода – металлургия.

Азот используют в качестве сырья для получения синтетического аммиака. Азот можно получать из воздуха ректификацией. Под атмосферным давлением азот кипит при температуре -195.8°C, кислород при -183°C. Разницы в 12.8°C

вполне достаточно, чтобы разделить ректификацией жидкий воздух на технически чистые N_2 и O_2 .

Вода применяется как сырьё, как химический реагент, растворитель, а в энергетике как теплоноситель. Например, из воды можно получать газообразные водород и кислород. Вода служит реагентом в производстве минеральных кислот и оснований:



Вода используется в производстве органических производств (реакция гидратации). Вода широко применяется в промышленности как растворитель. В энергетике она используется в качестве теплоносителя при выработке механической и далее электрической энергии.

Природные воды содержат различные примеси минерального и органического происхождения. К минеральным относятся газы и растворённые в воде основания (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , NO , NO_2 , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^-). К органическим примесям относятся нефтепродукты и коллоидные частицы белковых веществ.

По происхождению различают атмосферные, поверхностные и подземные воды.

Атмосферная вода – вода дождевых и снеговых осадков. Она содержит только растворённые газы, а растворённые соли кислот и оснований практически отсутствуют.

Поверхностные воды – воды речных, озёрных и морских водоёмов. Могут содержать большое количество разнообразных примесей. Наибольшее количество минеральных примесей в виде солей находится в морской воде.

Подземные воды – воды артезианских скважин, колодцев, ключей, характеризующиеся разным составом растворённых солей, который зависит от состава почвы и горной породы. Органические примеси практически отсутствуют.

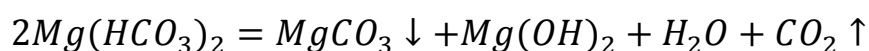
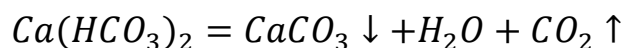
Качество воды определяется её физическими и химическими характеристиками, такими как прозрачность, цвет, запах, общее солесодержание, жёсткость, окисляемость и реакция.

Общее солесодержание характеризует присутствие в воде минеральных и органических примесей. Для многих производств основным показателем является жёсткость воды, обусловленная присутствием в ней солей Ca^{2+} и Mg^{2+} . Жёсткость выражается в мг-экв(Ca^{2+} и Mg^{2+})/(кг воды). За единицу принимают 20.04 мг Ca^{2+} /кг или 12.16 мг Mg^{2+} /кг.

Различают три вида жёсткости:

1. Временная (карбонатная)
2. Постоянная
3. Общая

Временная жёсткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые при кипячении воды переходят в нерастворимые соли и выпадают в виде плотного осадка или накипи.



Постоянная жёсткость обуславливается содержанием в воде всех других солей Ca^{2+} и Mg^{2+} , оставшихся при кипячении в растворённом состоянии (CaCl_2 , MgCl_2).

Сумма временной и постоянной жёсткостей называется общей жёсткостью.

Принята следующая классификация:

Уровень жесткости	Масса Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг – экв/кг
малая	< 1.5
средняя	1.5 – 3.0
повышенная	3.0 – 6.0
высокая	6.0 – 12.0
очень высокая	> 12.0

Окисляемость воды характеризуется наличием в ней органических примесей и выражается в мг кислорода, расходуемого на окисление веществ, содержащихся в 1 кг воды.

Активная реакция воды.

Для природных вод $\text{pH}=6.8 - 7.3$

Природная вода обычно загрязнена и перед поступлением на производство подвергается очистке. Методы очистки разные, в зависимости от характера примесей и требований к воде для данного производства.

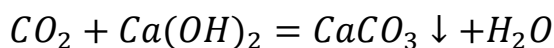
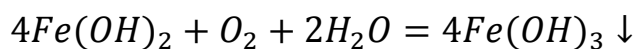
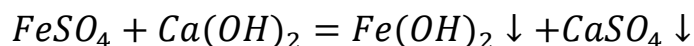
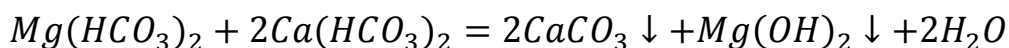
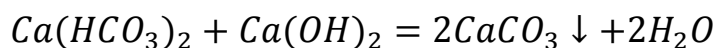
Промышленная водоподготовка

Промышленная водоподготовка – комплекс операций по очистке воды от взвешенных примесей отстаиванием и фильтрованием, умягчение, в отдельных случаях обессоливание, нейтрализация, дегазация и обеззараживание, а также очистка от органических примесей.

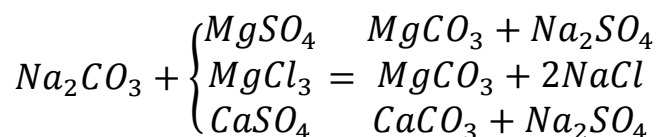
Отстаивание воды проводится в непрерывно действующих отстойных бетонированных резервуарах. Для полного осветления и обесцвечивания воду подвергают коагуляции. Образующийся осадок удаляется отстаиванием и фильтрованием.

Умягчение и обессоливание воды состоит в удалении солей Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. металлов связыванием ионов Me^{n+} реагентами в нерастворимые соединения. По применяемым реагентам различают следующие способы умягчения и обессоливания: известковый, содовый (кальцинированный), натронный (NaOH) и фосфатный (Na_3PO_4). Наиболее экономично применение комбинированного способа умягчения, обеспечиваемого устранением временной и постоянной жёсткости, а также связывания растворённого углекислого газа, удалением ионов железа, коагулированием органических и других примесей. Наиболее часто применяется известково – содовый в сочетании с фосфатным.

1. Обработка гашёной известью для устранения временной жёсткости, удаления ионов железа и связывания углекислого газа:

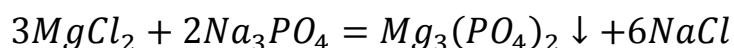
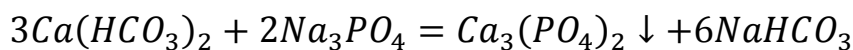


2. Обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жёсткости:



Известково-содовый метод позволяет производить лишь грубое умягчение примерно до 0.3 мг-экв/дм³.

3. Обработка тринатрийфосфатом (более полное осаждение катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ примерно до 0.03 мг-экв/дм³):

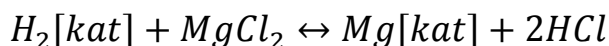
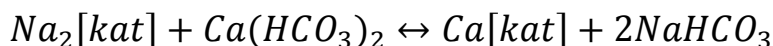


Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала.

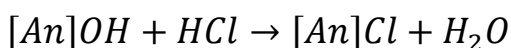
Очень часто применяется сочетание химического метода умягчения с ионообменным способом.

Различают процессы катионного и анионного обмена. Иониты называют катионитами и анионитами.

В основе катионного процесса умягчения воды лежат реакции обмена ионов Na⁺ и H⁺ на ионы Ca²⁺ и Mg²⁺.



Анионный обмен.



Таким образом, ионообменный процесс может обеспечить как умягчение воды, так и обессоливание (при последовательном проведении процессов Н-катионирования и ОН-анионирования).

Реакции ионного обмена обратимы и иониты периодически регенерируют (Na-катиониты раствором поваренной соли, Н-катиониты минеральными кислотами, а ОН-аниониты растворами оснований). Схематически эти процессы показаны на рисунках 130 и 131

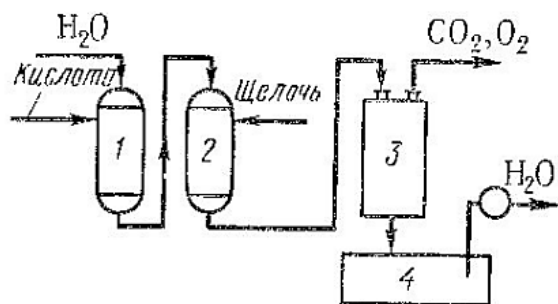


Рис. 6. Схема установки для обессоливания воды с применением ионообмена:

1 – Н-катионовый фильтр; 2 – аниононовый фильтр; 3 – дегазатор; 4 – приёмник очищенной воды

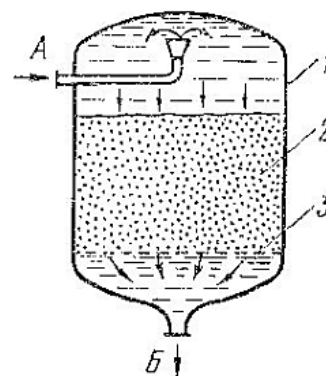


Рис. 7. Схема катионового фильтра:

1 – корпус; 2 – слой катионита; 3 – колпачковая решётка; А – ввод воды или регенерационного раствора; Б – вывод воды или регенерационного раствора

Широко начинает применяться очистка воды методом сорбции. Эти процессы ионообменные и поглотительные характеризуются тем, что поглотительная способность ионитов и сорбентов мала, поэтому они используются для дальнейшей очистки уже относительно чистой воды.

Очень чистая вода получается при перегонке. Кислые воды очищают нейтрализацией, т.е. обработкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Важная часть водоподготовки – удаление из воды растворённых агрессивных газов (O_2 и CO_2) с целью уменьшения коррозии. Эти газы удаляют термодесорбцией (деаэрацией).

Воду, используемую для бытовых нужд, обязательно подвергают обеззараживанию. Можно применять озонирование или ультрафиолетовую обработку.