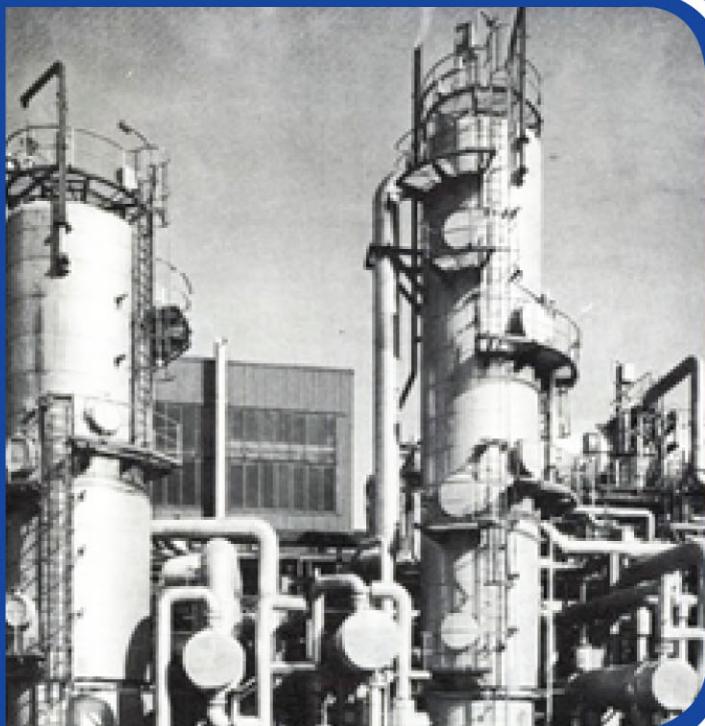




ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Κωνστ. Α. Καγκαράκη

ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝ.-ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.





1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ο Ευγένιος Ευγενίδης, ο ιδρυτής και χορηγός του «Ιδρύματος Ευγενίδου», πολύ νωρίς προέβλεψε και σχημάτισε την πεποίθηση ότι η άρτια κατάρτιση των τεχνικών μας, σε συνδυασμό με την εθνική αγωγή, θα ήταν αναγκαίος και αποφασιστικός παράγων για την πρόοδο του Έθνους μας.

Την πεποίθησή του αυτή ο Ευγενίδης εκδήλωσε με τη γενναιόφρονα πράξη ευεργεσίας, να κληροδοτήσει σεβαστό ποσό για τη σύσταση Ιδρύματος, που θα είχε ως σκοπό να συμβάλλει στην τεχνική εκπαίδευση των νέων της Ελλάδας.

Έτσι, το Φεβρουάριο του 1956 συστήθηκε το «Ίδρυμα Ευγενίδου», του οποίου τη διοίκηση ανέλαβε η αδελφή του Μαρ. Σάμου, σύμφωνα με την επιθυμία του διαθέτη. Το έργο του Ιδρύματος συνεχίζει από το 1981 ο κ. Νικόλαος Βεργίκος - Ευγενίδης.

Από το 1956 έως σήμερα η συμβολή του Ιδρύματος στην τεχνική εκπαίδευση πραγματοποιείται με διάφορες δραστηριότητες. Όμως απ' αυτές η σημαντικότερη, που κρίθηκε από την αρχή ως πρώτης ανάγκης, είναι η έκδοση βιβλίων για τους μαθητές των Τεχνικών και Επαγγελματικών Σχολών και Λυκείων.

Μέχρι σήμερα, με τη συνεργασία με τα Υπουργεία Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων και Εμπορικής Ναυτιλίας, εκδόθηκαν εκατοντάδες τόμοι βιβλίων, που έχουν διατεθεί σε πολλά εκατομμύρια αντίτυπα. Τα βιβλία αυτά κάλυπταν ή καλύπτουν ανάγκες των Κατωτέρων και Μέσων Τεχνικών Σχολών του Υπ. Παιδείας, των Σχολών του Οργανισμού Απασχολήσεως Εργατικού Δυναμικού (ΟΑΕΔ), των Τεχνικών και Επαγγελματικών Λυκείων, των Τεχνικών Επαγγελματικών Σχολών και των Δημοσίων Σχολών Εμπορικού Ναυτικού.

Μοναδική φροντίδα του Ιδρύματος σ' αυτή την εκδοτική του προσπάθεια ήταν και είναι η συγγραφή και έκδοση βιβλίων ποιότητας, από άποψη όχι μόνον επιστημονική, παιδαγωγική και γλωσσική, αλλά και ως προς την εμφάνιση, ώστε το βιβλίο να αγαπηθεί από τους μαθητές.

Για την επιστημονική και παιδαγωγική αρτιότητα των βιβλίων τα κείμενα υποβάλλονται σε πολλές επεξεργασίες και βελτιώνονται πριν από κάθε νέα έκδοση συμπληρούμενα καταλλήλως.

Ιδιαίτερη σημασία απέδωσε το Ίδρυμα από την αρχή στη γλωσσική διατύπωση των βιβλίων, γιατί πιστεύει ότι και τα τεχνικά βιβλία, όταν είναι γραμμένα σε γλώσσα σωστή και ομοιόμορφη αλλά και κατάλληλη για τη στάθμη των μαθητών, μπορούν να συμβάλλουν στη γλωσσική κατάρτιση των μαθητών.

Έτσι, με απόφαση που ίσχυσε ήδη από το 1956, όλα τα βιβλία της Βιβλιοθήκης του Τεχνίτη, δηλαδή τα βιβλία για τις τότε Κατώτερες Τεχνικές Σχολές, όπως αργότερα και για τις Σχολές του ΟΑΕΔ, ήταν γραμμένα σε γλώσσα δημοτική, με βάση τη γραμματική του Τριανταφυλλίδη, ενώ όλα τα άλλα βιβλία ήταν γραμμένα στην απλή καθαρεύουσα. Σήμερα ακολουθείται η γραμματική που διδάσκεται στα σχολεία της δευτεροβάθμιας εκπαίδευσεως. Η γλωσσική επεξεργασία των βιβλίων ανατίθεται σε φιλολόγους του Ιδρύματος και έτσι εξασφαλίζεται η ενιαία σύνταξη και ορολογία κάθε κατηγορίας βιβλίων.

Η ποιότητα του χαρτιού, το είδος των τυπογραφικών στοιχείων, τα σωστά σχήματα, η καλαίσθητη σελιδοποίηση, το εξώφυλλο και το μέγεθος του βιβλίου, περιλαμβάνονται και αυτά στις φροντίδες του Ιδρύματος και συμβάλλουν στη σωστή «λειτουργικότητα» των βιβλίων.

Το Ίδρυμα θεώρησε ότι είναι υποχρέωσή του, σύμφωνα με το πνεύμα του ιδρυτή του, να θέση στη διάθεση του Κράτους όλη αυτή την πείρα του των 20 ετών, αναλαμβάνοντας το 1978 και την έκδοση των βιβλίων για τις νέες Τεχνικές Επαγγελματικές Σχολές και τα Τεχνικά και Επαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα πάντοτε με τα εγκεκριμένα Αναλυτικά Προγράμματα του Π.Ι. και του ΥΠΕΠΘ.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Μιχαήλ Αγγελόπουλος, ομ. καθηγητής ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Αλέξανδρος Σταυρόπουλος, ομ. καθηγητής Πανεπιστημίου Πειραιώς, Αντιπρόεδρος.

Ιωάννης Τεγγόπουλος, καθηγητής ΕΜΠ.

Σταμάτης Παλαιοκρασάς, Ηλεκτρολόγος Μηχανικός, Σύμβουλος Παιδαγωγικού Ινστιτούτου.

Χρήστος Στιγάλας, Δ/ντης Σπ. Δευτ. Εκπαίδευσεως ΥΠΕΠΘ.

Σύμβουλος εκδόσεων του Ιδρύματος Κ. Α. Μανάφης, καθηγ. Φιλ. Σχολής Παν/μίου Αθηνών.

Γραμματέας της Επιτροπής, Γεώργιος Ανδρεάκος.

Διατελέσαντα μέλη ή σύμβουλοι της Επιτροπής

Γεώργιος Κακριδής (1955-1959) Καθηγητής ΕΜΠ, Άγγελος Καλογεράς (1957-1970) Καθηγητής ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνιας (1957-1965) Καθηγητής ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1956-1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960-1967), Θεόδωρος Κουζέλης (1968-1976) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Παναγιώτης Χατζηιωάννου (1977-1982) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Αλέξανδρος Ι. Παππάς (1955-1983) Καθηγητής ΕΜΠ, Χρυσόστομος Καθουνίδης (1955-1984) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Γεώργιος Ρούσσος (1970-1987) Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ, Δρ. Θεοδόσιος Παπαθεοδοσίου (1982-1984) Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσεως ΥΠΕΠΘ, Ιγνάτιος Χατζηευστρατίου (1985-1988) Μηχανολόγος, Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσεως ΥΠΕΠΘ, Γεώργιος Σταμάτου (1988-1990) Ηλεκτρολόγος ΕΜΠ, Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσεως ΥΠΕΠΘ, Σωτ. Γκλαβάς (1989-1993), Φιλόλογος, Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσεως ΥΠΕΠΘ.





АНОРГАНІЧНА КАІ ОРГАНІЧНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

**ΚΩΝΣΤ. Α. ΚΑΓΚΑΡΑΚΗ
ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.**



AΘΗΝΑ
1997



Α' ΕΚΔΟΣΗ 1981



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο της Ανδραγανης και Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Γ' Τάξεως του τμήματος Χημικών των Τεχνικών Λυκείων αποτελεί συνέχεια του βιβλίου του αντίστοιχου μαθήματος της Β' Τάξεως. Εκεί αναπτύχθηκαν οι γενικές έννοιες σχετικά με τη χημική βιομηχανία και εξετάσθηκαν οι κυριότερες φυσικές διεργασίες που εφαρμόζονται κατά την παραγωγή των χημικών προϊόντων.

Η συμβολή των φυσικών διεργασιών, όπως είδαμε, είναι πολύ σημαντική, όμως δεν καλύπτει, συνήθως, το ουσιαστικό έργο της χημικής βιομηχανικής δραστηριότητας. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο ρόλος των φυσικών διεργασιών παραμένει βοηθητικός και προπαρασκευαστικός. Τώρα προχωρούμε στην εξέταση των χημικών διεργασιών και στην περιγραφή των αντιδραστήρων στους οποίους διεσάγονται. Ερχόμαστε δηλαδή στο κύριο αντικείμενο της χημικής τεχνολογίας.

Η απόκτηση των απαραίτητων γενικών γνώσεων για τις βιομηχανικές διεργασίες και συσκευές επιτρέπει, στη συνέχεια του βιβλίου, τη συστηματική παρουσίαση των σημαντικοτέρων κλάδων της χημικής βιομηχανίας και την περιγραφή της παραγωγής των κυριότερων χημικών προϊόντων, με τα οποία συμπληρώνεται η ανάπτυξη της ύλης σύμφωνα με το αναλυτικό πρόγραμμα των μαθημάτων της Ανδραγανης και της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Γ' τάξεως. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται σε μεθόδους και προϊόντα, που συνδέονται με τη συνεχώς αναπτυσσόμενη ελληνική χημική βιομηχανία, όπως είναι η παραγωγή τσιμέντου, λιπασμάτων, ζάχαρης, αλουμινίου, προϊόντων πετρελαίου κλπ., ώστε ο μαθητής να εξοικειωθεί, κατά το δυνατόν, με τις βιομηχανικές συνθήκες της χώρας και τις παραγωγικές της δυνατότητες. Η συχνή χρησιμοποίηση αριθμητικών τιμών (θερμοκρασίες, πιέσεις, διαστάσεις, αποδόσεις, κόστος, στατιστικά παραγωγής) αποβλέπει ακριβώς στην απόκτηση μιας αντιλήψεως των μεγεθών στις βιομηχανικές δραστηριότητες, χωρίς βέβαια να απαιτείται η απομνημόνευσή τους.

Στην ανάπτυξη του περιεχομένου επιδιώκεται επίμονα η εφαρμογή χρησίμων γνώσεων από τα μαθήματα των προηγουμένων τάξεων, ώστε να διευκολύνεται η συνδυασμένη αφομοίωσή του από το μαθητή. Δείχνεται συγχρόνως μ' αυτόν τον τρόπο, η ύπαρξη λογικής συνέχειας στη διδασκαλία των μαθημάτων του και προβάλλεται η αξία της αποκτήσεως θεωρητικών και γενικών γνώσεων για την αντιμετώπιση των πρακτικών προβλημάτων, με τα οποία ασχολείται ειδικότερα η Χημική Τεχνολογία.

Βασική επίσης πρόθεση του βιβλίου είναι να δώσει κριτήρια για την αντικειμενική αντιμετώπιση των προβλημάτων και να ενθαρρύνει το μαθητή για αυτοδύναμη κριτική, ανεξαρτησία σκέψεως και δημιουργικού συλλογισμού, στοιχεία απαραίτητα για τη συγκρότησή του όχι μόνον ως υπεύθυνου τεχνικού αλλά και ως ολοκληρωμένου ατόμου.

Η συμβολή του Τμήματος Εκδόσεων του Ιδρύματος Ευγενίδου ήταν πολύτιμη για την παρουσίαση της ύλης του βιβλίου κατά τρόπο που να διευκολύνεται η διδασκαλία της στην τάξη και η κατανόησή της από το μαθητή.

Ο συγγραφέας



ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1 Γενικά.

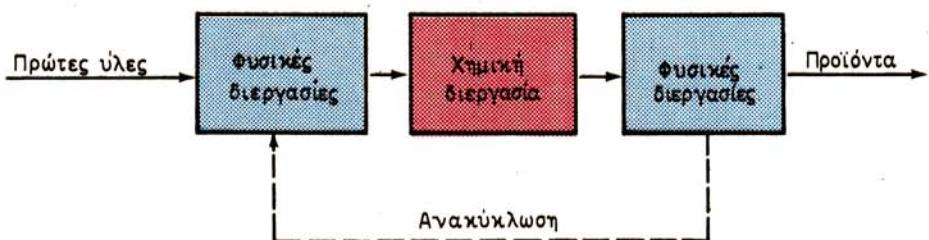
Η χημική βιομηχανία διαφέρει σε ένα ουσιαστικό χαρακτηριστικό από τους άλλους βιομηχανικούς κλάδους: Η παραγωγή των χημικών προϊόντων πραγματοποιείται με **μεταβολή στη χημική σύσταση ή τη φυσική κατάσταση της ύλης**, ενώ οι άλλες βιομηχανίες περιορίζονται στη μεταποίηση της μορφής μόνο της ύλης, χωρίς να επεμβαίνουν στη σύσταση ή τη φυσική της κατάσταση. Π.χ. στην κλωστοϋφαντουργία υφαίνονται οι ίνες για να σχηματίσουν ύφασμα ή στη βιομηχανία των μεταλλικών κατασκευών διαμορφώνονται τα μέταλλα σε χρήσιμα αντικείμενα (καρφιά, σωλήνες, ελάσματα ή ολόκληρα αυτοκίνητα), τα προϊόντα τους όμως διατηρούν αμεταβλητή τη σύσταση των πρώτων υλών. Δηλαδή, το ύφασμα θα είναι από βαμβάκι, όπως ήταν και οι ίνες από τις οποίες κατασκευάσθηκε, τα κύρια μέρη και εξαρτήματα του αυτοκινήτου είναι συνήθως από χάλυβα, όπως ακριβώς και τα ελάσματα που είναι η πρώτη ύλη της αυτοκινητοβιομηχανίας κλπ.

1.1.1 Τα χημικά προϊόντα.

Ωστε στη χημική βιομηχανία έχομε μετατροπή διαφόρων σωμάτων (πρώτες ύλες) σε νέες ή τροποποιημένες χημικές ενώσεις (προϊόντα), που προορίζονται για παραπέρα κατανάλωση. Συνήθως η μετατροπή αυτή των υλικών γίνεται με χημικές αντιδράσεις μεταξύ διαλυμάτων (**υγροχημικές διεργασίες**) ή με αντιδράσεις μεταξύ στερεών ή τηγμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες (**πυροχημικές διεργασίες**). Το πλήθος των γνωστών χημικών ενώσεων είναι πολύ μεγάλο και αιξάνεται κατά αρκετές χιλιάδες κάθε χρόνο, ως αποτέλεσμα των ερευνών που εκτελούνται στα εργαστήρια των πανεπιστημίων, των μεγάλων βιομηχανιών και των ερευνητικών ιδρυμάτων των διαφόρων χωρών. Υπολογίζεται ότι έχουν παρασκευασθεί εργαστηριακά και έχουν μελετηθεί οι ιδιότητες περίπου 150000 ανοργάνων και 1800000 οργανικών χημικών ενώσεων. Ένα μικρό όμως μόνο μέρος από αυτές (περίπου 500 ανόργανες και 10000 οργανικές) παρασκευάζονται αρκετά εύκολα, έχουν χρήσιμες ιδιότητες και παρουσιάζουν σημαντικό τεχνικό και οικονομικό ενδιαφέρον ώστε να παράγονται βιομηχανικά με κάποιο μικρό ή μεγάλο κέρδος. Οι σχετικά λίγες αυτές χημικές ενώσεις αποτελούν τα **χημικά προϊόντα** που χρησιμοποιούνται στην εμπορική κατανάλωση, στις κατασκευές ή στην παραγωγή άλλων προϊόντων.

Στα ανόργανα χημικά προϊόντα, όπως το τσιμέντο, το γυαλί, το θειικό οξύ, τα αζωτούχα και φωσφορικά λιπάσματα, τα ανόργανα χρώματα κλπ., οι πρώτες ύλες είναι κυρίως ανόργανα ορυκτά. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν επίσης και τα **μεταλλουργικά προϊόντα** (χάλυβας, αλουμίνιο, κράματα κλπ.), που έχουν ως πρώτες ύλες τα διάφορα μεταλλεύματα. Τα **οργανικά χημικά προϊόντα**, αντίθετα, προέρχονται από φυτικές και ζωικές πρώτες ύλες και από ανθρακούχα ορυκτά όπως το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τέτοια προϊόντα είναι το χαρτί, το σπασόνι, το καουτσούκ, τα υγρά καύσιμα και λιπαντικά, τα πλαστικά, τα οργανικά χρώματα, τα απορρυπαντικά, τα εκρηκτικά κλπ. Στα οργανικά χημικά προϊόντα μπορούμε να κατατάξουμε επίσης τα **τρόφιμα** και τα **ποτά** που παράγονται με βιομηχανική κατεργασία και χημικές μετατροπές (ζάχαρη, σπορέλαια, κρασί, μπύρα κλπ.).

Εδώ θα πρέπει να διευκρινήσουμε ότι ανθρακούχα ορυκτά καταναλώνονται επίσης και στις βιομηχανίες παραγωγής των περισσότερων ανοργάνων χημικών προϊόντων. Η κατανάλωσή τους όμως εκεί είναι αποκλειστικά για την καύση τους και την παραγωγή θερμικής ενέργειας, απαραίτητης για τη διεξαγωγή πολλών φυσικών και χημικών διεργασιών. Στις οργανικές χημικές βιομηχανίες όμως, τα ανθρακούχα ορυκτά και κυρίως το πετρέλαιο, δεν χρησιμοποιούνται μόνο για την παραγωγή ενέργειας, αλλά μετατρέπονται τα ίδια σε προϊόντα ή συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις — για τη σύνθεση των μορίων των χημικών ενώσεων — από τις οποίες αποτελούνται τα συνθετικά οργανικά χημικά προϊόντα: Τα προϊόντα αυτά ονομάζονται **πετροχημικά** και καλύπτουν, όπως θα δούμε παρακάτω, ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών, από τα πλαστικά μέχρι τα συνθετικά απορρυπαντικά και χρώματα και από τα φάρμακα μέχρι το συνθετικό καουτσούκ και τα εκρηκτικά. Συγκεκριμένα, τα πετροχημικά προϊόντα αποτελούν πάνω από το 90% της συνολικής ποσότητας των οργανικών χημικών προϊόντων και το 60% της παραγωγής των χημικών προϊόντων γενικά.



Σχ. 1.1α.

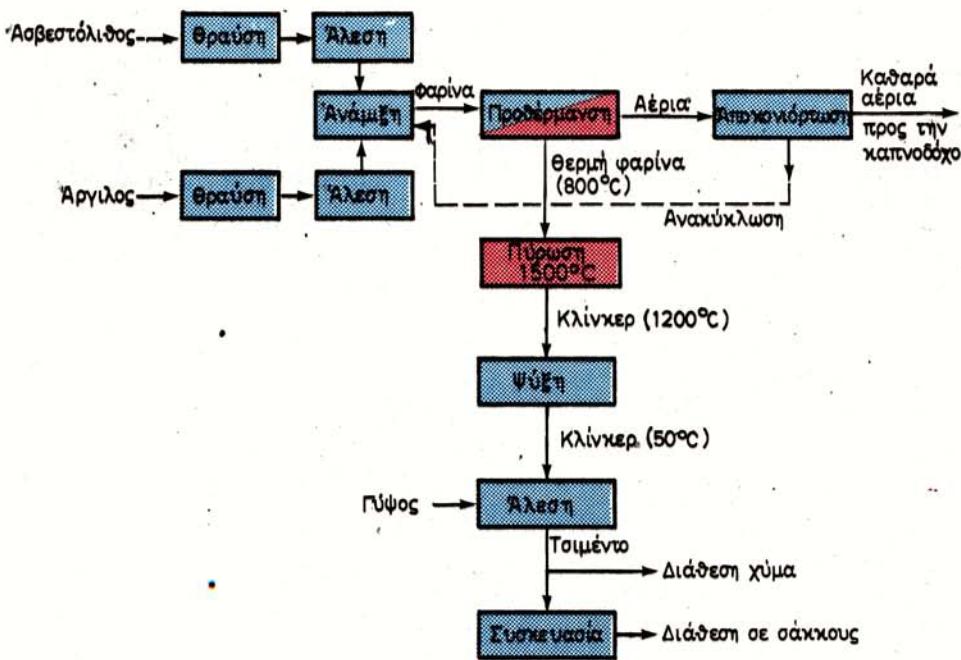
Διαδοχή των φυσικών και χημικών διεργασιών κατά την παραγωγή των χημικών προϊόντων.

1.1.2 Φυσικές και χημικές διεργασίες.

Όπως δείχνει το διάγραμμα του σχήματος 1.1α, κατά την παραγωγή των χημικών προϊόντων προηγείται συνήθως μια σειρά από **φυσικές διεργασίες**, για την προετοιμασία των πρώτων υλών, ώστε να αποκτήσουν την κατάλληλη καθαρότητα, φυσική κατάσταση και ενέργεια, για την πραγματοποίηση της επιδιωκόμενης **χημικής διεργασίας** με τον ευνοϊκότερο δυνατό τρόπο. Υστερά από τη χημική διεργασία ακολουθούν συνήθως άλλες φυσικές διεργασίες για το διαχωρισμό και την παραλαβή των προϊόντων, τον καθαρισμό, τη συσκευασία τους κλπ. Συχνά η

χημική αντίδραση που συντελείται κατά τη χημική διεργασία δεν είναι πλήρης, ένα μέρος από τις πρώτες ύλες δεν αντιδρά και παραμένει τελικά σε μίγμα μαζί με τα προϊόντα της αντιδράσεως. Στις περιπτώσεις αυτές, ύστερα από το διαχωρισμό των προϊόντων, οι πρώτες ύλες που δεν αντέδρασαν, *ανακυκλώνονται* και έτσι δεν μένουν αναξιοπόίητες. Αναμιγνύονται δηλαδή με νέες ποσότητες πρώτων υλών και οδηγούνται για να συμμετάσχουν πάλι στη χημική διεργασία.

Ως παράδειγμα βιομηχανικού συνδυασμού φυσικών και χημικών διεργασιών ας πάρομε τη μέθοδο παραγωγής του τσιμέντου. Στο διάγραμμα του σχήματος 1.1β, βλέπουμε μια σειρά από φυσικές διεργασίες (θραύση, ανάψη) και άλεσμα του ασβεστολίθου και της αργίλου για το σχηματισμό της φαρίνας, προθέρμανση της φαρίνας που προετοιμάζουν τις πρώτες ύλες για την κύρια χημική διεργασία του εργοστασίου, δηλαδή την πύρωση τους και τη μετατροπή τους σε μίγμα οξειδίων, το κλίνκερ. Ακολουθεί μια άλλη σειρά από φυσικές διεργασίες (ψύξη του κλίνκερ, ανάμιξη και άλεσμα με γύψο για το σχηματισμό της σκόνης του τσιμέντου, συσκευασία του τσιμέντου, κατακράτηση του κονιοροτύ των αερίων προθερμάνσεως της φαρίνας) που συμπληρώνει τη βιομηχανική διαδικασία και καταλήγει στο εμπορεύσιμο προϊόν, δηλαδή το τσιμέντο σε σάκκους ή χύμα.



Σχ. 1.1β.

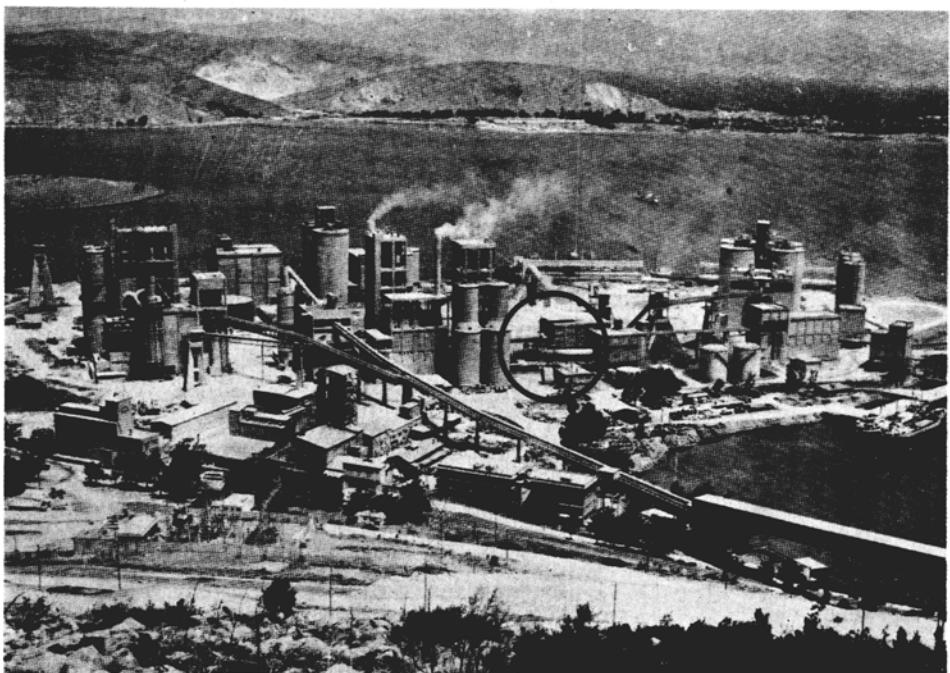
Σχηματικό διάγραμμα των κυριοτέρων βιομηχανικών διεργασιών κατά την παραγωγή του τσιμέντου.
Οι φυσικές διεργασίες σημειώνονται με μπλε χρώμα και οι χημικές με κόκκινο.

Η φαρίνα προθερμαίνεται συνήθως σε κυκλώνες όπου άναμιγνύεται με τα θερμά καυσαέρια της πυρώσεως των πρώτων υλών. Αν η προθέρμανση περιορισθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (π.χ. μέχρι τους 500°C), αποτελεί μία φυσική

διεργασία που αυξάνει τη θερμική ενέργεια της φαρίνας χρησιμοποιώντας τη θερμότητα των καυσαερίων. Όταν όμως, όπως στο παράδειγμα του διαγράμματος, εφαρμόζεται μέθοδος που ανεβάζει την προθέρμανση της φαρίνας σε υψηλότερη θερμοκρασία (π.χ. μέχρι τους 800°C), τότε η μετατροπή των πρώτων υλών σε οξείδια αρχίζει να πραγματοποιείται ήδη στους κυκλώνες προθερμάνσεως. Η μετατροπή συμπληρώνεται στη συνέχεια στην κάμινο πυρώσεως που θερμαίνεται μέχρι τους 1500°C περίπου. Έχουμε δηλαδή τη διεξαγωγή μιας φυσικής διεργασίας κατά το πρώτο στάδιο της προθερμάνσεως και μιας χημικής διεργασίας κατά το δεύτερο στάδιό της, ενώ τα υλικά εξακολουθούν να βρίσκονται στην ίδια βιομηχανική συσκευή, στον κυκλώνα.

Στο ίδιο διάγραμμα βλέπομε και ένα παράδειγμα ανακυκλώσεως πρώτων υλών. Οι λεπτοί κόκκοι της φαρίνας που παρασύρονται από τα καυσαέρια έχα από την κάμινο πυρώσεως και τον κυκλώνα προθερμάνσεως, κατακρατούνται στα φίλτρα αποκονιορτώσεως και επιστρέφουν στο κύκλωμα της παραγωγής, ώστε να μετατραπούν τελικά σε τσιμέντο.

Το διάγραμμα του σχήματος 1.1β δείχνει πόσο μεγάλο είναι το πλήθος των φυσικών διεργασιών που εξυπηρετούν την πραγματοποίηση της χημικής διεργασίας ή που ολοκληρώνουν τη βιομηχανική διαδικασία μέχρι την παραγωγή του έτοιμου προϊόντος. Η διαπίστωση αυτή είναι περισσότερο φανερή στη φωτογραφία ενός εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου που βλέπομε στο σχήμα 1.1γ. Χημικές διεργασίες, δηλαδή πύρωση του ασβεστολίθου και της αργίλου και μετατροπή τους σε κλίνικερ (μίγμα οξειδίων CaO , Al_2O_3 και SiO_2 καθορισμένης συστάσεως), διεξάγον-



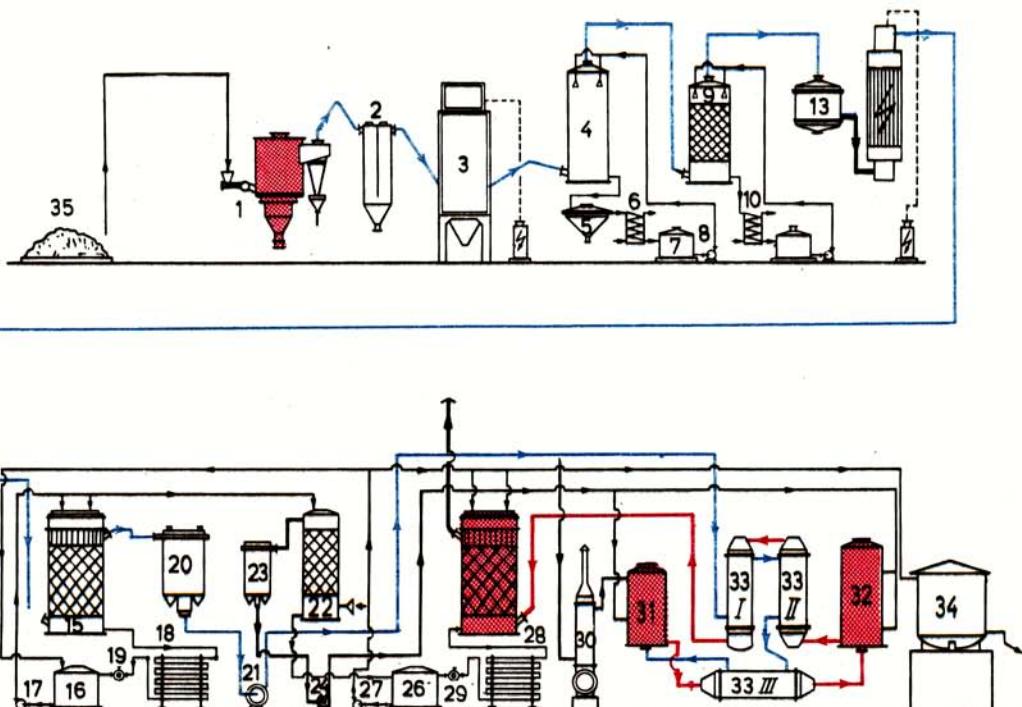
Σχ. 1.1γ.

Φωτογραφία ενός μεγάλου εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου κοντά στη Χαλκίδα. Ο κύκλος δείχνει τη θέση των περιστροφικών καμίνων.

τα μόνο στις δύο οριζόντιες περιστροφικές καμίνους σχήματος μεγάλων σωλήνων που διακρίνονται στο κέντρο περίπου της φωτογραφίας. Όλες οι υπόλοιπες εγκαταστάσεις είναι βιομηχανικές συσκευές φυσικών διεργασιών, υπαίθριες ή στεγασμένες σε κτίρια (θραυστήρες, κόσκινα και μύλοι αλέσεως για τη μετατροπή του ασβεστόλιθου και της αργίλου σε φαρίνα, κυκλώνες προθέρμανσεως, ηλεκτρόφιλτρα κατακρατήσεως του κονιορτού των αερίων, ψυγεία του κλίνκερ, μύλοι αλέσεως του κλίνκερ και αναμικτήρες προσθήκης γύψου ή θηραϊκής γης για την παραγωγή τσιμέντου κλπ.). Εικονίζονται επίσης άλλες βοηθητικές εγκαταστάσεις που προορίζονται για τη μεταφορά και αποθήκευση των υλικών (μεταφορικές ταΐνιες, αναβατόρια, γερανοί, δεξαμενές πετρελαίου, σιλό αποθηκεύσεως πρώτων υλών και προϊόντων κλπ.), καθώς και διάφορα μικρά κτίρια για τα συνεργεία συντηρήσεως και επισκευών (μηχανουργείο, ηλεκτροτεχνείο, ξυλουργείο), το χημείο, τα γραφεία, αντλιοστάσιο για το νερό, ηλεκτρικός υποσταθμός, εσπιατόριο και λουτρά για το προσωπικό κλπ.

1.1.3 Άλλο ένα παράδειγμα.

Η έντονη παρουσία των φυσικών διεργασιών αποτελεί ένα γενικότερο χαρακτηριστικό, που συναντάμε στα περισσότερα εργοστάσια της χημικής βιομηχανίας. Στα σχήματα 1.1β και 1.1γ είδαμε σε σχηματικό διάγραμμα και σε φωτογραφία, πόσο μεγάλο είναι το πλήθος των φυσικών διεργασιών και σε πόσο μεγάλη έκταση του εργοστασίου εκτείνονται. Ας πάρομε τώρα ένα άλλο παράδειγμα παραγωγής χημικού προϊόντος και ας χρησιμοποιήσουμε ένα διαφορετικό τρόπο που έχομε γνωρίσει για τη συμβολική απεικόνιση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, το κατασκευαστικό διάγραμμα. Στο σχήμα 1.1δ βλέπομε ότι από τις δεκάδες βιομηχανικών συσκευών που περιλαμβάνονται σε ένα εργοστάσιο παραγωγής θειικού οξείου, μόνο σε τρεις ή τέσσερις πραγματοποιούνται χημικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, χημικές μεταβολές έχομε στην κάμινο καύσεως του σιδηροπυρίτη και παραγωγής του διοξειδίου του θείου (αριθμός 1 στο διάγραμμα) και στους δύο διαδοχικούς μετατροπείς (αρ. 31 και 32) όπου το διοξειδίο του θείου αναμιγνύεται με αέρα και έρχεται σε επαφή με το στερεό καταλύτη, ώστε να οξειδωθεί και να μετατραπεί σε τριοξείδιο του θείου. Επίσης στον πύργο απορροφήσεως (αρ. 25) γίνεται διάλυση του τριοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ, περιεκτικότητας περίπου 80% σε H_2SO_4 (το υπόλοιπο 20% είναι νερό), με αποτέλεσμα να ενώνεται το SO_3 με το νερό αυτό και να σχηματίζεται θειικό οξύ υψηλότερης περιεκτικότητας (συνήθως 98-100% H_2SO_4). Μπορεί στη συνέχεια το θειικό οξύ να εμπλουτίζεται με μεγαλύτερη ποσότητα SO_3 σε μορφή διαλύματος και να σχηματίζεται το «ατμίζον» θειικό οξύ (ή «όλεουμ», όπως είναι η συνηθέστερη ονομασία του). Έχομε δηλαδή εδώ, σε αντίθεση με τον κυκλώνα προθέρμανσεως της φαρίνας στο παράδειγμα της παραγωγής τσιμέντου, μια χημική διεργασία (ενυδάτωση οξειδίου) κατά το πρώτο στάδιο και μια φυσική διεργασία (διάλυση αερίου σε υγρό) κατά το δεύτερο στάδιο της απορροφήσεως του SO_3 από το διάλυμα του θειικού οξέος. Στις υπόλοιπες βιομηχανικές συσκευές του διαγράμματος διεξάγονται αποκλειστικά φυσικές διεργασίες. Ειδικότερα, όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο, γίνεται ψύξη αερίων στις συσκευές αρ. 2 και 4, ψύξη υγρών (αρ. 6, 10, 18 και 28), ξήρανση αε-

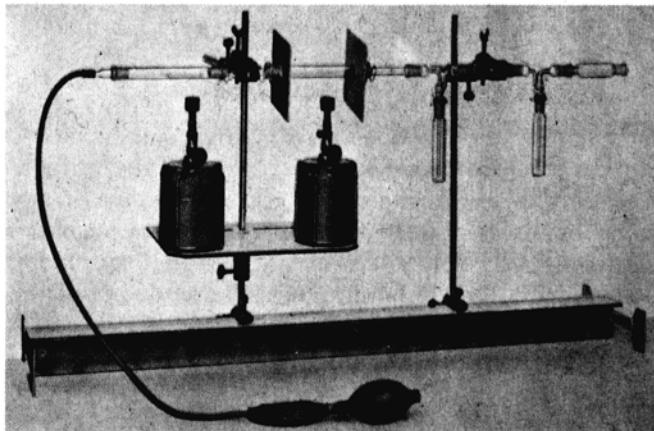


Σχ. 1.15.

Το λεπτομερές κατασκευαστικό διάγραμμα ενός εργοστασίου παραγωγής θειικού οξέος από σιδηροπυρίτη με τη μέθοδο της επαφής. Χημικές διεργασίες διεξάγονται μόνο στις βιομηχανικές συσκευές που σημειώνονται με κόκκινο χρώμα. Η μπλέ γραμμή δείχνει την κύρια διαδρομή του SO_2 και η κόκκινη του SO_3 .

ρίων (αρ. 15), Θέρμανση αερίων (αρ. 30, 33I, 33II και 33III), πλύση αερίων (αρ. 9), κατακράτηση κονιοροτού αερίων (αρ. 3 και 14), κατακράτηση σταγόνων υγρού σε αέρια (αρ. 20 και 23), άντληση υγρών (αρ. 8, 12, 17, 19, 24 και 27), προώθηση αερίων με φυσητήρα (αρ. 21), καθίζηση αιωρημάτων (αρ. 5), απαέρωση υγρών (αρ. 22), ανάμιξη υγρών (αρ. 29), αποθήκευση αερίων (αρ. 13), αποθήκευση υγρών (αρ. 7, 11, 16, 26 και 34) και αποθήκευση στερεών σε σωρούς (αρ. 35). Σε αντίθεση όμως με το σχετικά μικρό πλήθος τους μέσα στο εργοστάσιο, οι βιομηχανικές συσκευές των χημικών διεργασιών αποτελούν τα περισσότερα καίρια σημεία για την ομαλή λειτουργία κάθε χημικής βιομηχανίας. Αυτό γιατί εκεί πραγματοποιούνται οι μεταβολές της ύλης που καθορίζουν την παραγωγική ικανότητα της βιομηχανίας και διαμορφώνουν ουσιαστικά το κόστος παραγωγής των χημικών προϊόντων.

Για να επανέλθομε σε απλούστερες και γνωστότερες εικόνες, συγκρίνομε το κατασκευαστικό διάγραμμα της βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος του σχήματος 1.1δ με τη φωτογραφία της εργαστηριακής συσκευής παρασκευής θειικού οξέος του σχήματος 1.1ε. Η απλότητά της είναι τώρα εντυπωσιακή. Στο εργαστήριο δεν ενδιαφέρει η απόδοση της αντιδράσεως ούτε περιέχονται ακαθαρσίες στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται. Επομένως δεν χρειάζεται η διεξαγωγή φυσικών διεργασιών για καθαρισμούς, ψύξεις, ανακυκλώσεις υλικών, ανακτήσεις θερμότητας κλπ. Η εργαστηριακή συσκευή αποτελείται μόνον από δύο γυάλινους σωλήνες, όπου με τη βοήθεια καυστήρων υγραερίου γίνεται αντίστοιχα η καΐ-



Σχ. 1.1ε.

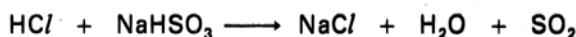
Εργαστηριακή συσκευή παρασκευής θειικού οξέος. Ο αέρας για την καύση του θείου εισάγεται στο αριστερό μέρος της συσκευής με τη βοήθεια του ελαστικού πουάρ.

του θείου και η καταλυτική μετατροπή του SO_2 σε SO_3 , και από δύο διαδοχικές πλυντρίδες για την απορρόφηση του SO_3 και τη μετατροπή του σε θειικό οξύ.

1.2 Βιομηχανικές χημικές αντιδράσεις.

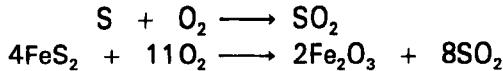
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διεξαγωγή των χημικών διεργασιών στη βιομηχανία έχει ως σκοπό την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων στις πρώτες ύλες, ώστε να μεταβληθεί η σύστασή τους και έτσι να σχηματισθούν τα χημικά προϊόντα. Εκτελείται δηλαδή μια αντίδραση παρασκευής της χημικής ενώσεως, που έχει τη σύσταση του επιδιώκομενου προϊόντος.

Για κάθε χημική ένωση υπάρχουν συνήθως πολλές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό της και αρκετές από αυτές διεξάγονται αρκετά εύκολα ώστε να αποτελούν **εργαστηριακές μεθόδους** παρασκευής της. Π.χ. καθαρό διοξείδιο του θείου παρασκευάζεται εργαστηριακά με επίδραση υδροχλωρικού οξέος σε διάλυμα δίξινου θειώδους νατρίου ή θειώδους ασβεστίου ή με θέρμανση θειικού οξέος και μεταλλικού χαλκού, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η τιμή όμως όλων των παραπάνω αντιδραστηρίων είναι σχετικά υψηλή και επομένως θα ήταν πολύ αντιοκονομικό και παράλογο να χρησιμοποιηθεί μια από τις αντιδράσεις αυτές για τη **βιομηχανική παραγωγή** του διοξειδίου του θείου, αφού το προϊόν αυτό σχηματίζεται επίσης με κατανάλωση διλλων πολύ φθηνοτέρων πρώτων υλών, π.χ. το ορυκτό θείο και ο σιδηροπυρίτης. Εκλέγεται λοιπόν μια από

τις αντιδράσεις οξειδώσεως:



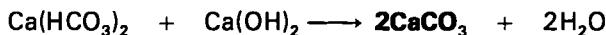
ανάλογα με την εμπορική τιμή των δύο αυτών πρώτων υλών στην περιοχή του εργοστασίου. Έτσι μια βιομηχανία θειικού οξέος, στην παραγωγή του οποίου το διοξείδιο του θείου αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν, θα χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το θείο αν το εργοστάσιο βρίσκεται στην περιοχή των θειοστρωμάτων του Τέξας, ενώ π.χ. ένα ελληνικό εργοστάσιο κοντά στη Χαλκιδική, όπου υπάρχουν άφθονα κοιτάσματα σιδηροπυρίτη, θα προτιμήσει προφανώς ως πρώτη ύλη του το ορυκτό αυτό, που μπορεί να το αποκτήσει εύκολα και φθηνά.

Βλέπομε λοιπόν ότι άλλες χημικές αντιδράσεις εφαρμόζονται στο εργαστήριο και άλλες στο εργοστάσιο. Αυτό είναι φυσικό να συμβαίνει αφού τα κριτήρια είναι διαφορετικά στη μια ή στην άλλη περίπτωση. Η επιδίωξη στις εργαστηριακές μεθόδους είναι κυρίως η παρασκευή των χημικών ενώσεων με εύκολο τρόπο και σε όσο το δυνατό πιο καθαρή μορφή, ενώ το κόστος των αντιδραστηρίων (που άλλαστε καταναλώνονται σε πολύ μικρές ποσότητες) έχει λιγότερη σημασία. Στη βιομηχανία, αντίθετα, όπου το χαμηλό κόστος των προϊόντων αποτελεί το κυριότερο κριτήριο στη λήψη των αποφάσεων, εκλέγονται οι αντιδράσεις που καταναλώνουν τις φθηνότερες πρώτες ύλες και τη λιγότερη ενέργεια.

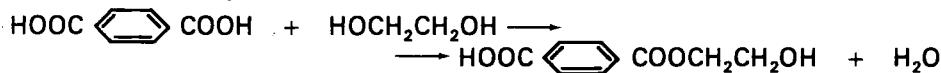
Από τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τις βιομηχανικές διεργασίες, άλλες είναι μεταθετικές, κατά τις οποίες ο αριθμός οξειδώσεως των στοιχείων δεν μεταβάλλεται, και άλλες είναι οξειδαναγωγικές και συνοδεύονται από μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως ορισμένων από τα στοιχεία που συμμετέχουν στα αντιδρώντα σώματα. Αναλυτικότερα, οι κυριότερες αντιδράσεις που συναντάμε στις βιομηχανικές χημικές διεργασίες ανήκουν στις παρακάτω κατηγορίες:

1.2.1 Εξουδετερώσεις και εστεροποιήσεις.

Η πραγματοποίηση αντιδράσεων μεταξύ οξέων και βάσεων ή οξίνων ενώσεων και αλκαλικών ή οργανικών οξέων και αλκοολών δεν παρουσιάζει συνήθως δυσκολίες στή χημική βιομηχανία. Π.χ. για την απομάκρυνση της παροδικής σκληρότητας από το νερό που προορίζεται για βιομηχανικές χρήσεις, εξουδετερώνονται τα διαλυμένα οξινά ανθρακικά άλατά του με ανάμεχη με υδροξείδιο του ασβεστίου και μετατρέπονται σε αδιάλυτα ανθρακικά,



χωρίς να απαιτείται θέρμανση του μίγματος. Επίσης με μικρή μόνο θέρμανση (στους 150°-200°C) δικαρβονικών οξέων, όπως το τερεφθαλικό οξύ, και διολών (δισθενών αλκοολών), όπως η αιθυλενογλυκόλη,

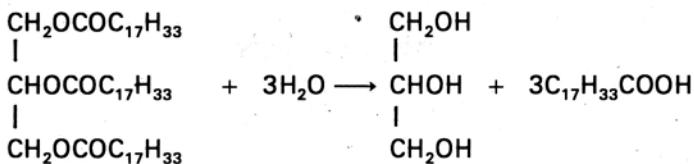


παράγεται μία κατηγορία εστέρων που πολυμερίζονται και σχηματίζουν πολυεστέρες, από τους οποίους κατασκευάζονται συνθετικές υφάνσιμες ύλες με μεγάλες εφαρμογές (τερυλέν, ντάκρον).

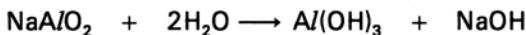
1.2.2 Υδρολύσεις, αφυδατώσεις και ενυδατώσεις.

Σε όλες τις αντιδράσεις της προηγούμενης παραγράφου σχηματίζεται νερό 

παραπροϊόν. Μόρια νερού συμμετέχουν επίσης στις παρακάτω χημικές αντιδράσεις, οι οποίες όμως απαιτούν συνήθως εντονότερες ενεργειακές συνθήκες. Στη σπιπωνοβιομηχανία π.χ., φυτικά και ζωικά έλαια και λίπη αναμιγνύονται με νερό και θερμαίνονται στους 230°C υπό πίεση 30 at, με αποτέλεσμα την υδρόλυση των γλυκεριδίων και την παραγωγή γλυκερίνης και λιπαρών οξέων, όπως το ελαϊκό οξύ:



Υδρολύσεις εφαρμόζονται επίσης στην παραγωγή ανοργάνων χημικών προϊόντων, όπως π.χ. η υδρολυτική διάσπαση του διαλύματος του μεταργιλικού ή αργιλικού νατρίου και ο σχηματισμός αδιάλυτου υδροξειδίου (ένυδρης αλουμίνας), ενδιάμεσου προϊόντος για την παραγωγή του αλουμινίου:



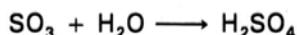
Οι συνθήκες για την υδρόλυση αυτή είναι ήπιες (θερμοκρασία 58°C και ατμοσφαιρική πίεση), αλλά η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι πολύ βραδεία. Πρέπει λοιπόν ο χρόνος παραμονής του διαλύματος του αργιλικού νατρίου στις δεξαμενές υδρολυτικής διασπάσεως (σχ. 1.2a) να είναι πολύ μεγάλος, 30 ως 36 ώρες, ώστε να συμπληρωθεί η υδρόλυση σε ικανοποιητικό βαθμό.



Σχ. 1.2a.

Σειρά μεγάλων κατακορύφων μεταλλικών δεξαμενών υδρολυτικής διασπάσεως αργιλικού νατρίου σε ένα εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου. Η χωρητικότητα κάθε δεξαμενής είναι $3\,000 \text{ m}^3$.

Ευκολότερα διεξάγονται συνήθως οι αντιδράσεις **προσθήκης** μορίων νερού σε χημικές ενώσεις όπως οι ανυδρίτες οξέων και βάσεων. Π.χ. η ενυδάτωση του τριοξείδιου του θείου σε πύργους απορροφήσεως κατά την παραγωγή του θειικού οξεούς



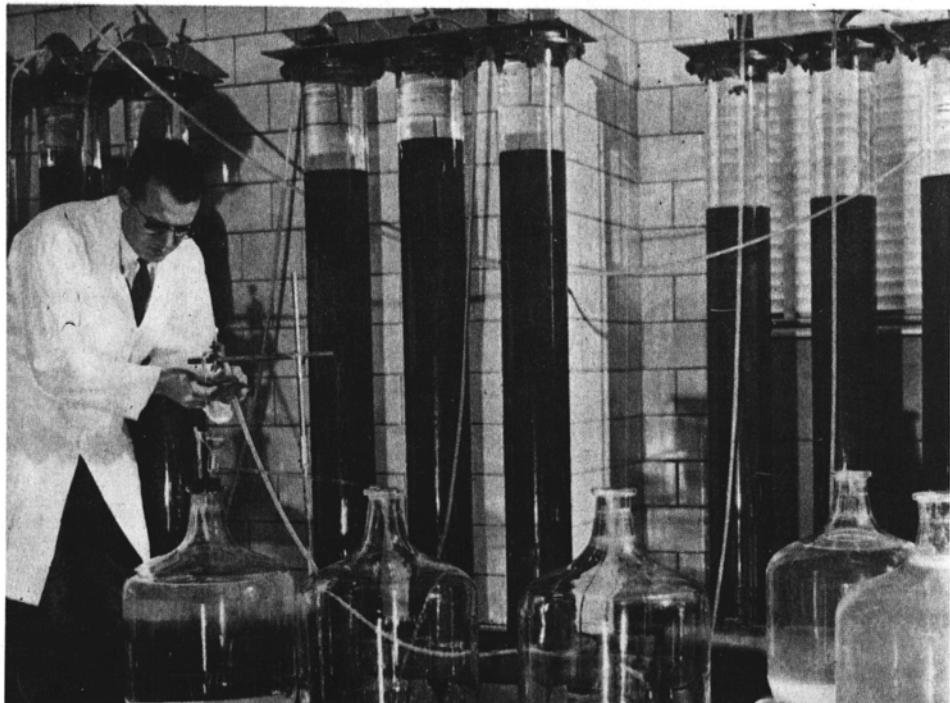
διεξάγεται αυθόρμητα με έντονη έκλυση θερμότητας. Το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή την **απόσπαση** μορίων νερού, έχομε στην παραγωγή ημιυδρίτη γύψου, ενός προϊόντος που σχηματίζει πλαστική μάζα και χρησιμοποιείται στην οικοδομική. Παράγεται με αφυδάτωση του ορυκτού γύψου:



Η αντίδραση απαιτεί θέρμανση στους 130°-180°C.

1.2.3 Ιοντοανταλλαγή.

Ορισμένα στερεά σώματα πολύπλοκης χημικής συστάσεως (ορυκτά, συνθετικές ρητίνες κλπ.) σε μορφή κόκκων παρουσιάζουν την αυθόρμητη τάση να ανταλλάσσουν τά κατίοντα ή ανιόντα τους με τα κατίοντα ή ανιόντα των διαλυμάτων που τα περιβρέχουν. Π.χ. στη φωτογραφία του σχήματος 1.2β βλέπομε μια σειρά από κατακόρυφες γυάλινες στήλες που περιέχουν **ιοντοανταλλακτικές ρητίνες**. Τα δια-



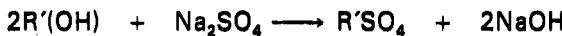
Σχ. 1.2β.

Στήλες με ρητίνες ανταλλαγής ιόντων σε ένα χημικό εργαστήριο.

λύματα διαφόρων αλάτων καθώς διέρχονται κατά μήκος κάθε στήλης και διαβρέχουν τους κόκκους της ρητίνης, ανταλλάσσουν τα ιόντα τους και εκρέουν ως διαλύματα αλάτων νέας συστάσεως. Π.χ. η μόνιμη σκληρότητα του νερού που προορίζεται για βιομηχανικές χρήσεις, απομακρύνεται με αντικατάσταση των διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου από άλατα νατρίου, κατά τη διέλευσή του από στρώμα ρητίνης ανταλλαγής κατιόντων:

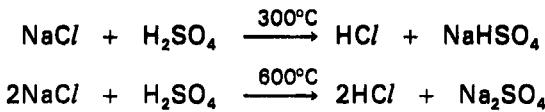


Εδώ το R συμβολίζει το υπόλοιπο τμήμα της ρητίνης, πέρα από το κατιόν που ανταλλάσσεται. Μία ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων, π.χ. υδροξυλίων, συμβολίζεται, αντίστοιχα, ως $\text{R}'(\text{OH})_2$ και δίνει αντιδράσεις όπως:



1.2.4 Άλλες μεταθετικές αντιδράσεις.

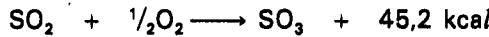
Εκτός από τις παραπάνω κατηγορίες, χρησιμοποιούνται επίσης στη χημική βιομηχανία και πολλές άλλες μεταθετικές αντιδράσεις, όπως π.χ. η **διπλή αντικατάσταση** κατά τη Θέρμανση σε καμίνους μίγματος χλωριούχου νατρίου και θειικού οξέος για την παραγωγή υδροχλωρίου. Η σύσταση των παραπροϊόντων εξαρτάται από τη θερμοκρασία της καμίνου:



1.2.5 Οξειδώσεις, αναγωγές και υδρογονώσεις.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής συνοδεύονται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, από μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως των στοιχείων, δηλαδή από αποβολή ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα άτομα των αντιδρώντων σωμάτων. Η διέγερση των ατόμων για την ανταλλαγή των ηλεκτρονίων και την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αυτών απαιτεί συνήθως υψηλές θερμοκρασίες ή καταλύτες και συνοδεύεται συχνά από την κατανάλωση ή την έκλυση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

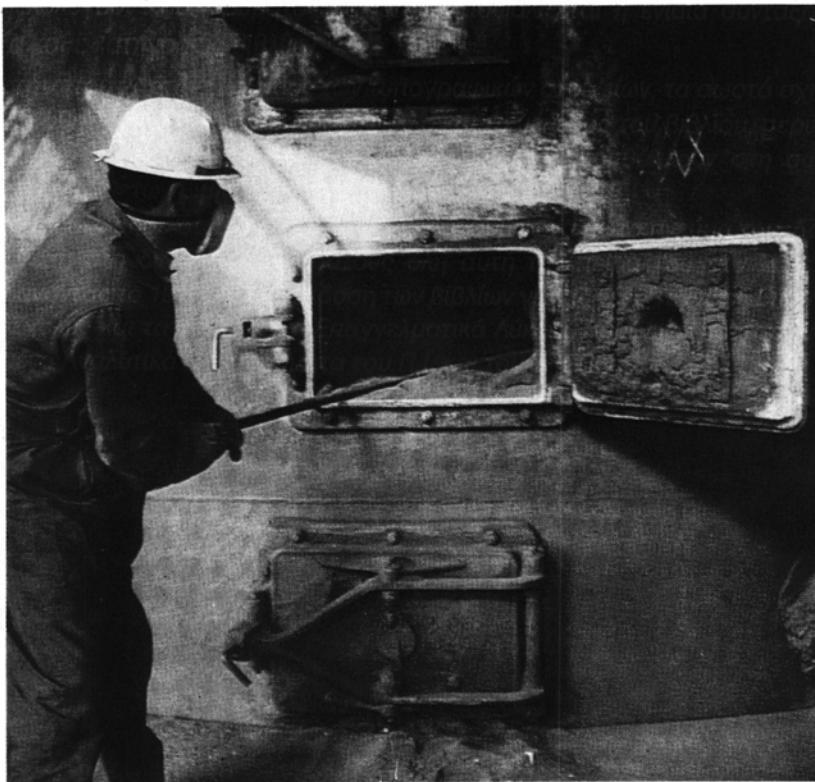
Π.χ. η οξείδωση του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο κατά την παραγωγή του θειικού οξέος



είναι έντονα εξώθερμη και διεξάγεται βιομηχανικά στους 500°C με καταλύτη πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5). Εξώθερμη και καταλυτική είναι επίσης η οξείδωση της αμμωνίας προς μονοξείδιο του αζώτου κατά την παραγωγή νιτρικού οξέος:



Η βιομηχανική αυτή αντίδραση διεξάγεται στους 900°C με καταλύτη κράμα λευκοχρύσου και ροδίου (Pt-Rh).



Σχ. 1.2γ.
Φρύξη σιδηροπυρίτη σε βιομηχανική κάμινο.

Σε πολλές όμως περιπτώσεις οι οξειδώσεις και κυρίως οι διάφορες καύσεις διεξάγονται χωρίς καταλύτες και σε σχετικά λιγότερο υψηλές θερμοκρασίες. Π.χ. η φρύξη του σιδηροπυρίτη, δηλαδή η καύση του σε ρεύμα αέρα, πραγματοποιείται σε καμίνους (σχ. 1.2γ) σε θερμοκρασία 450°C περίπου:



Εκτός από το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, στη χημική βιομηχανία χρησιμοποιούνται και άλλα οξειδωτικά σώματα, όπως το υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4), τα διχρωμικά άλατα ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, και $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), το υποχλωριώδες νάτριο (NaClO), τό όλεουμ (διάλυμα SO_3 σε H_2SO_4), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Το ατμοσφαιρικό οξυγόνο είναι όμως το φθηνότερο από όλα και προτιμάται η χρήση του σε όλες τις περιπτώσεις που μπορεί να πραγματοποιηθεί η οξείδωση με αυτό.

Συγκεκριμένα, ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει 23,2% κατά βάρος οξυγόνο και το κόστος του είναι σχεδόν ασήμαντο, αφού προέρχεται μόνον από τις δαπάνες για τον καθαρισμό του αέρα σε φίλτρα και για τη λειτουργία του αεροσυμπιεστή που τον αναρροφά από την ατμόσφαιρα. Άλλα και το καθαρό οξυγόνο, που παρασκευάζεται με υγροποίηση και απόσταξη του ατμοσφαιρικού αέρα, έχει σχετικά πολύ μικρό κόστος παραγωγής, όπως φαίνεται από τη σύγκριση στον πίνακα 1.2.1

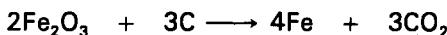
με τις τιμές αγοράς των συνηθεστέρων οξειδωτικών σωμάτων των βιομηχανικών οξειδωτικών διεργασιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.1

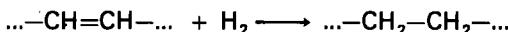
Το κόστος (περίπου) των κυριοτέρων βιομηχανικών οξειδωτικών σωμάτων

Οξυγόνο καθαρό (100%)	10 δρχ/kg
Υποχλωριώδες γάτριο	60 δρχ/kg
Διχρωμικό νάτριο	100 δρχ/kg
Διχρωμικό κάλιο	120 δρχ/kg
Όλεουμ (περιεκτικότητας 40% σε ελεύθερο SO_3)	160 δρχ/kg
Υπερμαγγανικό κάλιο	200 δρχ/kg
Υπεροξείδιο του υδρογόνου (περιεκτικότητας 30%)	240 δρχ/kg

Οι θερμοκρασίες διεξαγωγής των **αναγωγών** όπως και στις οξειδώσεις κυμαίνονται σε μεγάλα όρια. Π.χ. η αναγωγή των σιδηρομεταλλευμάτων στην υψηλάμινο για την παραγωγή μεταλλικού σιδήρου (χυτοσιδήρου) κατά τη συνολική αντίδραση



πραγματοποιείται στους 1100°C και πάνω. Μια ειδικότερη κατηγορία αναγωγών, οι **υδρογονώσεις** οργανικών ενώσεων, διεξάγονται με τή βοήθεια καταλυτών σε ήπιες κατά το δυνατό συνθήκες, ώστε να αποφεύγεται η διάσπαση των σχετικά ευαίσθητων οργανικών σωμάτων. Π.χ. η υδρογόνωση των ελαίων, δηλαδή η προσθήκη ατόμων υδρογόνου στους διπλούς δεσμούς των ακορέστων λιπαρών οξέων,



γίνεται σε θερμοκρασία 180°C και πίεση 5-20 atm με καταλύτη μεταλλικό νικέλιο.

Άλλα αναγωγικά βιομηχανικά σώματα, εκτός από τον άνθρακα και το υδρογόνο, είναι το μίγμα μικρών τεμαχίων σιδήρου και υδροχλωρίου (που εκλύει επίσης υδρογόνο), ο διχλωριούχος κασσίτερος (SnCl_2), το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) κλπ.

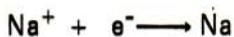
1.2.6 Ηλεκτρολυτικές και άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Η παροχή της απαιτούμενης ενέργειας για τη διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μπορεί να γίνει επίσης με ηλεκτρική μορφή σε ηλεκτρολυτικές συσκευές. Κατά την ηλεκτρόλυση, στην άνοδο πραγματοποιούνται **οξειδώσεις**, δηλαδή απόσπαση ηλεκτρονίων από τα σώματα και στην κάθοδο πραγματοποιούνται **αναγωγές**, δηλαδή παροχή ηλεκτρονίων στα σώματα. Π.χ., κατά μία βιομηχανική μέθοδο ηλεκτρολυτικής παραγωγής χλωρίου και νατρίου από χλωριούχο νάτριο, η ηλεκτρολυτική συσκευή περιέχει τήγμα χλωριούχου νατρίου και τα ηλεκτρόδια της συνδέονται με ηλεκτρική πηγή διαφοράς δυναμικού 7 V (σχ. 1.28). Τότε έχομε στην άνοδο οξείδωση του ανιόντος χλωρίου

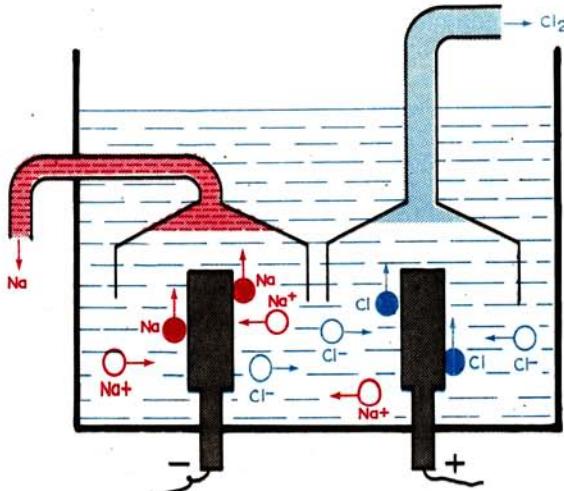


που μετατρέπεται σε αέριο χλώριο και συγκεντρώνεται επάνω από την επιφάνεια

του τήγματος. Συγχρόνως στην κάθοδο γίνεται αναγωγή του κατιόντος νατρίου



που μετατρέπεται σε μεταλλικό νάτριο και καθώς έχει μικρότερο σημείο τήξεως και πυκνότητα από το χλωριούχο νάτριο, επιπλέει και υπερχειλίζει έξω από τη συσκευή.



Σχ. 1.26.

Ηλεκτρολυτική διάταξη για την ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου νατρίου για την παραγωγή μεταλλικού νατρίου και αερίου χλωρίου. Η διάταξη είναι κατάλληλα διαμορφωμένη για την απομάκρυνση των προϊόντων, που συμβαίνει να είναι και τα δυο ρευστά (τήγμα και αέριο) και ελαφρότερα από το ηλεκτρολυτικό υγρό.

Η διαφορά δυναμικού που απαιτείται να εξασκηθεί στα ηλεκτρόδια της ηλεκτρολυτικής συσκευής είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ενεργειακά δυσκολότερη είναι η πραγματοποίηση της αντιδράσεως. Π.χ. για την ηλεκτρολυτική παραγωγή του χαλκού από τα άλατά του εφαρμόζεται συνήθως διαφορά δυναμικού 2,2 V, για τον ψευδάργυρο 3,6 V, για το αλουμίνιο 6 V, για το μαγνήσιο 6,8 V κλπ., δηλαδή τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερο είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής του μετάλλου.

Άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διεξάγονται με τη δημιουργία ηλεκτρικών εκκενώσεων σε αέρια σώματα. Π.χ. το όζον παράγεται από το οξυγόνο καθώς διέρχεται από σωλήνες πού βρίσκονται υπό τάση 10 000 ως 15 000 V. Η μεγάλη αυτή διαφορά δυναμικού δημιουργεί εκκενώσεις δια μέσου του οξυγόνου, που διεγέρουν τα μόριά του και σχηματίζουν τριατομικά μόρια όζοντος:

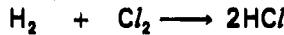
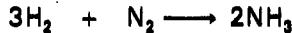


1.2.7 Ανόργανες και οργανικές συνθέσεις.

Πολλά χημικά προϊόντα παράγονται με **συνθετικές μεθόδους**. Η σύνθεση των ανοργάνων χημικών προϊόντων γίνεται συνήθως από τα στοιχεία τους, ενώ στα

οργανικά χημικά προϊόντα επιδιώκεται η οικοδόμηση των μορίων τους με αντιδράσεις μεταξύ οργανικών ενώσεων και άλλων οργανικών ή ανοργάνων ενώσεων.

Παραδείγματα ανόργανης συνθέσεως είναι οι βιομηχανικές παρασκευές της αμμωνίας και του υδροχλωρίου:

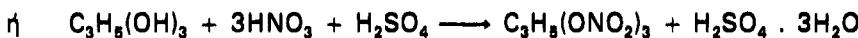
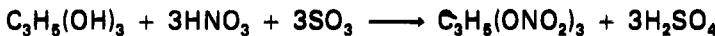


Πολύ συνηθέστερες είναι οι συνθετικές μέθοδοι παραγωγής εκρηκτικών, απορρυπαντικών, πρώτων υλών πολυμερών και άλλων **οργανικών** χημικών προϊόντων. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται κυρίως στην εισαγωγή σε οργανικά μόρια διαφόρων ομάδων, όπως η νιτρική ρίζα ($-\text{NO}_2$), η σουλφονική ρίζα ($-\text{SO}_3\text{H}$) ή άτομα αλογόνων (συνήθως Cl^- ή Br^-). Π.χ. η σημαντικότερη εκρηκτική ύλη, η νιτρογλυκερίνη, παράγεται με **νίτρωση** της γλυκερίνης, που διεξάγεται με προσεκτική ανάμιξη γλυκερίνης, νιτρικού οξέος και όλεουμ υπό ψύξη στους 3°C :



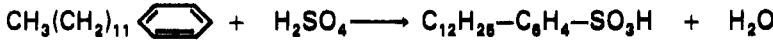
Το όλεουμ (ατμίζον θειικό οξύ) δέν αναγράφεται συνήθως στη χημική εξίσωση της συνθέσεως της νιτρογλυκερίνης. Η αιτία για την παράλειψη είναι ότι το όλεουμ δεν μετέχει στη χημική αντίδραση αλλά προστίθεται μόνο για τις υγροσκοπικές του ιδιότητες. Δηλαδή ο προορισμός του είναι να δεσμεύσει το μεγαλύτερο μέρος του νερού που σχηματίζεται ως παραπροϊόν κατά τη νίτρωση και έτσι, σύμφωνα με το νόμο δράσεως των μαζών, να αυξήσει την απόδοση της αντιδράσεως*.

Βλέπομε λοιπόν ότι οι χημικές εξισώσεις δεν αποκαλύπτουν πάντα όλα τα σώματα που χρησιμοποιούνται κατά την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων, αλλά θά πρέπει κάθε φορά να έχομε περισσότερες πληροφορίες για τη διεξαγωγή των χημικών διεργασιών ώστε να σχηματίζομε μια πληρέστερη εικόνα της κατανάλωσεως πρώτων υλών για την παραγωγή των χημικών προϊόντων. Από την άποψη αυτή θα ήταν σωστότερο η παραπάνω εξίσωση να γράφεται:



ανάλογα με το αν η δέσμευση του νερού γίνεται από το διαλυμένο SO_3 ή από τα μόρια H_2SO_4 του όλεουμ.

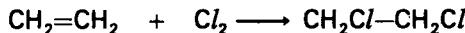
Επίσης με χρησιμοποίηση όλεουμ γίνεται η **σουλφούρωση** του δωδεκυλοβενζολίου και η παραγωγή του δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικού οξέος:



* Ας θυμηθούμε ότι στην περίπτωση αυτή το σύστημα θα τείνει να ισορροπήσει στη σύσταση $(\text{νιτρογλυκερίνη}) \times (\text{νερό})^3$ του μίγματος με λόγο συγκεντρώσεων $(\text{γλυκερίνη}) \times (\text{νιτρικό οξύ})^3$ ίσο με την τιμή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας της αντιδράσεως στη θερμοκρασία 3°C .

Το άλας νατρίου $C_{12}H_{12}-C_6H_4-SO_3Na$ του οξέος είναι το συνηθέστερο δραστικό συστατικό των συνθετικών απορρυπαντικών του εμπορίου (π.χ. του Τάιντ, Ρολ, Όμο κλπ.).

Ένα παράδειγμα **αλογονώσεως** με μεγάλη βιομηχανική εφαρμογή είναι η χλωρίωση του αιθυλενίου και η παραγωγή του διχλωραιθανίου:



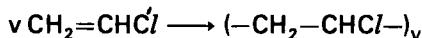
που είναι, όπως θα δούμε παρακάτω, ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή του χλωριούχου πολυβινυλίου ή πολυβινυλοχλωρίδιου (γνωστού στο εμπόριο ως Πιβισί από τα αρχικά PVC της ονομασίας του στα αγγλικά Poly-Vinyl-Chloride). Το PVC είναι το πολυμερές από το οποίο κατασκευάζονται τα περισσότερα από τα φθηνότερα πλαστικά αντικείμενα, π.χ. σωλήνες, καλύματα καθισμάτων, παιδικά παιχνίδια, δίσκοι γραμμοφόνου, μαγνητοταινίες, μονώσεις ηλεκτρικών καλωδίων κλπ.

Οι πρώτες ύλες στα παραπάνω παραδείγματα παραγωγής οργανικών χημικών προϊόντων (εκρηκτικών, απορρυπαντικών, πολυμερών) προέρχονται κατά μεγάλο μέρος από παράγωγα του πετρελαίου. Π.χ. η γλυκερίνη παράγεται συνήθως από προπυλένιο, το δωδεκυλοβενζόλιο από τετραπροπυλένιο και βενζόλιο, το αιθυλένιο από αιθάνιο, δηλαδή από πρώτες ύλες που εξάγονται από το πετρέλαιο. Καταλαβαίνομε λοιπόν γιατί τα πετροχημικά προϊόντα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, έχουν τόσο μεγάλη διάδοση.

1.2.8 Πολυμερισμός

Τα μόρια πολλών αερίων ή υγρών οργανικών ενώσεων, μικρού σχετικά μοριακού βάρους, έχουν την ιδιότητα να **πολυμερίζονται**. Ενώνονται δηλαδή μεταξύ τους υπό την επίδραση της θερμότητας, ακτινοβολιών ή καταλυτών και συνθέτουν μόρια μεγάλου μοριακού βάρους που αποτελούν στερεά σώματα. Τα συνθετικά αυτά πολυμερή προϊόντα είναι οι πρώτες ύλες για την κατασκευή των πλαστικών αντικειμένων. Π.χ. το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) που άναφέρθηκε παραπάνω, σχηματίζεται με ανάμιξη του βινυλοχλωρίδιου ($CH_2=CHCl$) με νερό και καταλύτες (οργανικές ενώσεις μετάλλων) υπό ψύξη, σε μεγάλα δοχεία με αναδευτήρες (σχ. 1.2ε'). Η αντίδραση διαρκεί αρκετές ώρες, π.χ. 6 ως 8, ανάλογα με το βαθμό του επιδιωκόμενου πολυμερισμού, δηλαδή με το μοριακό βάρος του προϊόντος. Τελικά, το πολυμερές σχηματίζει αιώρημα στο νερό και αποχωρίζεται με διίθηση ή φυγοκέντρηση.

Η αντίδραση του πολυμερισμού αυτού παριστάνεται συνήθως από την εξίσωση



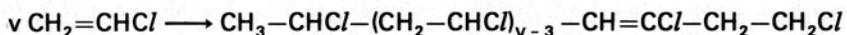
που δηλώνει ότι n μόρια βινυλοχλωρίδιου (π.χ. 10 000 μόρια) μετατρέπονται σε ένα μεγαλομέριο n-πλάσιου μοριακού βάρους. Το μόριο αυτό έχει τη μορφή αλυσίδας, με άκρα, που ο σχηματισμός τους δεν φαίνεται στην παραπάνω εξίσωση ούτε και είναι άλλωστε εντελώς γνωστός. Μπορούμε όμως να υποθέσουμε ότι η αλυσίδα καταλήγει σε κορεσμένες ομάδες, με χρησιμοποίηση ατόμων υδρογόνου που προέρχονται από ένα διπλό δεσμό στο εσωτερικό του μεγαλομορίου. Στην περί-



Σχ. 1.2ε.

Παρακολούθηση της πορείας πολυμερισμού του βινυλοχλωριδίου, από το άνοιγμα μιας θυρίδας στο κάλυμμα του δοχείου αντιδράσεως.

πτωση αυτή η ακριβής στοιχειομετρική εξίσωση του πολυμερισμού θα είναι:



Αν πραγματοποιήσομε έλεγχο στο πλήθος ατόμων, θα δούμε ότι η εξίσωση είναι σωστή.

1.2.9 Διασπάσεις.

Οι περισσότερες χημικές ενώσεις όταν θερμανθούν σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες διασπώνται σε απλούστερα σώματα. Π.χ. ο ασβέστης (οξείδιο του ασβεστίου) παράγεται με **θερμική διάσπαση** του ασβεστολίθου (ανθρακικό ασβέστιο) σε καμίνους θερμοκρασίας 1000°C περίπου:



Παραπροϊόν της διασπάσεως είναι το διοξείδιο του άνθρακα, που συλλέγεται και χρησιμοποιείται στην παραγωγή αεριούχων ποτών, ξηρού πάγου, πυροσβεστήρων κλπ., ή απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα αν δεν υπάρχει αντίστοιχη βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή για την κατανάλωσή του.

Μια ειδική κατηγορία διασπάσεων είναι οι **πυρολύσεις** (ή πυροδιασπάσεις), που εφαρμόζονται στους σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες για τη μετατροπή τους σε ελαφρότερα προϊόντα με μικρότερο μοριακό βάρος. Κατεργασία με πυρόλυση γίνεται συχνά στα προϊόντα της κλασματικής αποστάξεως του

φυσικού πετρελαίου για την παραγωγή άλλων χρησίμων προϊόντων. Π.χ. το βουτάνιο με θέρμανση στους 450°C διασπάται σε προπυλένιο και μεθάνιο:



Παράλληλα γίνεται, σε μικρότερο ποσοστό, και η διάσπαση προς αιθυλένιο και αιθάνιο:



Επίσης με θέρμανση σε υψηλότερη θερμοκρασία ($700^{\circ}\text{-}800^{\circ}\text{C}$) γίνεται η πυρόλυση του προπανίου προς προπυλένιο και υδρογόνο:

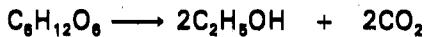


Όλα τα παραπάνω προϊόντα είναι πρώτες ύλες για την παραγωγή πολυμερών και άλλων πετροχημικών προϊόντων. Με πυρόλυση επίσης στους 450°C γίνεται η μετατροπή του διχλωραιθανίου, που συναντήσαμε παραπάνω στο παράδειγμα αλογονώσεως, σε βινυλοχλωρίδιο, με παραπροϊόν το υδροχλώριο:



1.2.10 Ζυμώσεις.

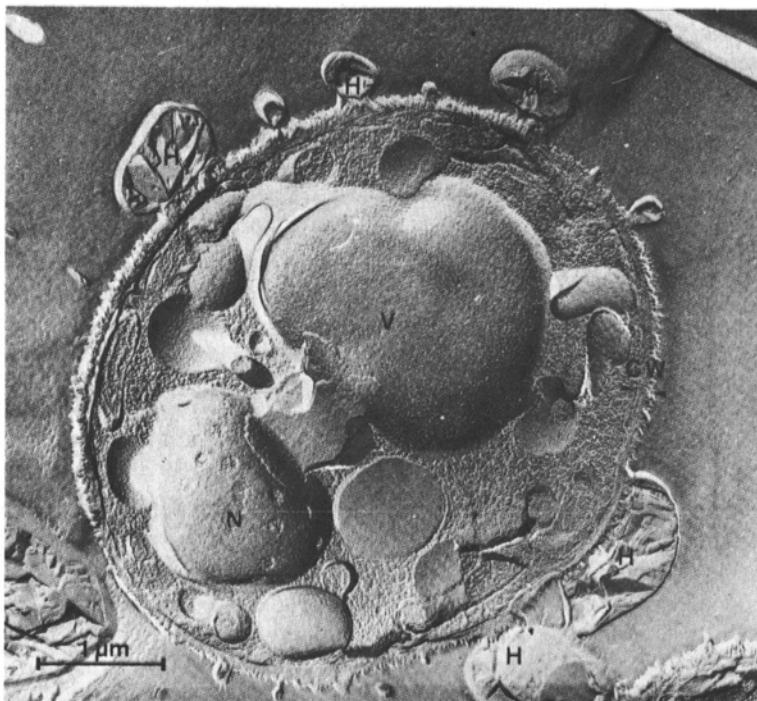
Η διάσπαση ορισμένων οργανικών ενώσεων και η μετατροπή τους σε απλούστερα προϊόντα μπορεί να γίνει επίσης με **βιοχημικές αντιδράσεις**, που επιταχύνονται με την καταλυτική επίδραση μικρής ποσότητας ενζύμων. Τα ενζύματα είναι οργανικές πρωτεΐνικές ενώσεις πολύπλοκης συστάσεως, που εκκρίνονται από έμβιους, δηλαδή ζωντανούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι αναπτύσσονται στο περιβάλλον της αντιδράσεως. Π.χ. το οινόπνευμα (αιθυλική αλκοόλη) παράγεται βιομηχανικά (και βιοχημικά) από το σταφυλοσάκχαρο (γλυκόζη) ή άλλα απλά σάκχαρα με την επίδραση του ενζύμου ζυμάση:



Η ζυμάση εκκρίνεται από μικρούς μύκητες μήκους 0,01 mm περίπου, τους σακχαρομύκητες, που αναπτύσσονται επάνω στις ρόγες των σταφυλιών. Η περιεκτικότητα του ενζύμου στο σακχαρούχο διάλυμα κατά την οινοπνευματική (ή αλκοολική) ζύμωση είναι πολύ μικρή, περίπου 0,01%, και η ευνοϊκή θερμοκρασία είναι $25\text{-}30^{\circ}\text{C}$.

Για την κατανόηση του τρόπου διεξαγωγής της ζυμώσεως μας βοηθάει η φωτογραφία του σχήματος 1.2στ. Δείχνει ένα ζυμούκητα, και συγκεκριμένα ένα σακχαρομύκητα, τη σπιγμή που, μέσω του τοιχώματός του, εκκρίνει το ένζυμο στο σακχαρούχο διάλυμα που τον περιβάλλει. Στη φωτογραφία διακρίνονται πέντε περίπου σημεία εκκρίσεως του ενζύμου.

Λόγω του μικρού μεγέθους και της μεγάλης διασποράς των σακχαρομυκήτων στο σακχαρούχο διάλυμα, το σύστημα σακχαρομύκητες-ένζυμο-διάλυμα θεωρείται ότι είναι **ομογενές**, ότι έχει δηλαδή την ίδια φυσική κατάσταση και χημική σύ-



Σχ. 1.2στ.

Το ένζυμο ζυμάση καθώς εκκρίνεται από διάφορα σημεία της περιμέτρου ενός σακχαρομύκητα μέσα στο σακχαρούχο διάλυμα. Η φωτογραφία είναι από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με μεγέθυνση 17 000 φορές περίπου.

σταση σε όλα του τα μέρη και επομένως αποτελεί μια ενιαία **φάση**. Όπως παρατηρούμε στα παραπάνω παραδείγματα, οι περιπτώσεις ομογενών βιομηχανικών αντιδράσεων, με όλα τα συμμετέχοντα σώματα να σχηματίζουν μίγματα μιας ενιαίας φάσεως, είναι σχετικά λίγες. Εκτός από τις ενζυματικές αντιδράσεις, στην κατηγορία αυτή ανήκουν π.χ. οι εξουδετερώσεις διαλυμάτων και οι μη καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ αερίων. Οι περισσότερες όμως από τις άλλες μη καταλυτικές αντιδράσεις και όλες σχεδόν οι καταλυτικές αντιδράσεις στη χημική βιομηχανία είναι **ετερογενείς** και τα σώματα που συμμετέχουν σ' αυτές σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις. Αυτό δυσκολεύει την καλή ανάμιξη των αντιδρώντων και συνεπάγεται συχνά μειωμένες ταχύτητες των αντιδράσεων και χαμηλές αποδόσεις κατά τη διεξαγωγή τους στις βιομηχανικές συσκευές.

1.3 Η διάρθρωση των χημικών βιομηχανιών.

Σε κάθε χημική βιομηχανία πραγματοποιείται συνήθως μία μόνο χημική διεργασία, όπως π.χ. στην περίπτωση του σχήματος 1.1β (βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου). Το ίδιο επίσης συμβαίνει και στις βιομηχανικές εφαρμογές των περισσοτέρων από τις χημικές αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω. Π.χ., μία μόνο χημική διεργασία διεξάγεται στις βιομηχανίες παραγωγής του ημιυδρίτη γύψου από

τόν ορυκτό γύψο, του χυτοσίδηρου από το σιδηρομετάλλευμα, του χλωρίου και του νατρίου από το χλωριούχο νάτριο, του αλουμινίου από την αλουμίνια, της νιτρογλυκερίνης από τη γλυκερίνη, του όζοντος από το οξυγόνο, του ασβέστη από τον ασβεστόλιθο, του οινοπνεύματος από το σταφυλοσάκχαρο κλπ. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις διεξάγονται στην ίδια βιομηχανία περισσότερες χημικές διεργασίες, η μία ύστερα από την άλλη, που μετατρέπουν βαθμιαία τις πρώτες ύλες σε τελικά προϊόντα, περνώντας διαδοχικά από μια σειρά ενδιάμεσα προϊόντα.

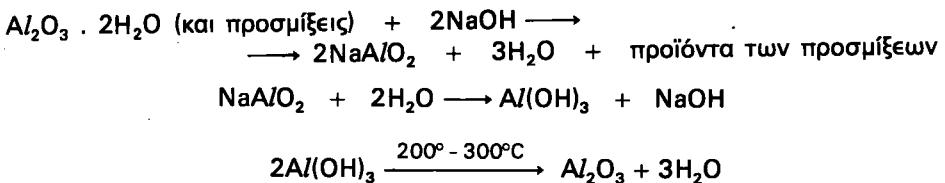
1.3.1 Το παράδειγμα της βιομηχανίας αλουμινίου.

Ας πάρομε ως παράδειγμα την παραγωγή του αλουμινίου. Το σπουδαίο αυτό μέταλλο παράγεται με τήξη μίγματος αλουμίνιας (Al_2O_3) και κρυολίθου (Na_3AlF_6), στο οποίο γίνεται ηλεκτρόλυση, που μπορεί να παρασταθεί από την εξίσωση:

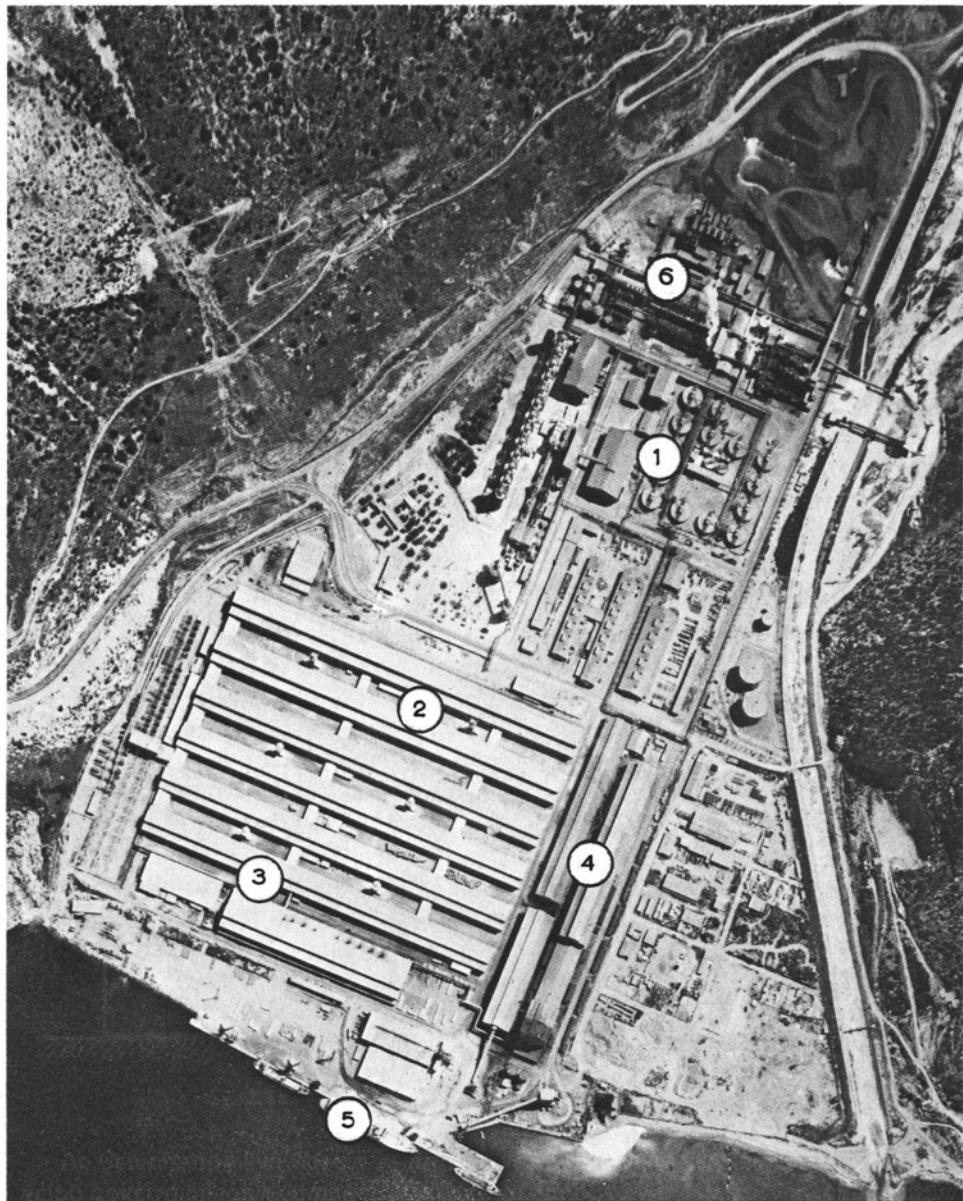


Οι περισσότερες βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου περιορίζονται στην παραπάνω διεργασία. Έχουν δηλαδή, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ως πρώτη ύλη την αλουμίνια και προϊόν το μεταλλικό αλουμίνιο. Υπάρχουν όμως επίσης βιομηχανίες αλουμινίου που έχουν τη δομή ολοκληρωμένου **βιομηχανικού συγκρότηματος**, στο οποίο είναι ενσωματωμένη και η ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμινίου. Περιλαμβάνουν δηλαδή και άλλες βιομηχανικές μονάδες, συνδυασμένες μεταξύ τους, που ξεκινούν από μια φθηνή αρχική πρώτη ύλη (το ορυκτό βωξίτη) και το προϊόν της μιας μονάδας είναι πρώτη ύλη για την επόμενη, μέχρι την παραγωγή έτοιμων τελικών προϊόντων για κατανάλωση στο εμπόριο και τις κατασκευές. Το συγκρότημα συμπληρώνεται με άλλες βιομηχανικές μονάδες, που παράγουν βοηθητικές πρώτες ύλες ή επεξεργάζονται τα διάφορα παραπροϊόντα, ώστε να προκύπτει ένα αυτοδύναμο παραγωγικό σύμπλεγμα ικανό να αξιοποιήσει πλήρως τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί (σχ. 1.3).

Στα βιομηχανικά συγκρότηματα, όπως το παραπάνω, οι διάφορες χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται συνήθως σε διαφορετικές βιομηχανικές μονάδες. Π.χ. στην περίπτωση της βιομηχανίας αλουμινίου, η αρχική πρώτη ύλη, ο βωξίτης (ορυκτό ένυδρο οξείδιο του αργιλίου*) με προσμίξεις Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 κλπ.), μετατρέπεται με διαδοχικές χημικές διεργασίες σε μεταργιλικό νάτριο, υδροξείδιο του αργιλίου και αλουμίνια, από την οποία, όπως είδαμε, γίνεται η ηλεκτρολυτική παραγωγή του μετάλλου. Οι αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις είναι:



* Το στοιχείο Al έχει δύο ισοδύναμες ονομασίες στην ελληνική γλώσσα: **αλουμίνιο** (από το ξενικό alumīnum) και **αργίλιο** (από το ορυκτό άργιλος). Για να αποφύγουμε τη σύγχιση, στο βιβλίο αυτό θα προτιμήσουμε να ονομάζουμε αλουμίνιο το στοιχείο στη μεταλλική μορφή, όπως το ζέρει όλος ο κόσμος, ενώ στις χημικές του ενώσεις θα χρησιμοποιούμε τους περισσότερο καθιερωμένους και εύηχους όρους, που προέρχονται από το αργίλιο (π.χ. μεταργιλικά άλατα, αργιλικές ενώσεις). Για το καθαρό οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) έχει επικρατήσει η ονομασία αλουμίνια, σπανιότερα θράυσης αναφέρεται σε επιστημονικά κείμενα και ως αργιλία.



Σχ. 1.3.

Φωτογραφία από τον αέρα του κτιριακού συγκροτήματος μιας κάθετης βιομηχανίας αλουμινίου στην παραλία Διστόμου της Βοιωτίας. Από το εσωτερικό προς τη θάλασσα διακρίνονται στη σειρά οι βιομηχανικές μονάδες (1) μετατροπής του βωξίτη σε αλουμίνια, (2) ηλεκτρολυτικής παραγωγής του αλουμινίου και (3) παραγωγής αλουμινίου υψηλής καθαρότητας και κραμάτων αλουμινίου. Δεξιά κάτω (4) είναι η μονάδα παραγωγής των ηλεκτρολυτικών ανόδων και δίπλα στη θάλασσα (5) είναι ο αποθήκες και οι λιμενικές εγκαταστάσεις για τη φόρτωση των προϊόντων σε πλοία. Στο άνω δεξιό μέρος της φωτογραφίας (6) είναι τα τμήματα παραγωγής ατμού υψηλής πιέσεως και ο υποσταθμός διανομής ηλεκτρικού ρεύματος για τις ανάγκες των διαφόρων βιομηχανικών μονάδων του συγκροτήματος.

Εκτός λοιπόν από την ηλεκτρόλυση, στην παραπάνω παραγωγική διαδικασία έχουμε διεργασίες εξουδετερώσεως (γιατί το Al_2O_3 συμπεριφέρεται εδώ ως ανυδρίτης του μεταργιλικού οξέος $HAlO_2$), υδρολύσεως και αφυδατώσεως με πύρωση στους 200° - $300^{\circ}C$. Το προϊόν της ηλεκτρολύσεως (τήγμα αλουμινίου) μεταφέρεται στην επόμενη βιομηχανική μονάδα, που είναι ένα χυτήριο, όπου το μέταλλο στερεοποιείται σε χρήσιμα σχήματα (πλάκες, ράβδοι) ή αναμιγνύεται με άλλα μέταλλα και παράγονται διάφορα ελαφρά και ανθεκτικά κράματα, όπως π.χ. το ντουραλουμίνιο (95% Al , 4% Cu , 0,5% Mg και 0,5% Mn), που χρησιμοποιείται στην κατασκευή εξαρτημάτων αυτοκινήτων και αεροπλάνων, ο μπρούντζος αλουμινίου (90% Cu , 10% Al), που είναι ανθεκτικός όπως ο χάλυβας κλπ.

Στις διαδοχικές φάσεις της παραγωγικής διαδικασίας επιδιώκεται να παράγονται ή να διατηρούνται τα ενδιάμεσα προϊόντα σε μορφή ή κατάσταση που να διευκολύνει τη διεξαγωγή της επόμενης διεργασίας. Π.χ. η μορφή των αδιαλύτων προσμίξεων του βωξίτη (και γενικά των στερεών ιζημάτων) να είναι αδρομερής και κρυσταλλική, ώστε να συγκρατούνται εύκολα στα φίλτρα. Επίσης το αλουμίνιο της ηλεκτρολύσεως να διατηρείται ως τήγμα, ώστε να μη δαπανηθεί πάλι ενέργεια για την τήξη του στο χυτήριο κλπ.

1.3.2 Κάθετες και οριζόντιες βιομηχανίες.

Οι βιομηχανίες, όπως του αλουμινίου, οι οποίες κατεργάζονται σχετικά φθηνές πρώτες ύλες που υπάρχουν στη φύση (ορυκτά, φυτικά και ζωικά προϊόντα, πετρέλαιο κλπ.) και τις μετατρέπουν βαθμιαία σε τελικά προϊόντα έτοιμα για κατανάλωση, ονομάζονται **κάθετες βιομηχανίες**. Σε άλλες κατηγορίες βιομηχανιών πραγματοποιούνται επίσης πολλές χημικές διεργασίες, οι οποίες όμως δεν είναι διαδοχικές στην ίδια αρχική πρώτη ύλη. Π.χ. οι βιομηχανίες παραγωγής ανοργάνων χρωμάτων ξεκινούν από ένα μεγάλο πλήθος ημικατεργασμένων πρώτων υλών (οξείδια, άλατα), που είναι συνήθως προϊόντα άλλων βιομηχανιών, και με την κατεργασία τους παράγουν ένα αντίστοιχο πλήθος δικών τους προϊόντων, ώστε να καλύπτουν τις διάφορες ζητήσεις της αγοράς σε ποικιλίες χρωμάτων. Έτσι, μία βιομηχανία χρωμάτων θα χρησιμοποιεί π.χ. οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ή θειούχο ψευδαργύρο (ZnS) για να παράγει λευκό χρώμα, οξείδιο του μολύβδου (Pb_3O_4) ή οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) για κόκκινο, θειούχο κάδμιο (CdS) ή χρωμικό μόλυβδο ($PbCrO_4$) για κίτρινο, οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) για πράσινο, γραφίτη ή αιθάλη για μαύρο, σκόνη αλουμινίου για χρώμα με μεταλλική όψη κλπ. Οι βιομηχανίες του τύπου αυτού, που χρησιμοποιούν πολλές πρώτες ύλες και με σχετικά απλές διεργασίες παράγουν έναν μεγάλο αριθμό συγγενών προϊόντων (όπως είναι οι ποικιλίες των χρωμάτων, τα είδη των καλλυντικών, τα διάφορα φάρμακα κλπ.) ονομάζονται **οριζόντιες βιομηχανίες**.

Για να δοκιμάσουμε τις γνώσεις μας, ας αναρωτηθούμε τώρα σε τι κατηγορία θα κατατάξουμε, με τα κριτήρια που θέσαμε παραπάνω, τη βιομηχανία θειικού οξέος του διαγράμματος στο σχήμα 1.16. Ασφαλώς δεν είναι οριζόντια βιομηχανία, αφού έχει μία μόνο κύρια πρώτη ύλη (το σιδηροπυρίτη) και ένα κύριο προϊόν (το θειικό οξύ), ανεξάρτητα από το αν παράγεται σε έναν αριθμό διαφορετικών ποιοτήτων, όπως πυκνό θειικό οξύ 98% ή 100% H_2SO_4 , ατμίζον θειικό οξύ κλπ. Δεν είναι όμως ούτε κάθετη βιομηχανία, γιατί τα προϊόντα της δεν είναι έτοιμα για εμπορία και τελική κατανάλωση. Θα μπορούσε να εξελιχθεί σε κάθετη βιομηχανία αν

συμπληρωνόταν π.χ. με μια μονάδα χρησιμοποιήσεως του θειικού οξέος για παραγωγή γεωργικών λιπασμάτων, ετοίμων για κατανάλωση στους αγρούς. Έτσι η βιομηχανία του σχήματος 1.1δ αποτελεί απλώς ένα βιομηχανικό συγκρότημα, που μπορεί να αναλυθεί σε τρεις διαδοχικές βιομηχανικές μονάδες:

- Της φρύξεως του σιδηροπυρίτη.
- της καταλυτικής οξειδώσεως του διοξειδίου του θείου και
- της απορροφήσεως του τριοξειδίου του θείου.

1.4 Η απόδοση των χημικών διεργασιών.

Μια χημική εξίσωση, όπως π.χ. η $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ μας λέει ότι 1 μόριο υδρογόνου (ή 1 γραμμομόριο, δηλαδή 2 g) ενώνεται με μισό μόριο οξυγόνου (ή μισό γραμμομόριο, δηλαδή 16 g) και παράγεται 1 μόριο νερού (ή 1 γραμμομόριο, δηλαδή 18 g). Η χημική αντίδραση που περιγράφεται από τήν παραπάνω εξίσωση είναι **ακαριαία** και **πλήρης**. Μόλις δοθεί στο αέριο μίγμα από 2 g υδρογόνου και 16 g οξυγόνου, η κατάλληλη διέγερση (π.χ. ένας ηλεκτρικός σπινθήρας), προκαλείται η άμεση, εκρηκτική μετατροπή του σε 18 g υδρατμού.

1.4.1 Η ταχύτητα και η ισορροπία των αντιδράσεων.

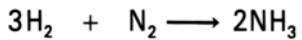
Οι περισσότερες όμως χημικές αντιδράσεις δεν είναι ακαριαίες ή πλήρεις, αλλά πραγματοποιούνται με μια μετρήσιμη ταχύτητα και συχνά φαίνεται να σταματούν χωρίς να έχει γίνει ολοκληρωτική μετατροπή των αντιδρώντων σωμάτων σε προϊόντα. Π.χ. η διάβρωση (το σκούριασμα) στην επιφάνεια των σιδερένιων αντικειμένων είναι μια χημική αντίδραση που εξελίσσεται με σχετικά αργό ρυθμό και μπορούμε να την παρακολουθήσουμε. Η σκουριά αποτελείται από ένυδρο οξείδιο του σιδήρου (όπως το $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο σχηματισμός της οφείλεται στην επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα και της υγρασίας πάνω στο σίδηρο:



Η ταχύτητα της αντιδράσεως, δηλαδή η ποσότητα του σιδήρου που αντιδρά ανά μονάδα επιφάνειας του αντικειμένου, εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Π.χ. σε ξηρές περιοχές αντιδρούν περίπου 0,03 g Fe ετησίως ανά cm^2 επιφάνειας, ενώ σε περιοχές με υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας στην ατμόσφαιρα, δημος είναι σε υγρά κλίματα ή κοντά στη θάλασσα, η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι σημαντικά μεγαλύτερη και η φθορά του σιδήρου φθάνει τα 2 ως 3 g ετησίως ανά cm^2 επιφάνειας. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα σιδερένια αντικείμενα (π.χ. τα κάγκελα ενός κιγκλιδώματος, η στέγη ενός υποστέγου, τα ελάσματα ενός πλοίου ή τα εξαρτήματα ενός αυτοκινήτου) σκουριάζουν και καταστρέφονται ταχύτερα στις υγρές ή παραθαλάσσιες περιοχές (σχ. 1.4a).

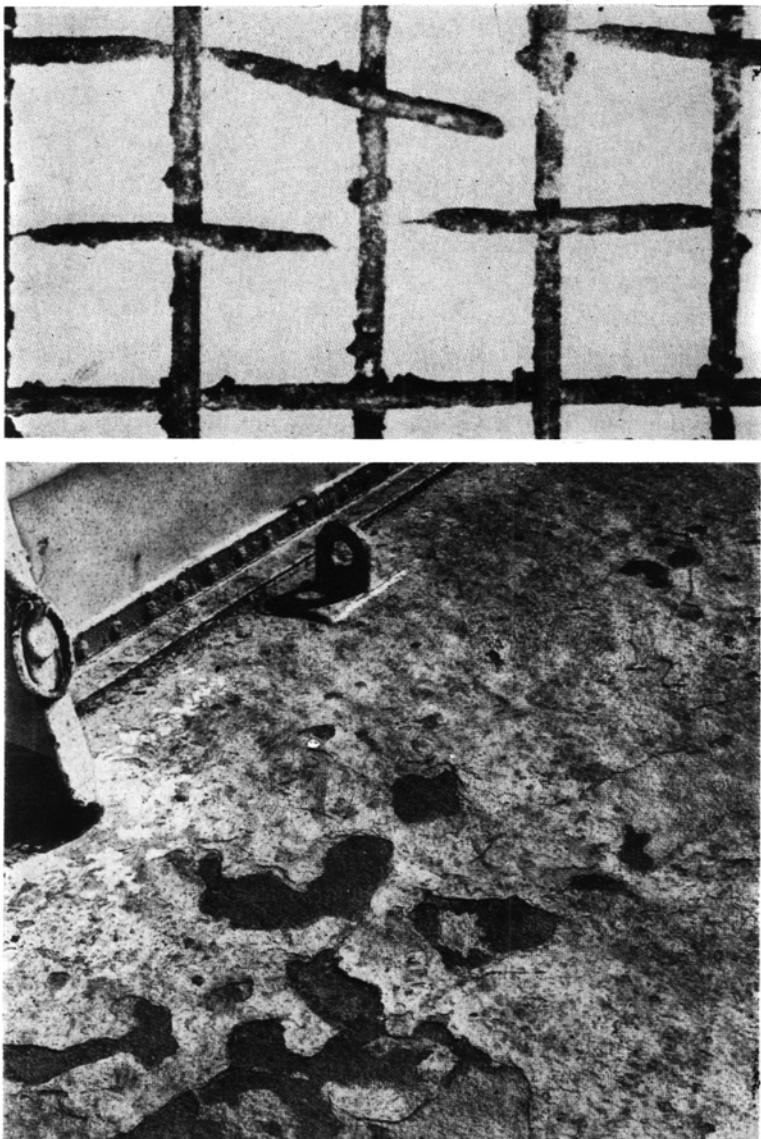
Υστέρα από ένα μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα, π.χ. 10-20 χρόνια, ολόκληρο τό σιδερένιο αντικείμενο θα έχει μετατραπεί σε ένυδρο οξείδιο και η αντίδραση θα σταματήσει, αφού θα έχει εξαντληθεί πλήρως το ένα από τα αντιδρώντα σώματα, (ο Fe), της παραπάνω εξίσωσεως. Άλλες όμως χημικές αντιδράσεις σταματούν νωρίτερα, όταν δηλαδή ένα μέρος μόνον από τα αντιδρώντα σώματα μετατραπεί σε προϊόντα της αντιδράσεως. Π.χ. το μίγμα υδρογόνου και αζώτου σε μοριακή α-

νάλογία 3 προς 1, αντιδρά και σχηματίζει αμμωνία



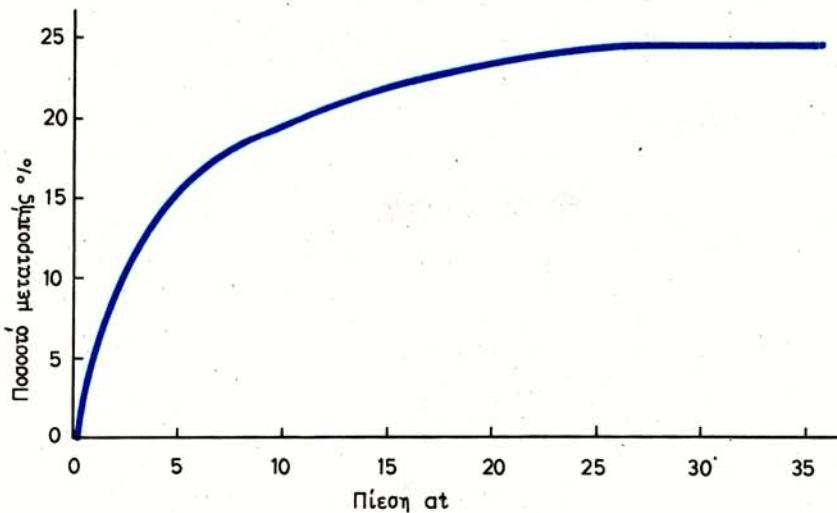
σε ποσοστό που, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4β, δεν ξεπερνά ένα όριο, όσος χρόνος και αν περάσει.

Συγκεκριμένα, στο παράδειγμα του σχήματος, το υδρογόνο και το άζωτο αντι-



Σχ. 1.4α.

Έντονη διάβρωση χαλύβδινου πλέγματος (άνω) και χαλύβδινου ελάσματος σε κατάστρωμα πλοίου (κάτω), ύστερα από πολυετή παραμονή στο ύπαιθρο.



Σχ. 1.4b.

Η μεταβολή του ποσοστού μετατροπής του μίγματος υδρογόνου και αζώτου σε αμμωνία, σε συνάρτηση με το χρόνο αντιδράσεως υπό συνθήκες πιέσεως 300 at και θερμοκρασίας 500°C με χρησιμοποίηση καταλύτη.

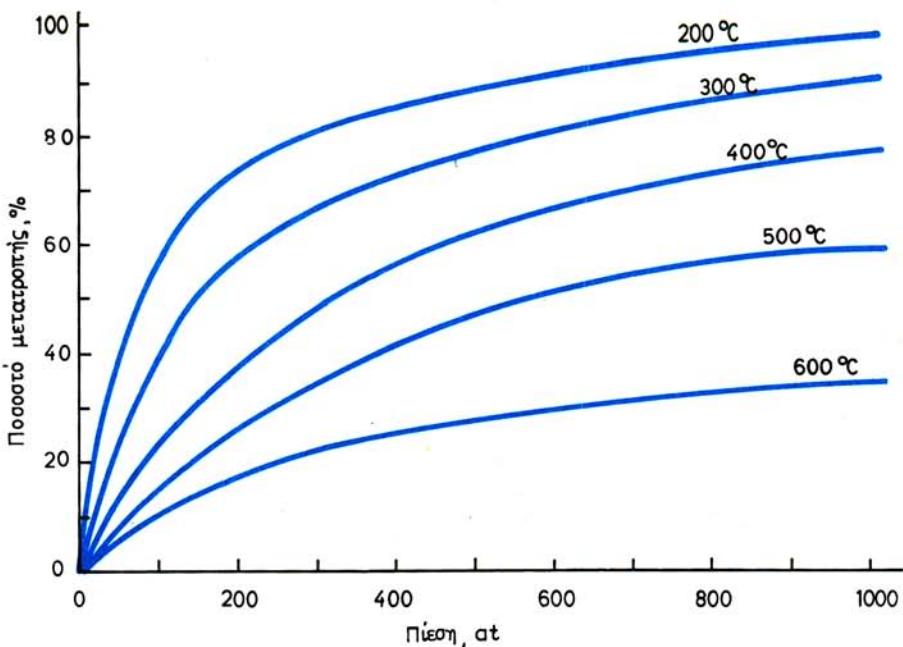
δρούν μεταξύ τους και μετατρέπονται με κάποια ταχύτητα σε αμμωνία, μέχρι να φθάσει η μετατροπή στο 25% περίπου της ποσότητας των αντιδρώντων σωμάτων. Π.χ. αν το αρχικό μίγμα περιείχε 3 γραμμομόρια υδρογόνου (δηλαδή 6 g) και 1 γραμμομόριο αζώτου (δηλαδή 28 g), θα παραχθούν τελικά $25/100 \times (6 + 28) = 8,5$ g αμμωνίας και θα παραμείνουν χωρίς να αντιδράσουν $75/100 \times 6 = 4,5$ g υδρογόνου και $75/100 \times 28 = 21$ g αζώτου. Το σχηματιζόμενο αέριο μίγμα των 8,5 g NH_3 , 4,5 g H_2 και 21 g N_2 αποτελεί ένα σύστημα σωμάτων που βρίσκεται σε **κατάσταση ισορροπίας** και η σύστασή του παραμένει αμετάβλητη με το χρόνο, εφόσον οι συνθήκες (στο παράδειγμά μας πίεση 300 at και θερμοκρασία 500°C) διατηρούνται σταθερές.

Το ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων σωμάτων, δηλαδή το πηλίκον της ποσότητας των προϊόντων της αντιδράσεως δια της αρχικής ποσότητας των αντιδρώντων σωμάτων, εκφράζει την **απόδοση της αντιδράσεως**. Στο παραπάνω παράδειγμα η απόδοση της αντιδράσεως συνθέσεως της αμμωνίας είναι 25%, όσο είναι δηλαδή η τιμή του κλάσματος $\frac{8,5}{6 + 28} = 0,25 = 25\%$. Σε διαφορετικές πιέσεις

και θερμοκρασίες, το ποσοστό μετατροπής (η απόδοση της αντιδράσεως) στην κατάσταση ισορροπίας παίρνει διάφορες τιμές (σχ. 1.4γ) και στις πιο ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να πλησιάσει το 100%. Π.χ. για πίεση 1000 at και θερμοκρασία 200°C η απόδοση της συνθέσεως της αμμωνίας φθάνει το 98,3%. Η αντίδραση όμως έχει, στη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία των 200°C, πολύ μικρή ταχύτητα και απαιτούνται πολλές ημέρες για να πραγματοποιηθεί η απόδοση αυτή, δηλαδή, για να αποκατασταθεί η ισορροπία του συστήματος.

1.4.2 Η σημασία της ωριαίας αποδόσεως των διεργασιών.

Στη χημική βιομηχανία, όπως άλλωστε σε κάθε βιομηχανία ή παραγωγική εργα-



Σχ. 1.4γ.

Διάγραμμα ευρέσεως του ποσοστού μετατροπής του μίγματος υδρογόνου και αζώτου σε αμμωνία στην κατάσταση ισορροπίας, για πιέσεις μέχρι 1000 at και για θερμοκρασίες 200°, 300°, 400°, 500° και 600°C.

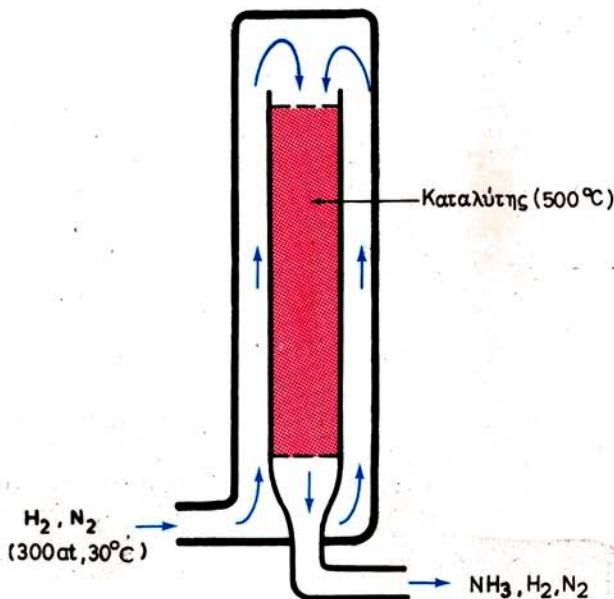
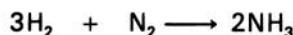
σία, επιδιώκεται βελτίωση της **παραγωγικότητας**, ώστε το κόστος του προϊόντος να είναι χαμηλό και έτσι η βιομηχανία να είναι ανταγωνιστική στην εγχώρια και τη διεθνή αγορά. Αύξηση της παραγωγικότητας, εκτός από μικρότερη κατανάλωση υλικών και ενέργειας σημαίνει επίσης μικρότερη απασχόληση εργασίας και δαπάνης κεφαλαίων ανά μονάδα παραγομένου προϊόντος, δηλαδή ανά τόννο (αν το προϊόν μετριέται σε μάζα), ή ανά κυβικό μέτρο (αν μετριέται σε όγκο), ή ανά τεμάχιο (αν μετριέται σε πλήθος) κλπ. Επομένως μεγαλύτερη πρακτική σημασία από τη θεωρητική απόδοση των αντιδράσεων στην κατάσταση ισορροπίας, η οποία για να πραγματοποιηθεί μπορεί να απαιτεί την απασχόληση των βιομηχανικών συσκευών για μεγάλο χρονικό διάστημα, έχει η αναγωγή της αποδόσεως στη μονάδα του χρόνου. Η **ωριαία απόδοση** των χημικών διεργασιών εκφράζεται με το πηλίκον Q/t της ποσότητας των παραγομένων προϊόντων διά του χρόνου που απαιτήθηκε για την επίτευξη της παραγωγής αυτής στις βιομηχανικές συσκευές. Π.χ. αν ένα μίγμα από 60 kg H₂ και 280 kg N₂ αντιδράσει για 2 min στις συνθήκες του σχήματος 1.4β, το ποσοστό μετατροπής θα είναι περίπου 15% και επομένως θα παραχθούν 15/100 (60 + 280) = 51 kg NH₃. Στην περίπτωση αυτή η ωριαία απόδοση της διεργασίας θα είναι:

$$\frac{Q=51}{t \ 2/60} = 1530 \text{ kg/h}$$

Το κλάσμα 2/60 στον παρονομαστή εκφράζει τη μετατροπή των λεπτών (min) σε ώρες (h). Συχνά είναι πιο εύχρηστο αντί για την ώρα να παίρνουμε ως μονάδα

χρόνου την ημέρα, το μήνα ή το έτος. Στην περίπτωση αυτή η αντίστοιχη ποσότητα των παραγομένων προϊόντων θα αποτελεί την ημερήσια, τη μηνιαία ή την ετήσια απόδοση της διεργασίας.

Ο χρόνος που διατίθεται για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων στη χημική βιομηχανία καθορίζεται από το ρυθμό τροφοδοσίας των χώρων στους οποίους πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις και συμπίπτει με τη διάρκεια της παραμονής των αντιδρώντων σωμάτων στις ευνοϊκές συνθήκες για την πραγματοποίησή της. Στο παράδειγμα της συνθέσεως της αμμωνίας, η αντίδραση:

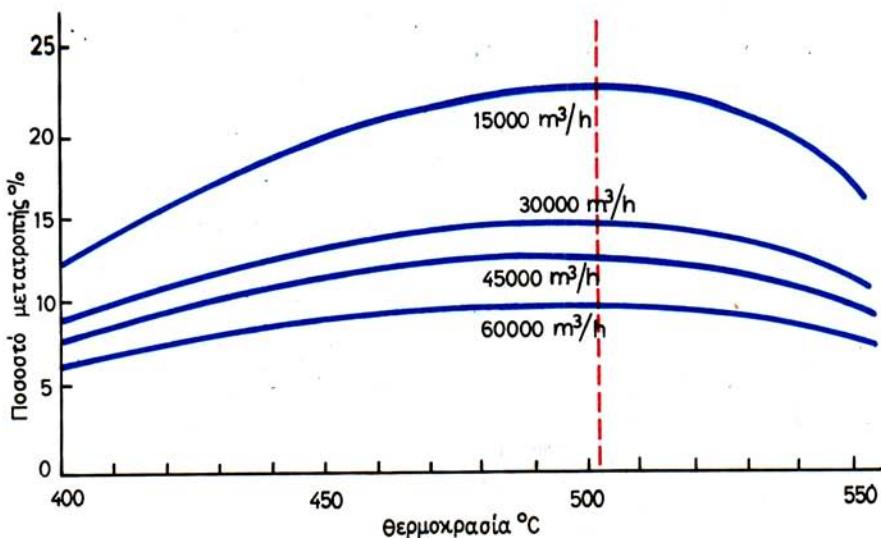


Σχ. 1.46.

Απλοποιημένη απεικόνιση της τομής ενός αντιδραστήρα συνθέσεως αμμωνίας.

Το μίγμα του υδρογόνου και του αζώτου διοχετεύεται υπό πίεση 300 at στον εξωτερικό σωλήνα και θερμαίνεται από τη θερμότητα που εκλύεται κατά την εξώθερμη αντίδραση συνθέσεως. Η αντίδραση αυτή διεξάγεται στον εσωτερικό σωλήνα που περιέχει τον καταλύτη και διατηρείται στους 500°C. Το μίγμα των αερίων που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα αποτελείται από την αμμωνία που σχηματίσθηκε και από τις ποσότητες του υδρογόνου και αζώτου που δεν αντέδρασαν. Οι ποσότητες αυτές στη συνέχεια θα ανακυκλωθούν.

διεξάγεται με ικανοποιητική απόδοση όταν τα αντιδρώντα αέρια βρίσκονται σε πίεση 300 at και θερμοκρασία 500°C και είναι σε επαφή με ένα στερεό καταλύτη. Η κατασκευή ενός κατάλληλου αντιδραστήρα, δηλαδή ενός χώρου όπου να παρέχονται στο μίγμα του υδρογόνου και του αζώτου οι ευνοϊκές αυτές συνθήκες, είναι σχετικά εύκολη (σχ. 1.46). Όσο βραδύτερα περνάει το μίγμα των αερίων από τον αντιδραστήρα, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων σωμάτων στις ευνοϊκές συνθήκες και επομένως, σύμφωνα με το διάγραμμα του σχήματος 1.4β, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το ποσοστό μετατροπής τους σε αμμω-



Σχ. 1.4e.

Διάγραμμα ευρέσεως του ποσοστού μετατροπής του μίγματος υδρογόνου και αζώτου σε αμμωνία, που πραγματοποιείται υπό πίεση 300 atm για διάφορους ρυθμούς τροφοδοσίας (15.000, 30.000, 45.000 και 60.000 m³/h) και για θερμοκρασίες από 400° μέχρι 550°C. Οι μετρήσεις έγιναν σε αντιδραστήρα μήκους 12 m, εσωτερικής διαμέτρου 1 m, που περιέχει καταλύτη Fe₂O₃. Οι παροχές των αερίων (m³/h) αναφέρονται στις κανονικές συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας.

vía. Συγκεκριμένα, όπως δείχνει το σχήμα 1.4e, η απόδοση της αντιδράσεως, που είναι μόλις 10% όταν το μίγμα διοχετεύεται με τη μεγάλη παροχή των 60.000 m³/h, αυξάνεται διαδοχικά σε 13%, 15% και 23%, καθώς η παροχή μειώνεται αντιστοιχά σε 45.000 m³/h, 30.000 m³/h και 15.000 m³/h, ώστε τα αέρια να παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο χώρο του καταλύτη.

Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε, σχετικά με το παραπάνω παράδειγμα, ότι, αν και εκ πρώτης όψεως φαίνεται παράδοξο, μεγαλύτερη ωριαία απόδοση της διεργασίας εξασφαλίζεται όταν τα αέρια διοχετεύονται στον αντιδραστήρα με μεγάλες ταχύτητες, έστω και αν το ποσοστό μετατροπής τους είναι σημαντικά μικρότερο.

Η μείωση του ποσοστού μετατροπής υπερκαλύπτεται από την αύξηση των ποσοτήτων των πρώτων υλών που διέρχονται από τον αντιδραστήρα. Π.χ. σύμφωνα με τις τιμές που αναφέραμε παραπάνω, όταν η παροχή των αερίων είναι 60.000 m³/h, θα μετατραπεί σε αμμωνία ποσότητα $60.000 \times 10/100 = 6.000 \text{ m}^3/\text{h}$, ενώ με τη βραδύτερη ταχύτητα διοχετεύσεως που αντιστοιχεί σε παροχή 15.000 m³/h, θα μετατραπεί σε αμμωνία μία ποσότητα των αερίων μόλις $15.000 \times 23/100 = 3.450 \text{ m}^3/\text{h}$.

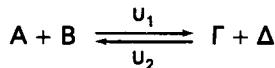
1.4.3 Οι τρόποι αυξήσεως της αποδόσεως.

Η πραγματοποίηση υψηλών ωριαίων αποδόσεων στις χημικές διεργασίες, που αποτελεί βασική επιδίωξη της χημικής τεχνολογίας, προϋποθέτει αυξημένες ταχύτητες διεξαγωγής των αντιδράσεων στις βιομηχανικές συσκευές. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη εκμετάλλευση ενός ή περισσοτέρων από τους παρακάτω παράγοντες που επηρεάζουν ευνοϊκά την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων, δηλαδή τη μεταβολή της ποσότητας των αντιδρώντων σωμάτων ή των προϊόντων

της αντιδράσεως στη μονάδα του χρόνου:

1) **Καλή ανάμιξη και αύξηση της συγκεντρώσεως** των αερίων και υγρών αντιδρώντων σωμάτων ή της ειδικής επιφάνειας των στερεών (θραύση και άλεση), ώστε να δίνεται η δυνατότητα σε περισσότερα μόρια και άτομα να μετέχουν στη χημική αντίδραση.

2) **Απομάκρυνση των προϊόντων της αντιδράσεως** αμέσως μετά το σχηματισμό τους, με εφαρμογή διαφόρων φυσικών διεργασιών διαχωρισμού όπως η απόσταξη, η κρυστάλλωση ή η απορρόφηση, ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση. Με τον τρόπο αυτό περιορίζεται η ταχύτητα u_2 της αντίστροφης (από δεξιά προς αριστερά) φοράς των αμφιδρόμων αντιδράσεων:

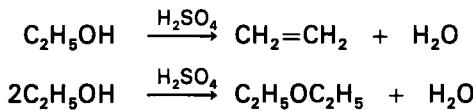


και η εκ νέου μετατροπή των προϊόντων Γ και Δ στη μορφή των αντιδρώντων σωμάτων A και B . Η μετατροπή αυτή θα είχε ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη μείωση της ταχύτητας της πραγματικής μεταβολής u των αντιδρώντων σωμάτων σε πρόδιόντα ($u = u_1 - u_2$).

3) **Αύξηση της Θερμοκρασίας** των αντιδρώντων σωμάτων, ώστε τα μόρια και άτομα να αποκτήσουν μεγαλύτερη ενέργεια και να αυξηθεί η πιθανότητα πραγματοποίησεως χημικών αντιδράσεων. Ενέργειακή διέγερση των μορίων και ατόμων μπορεί να γίνει επίσης με την επίδραση ακτινοβολιών (κυρίως υπεριώδους ακτινοβολίας), αλλά πολύ σπάνια εφαρμόζεται στις βιομηχανικές διεργασίες.

4) **Χρησιμοποίηση καταλυτών**, δηλαδή σωμάτων που επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις χωρίς να υφίστανται τα ίδια μεταβολή στη σύστασή τους. Η επιλογή των καταλυτών στις χημικές διεργασίες γίνεται με τεχνικά και οικονομικά κριτήρια. Π.χ. καταλυτική δράση για την οξείδωση του SO_2 σε SO_3 παρουσιάζουν διάφορα στερεά, όπως ο λευκόχρυσος (Pt), το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και το οξείδιο του βαναδίου (V_2O_5). Προτιμάται όμως γενικά στη βιομηχανία η χρησιμοποίηση του V_2O_5 , γιατί πλεονεκτεί ως πρός τό Pt από την πλευρά του κόστους και ως πρός το Fe_2O_3 από την πλευρά της αποδόσεως.

Καταλύτες χρησιμοποιούνται επίσης, σε συνδυασμό με τις κατάλληλες συνθήκες, για να κατευθύνουν τις χημικές αντιδράσεις προς το επιθυμητό προϊόν. Π.χ. κατά την επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε αιθυλική αλκοόλη πραγματοποιούνται συγχρόνως οι δύο παράλληλες αντιδράσεις αφυδατώσεως:



Σε Θερμοκρασία 160-170°C και με καταλύτη Al_2O_3 ευνοείται η πρώτη αντίδραση και παράγεται αιθυλένιο, ενώ σε κάπως χαμηλότερη Θερμοκρασία (140°C) και χωρίς καταλύτη, ευνοείται η δεύτερη αντίδραση και παράγεται αιθυλαιθέρας. Και οι δύο παραπάνω αντιδράσεις εφαρμόζονται βιομηχανικά για την παραγωγή του ενός ή του άλλου προϊόντος.

5) **Κατάλληλη ρύθμιση της Θερμοκρασίας** και της πιέσεως ώστε να μετατοπισθεί η θέση της χημικής ισαρροπίας του συστήματος των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντιδράσεως και να ευνοηθεί η προς τα δεξιά πορεία της.

Χαμηλές θερμοκρασίες επιτείνουν την τάση μετατροπής των αντιδρώντων σωμάτων σε προϊόντα και αυξάνουν την απόδοση στις εξώθερμες αντιδράσεις, όπως είδαμε παραπάνω στην περίπτωση της συνθέσεως της αμμωνίας ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + 22,8 \text{ kcal}$). Αντίθετα, οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη διεξαγωγή των ενδοθέρμων αντιδράσεων. Εξάλλου οι υψηλές πιέσεις ευνοούν τις αντιδράσεις των αερίων που συνοδεύονται από συστολή του όγκου, όπως πάλι η σύνθεση της αμμωνίας, ενώ οι χαμηλές πιέσεις ευνοούν τις αντιδράσεις των αερίων που συνοδεύονται από αύξηση του όγκου.

Είναι φανερό ότι στις περιπτώσεις που η μείωση της θερμοκρασίας αποτελεί ευνοϊκό παράγοντα στη μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας του συστήματος, δεν θα παύσει να έχει συγχρόνως δυσμενή επίδραση στην ταχύτητα της αντιδράσεως, αφού, όπως είδαμε, συνεπάγεται μείωση της ενέργειας των αντιδρώντων σωμάτων. Οι βιομηχανικές συνθήκες που προκρίνονται στις προβληματικές αυτές περιπτώσεις, είναι εκείνες όπου οι ανταγωνιζόμενοι παράγοντες δίνουν τη μέγιστη αριαία απόδοση της διεργασίας.

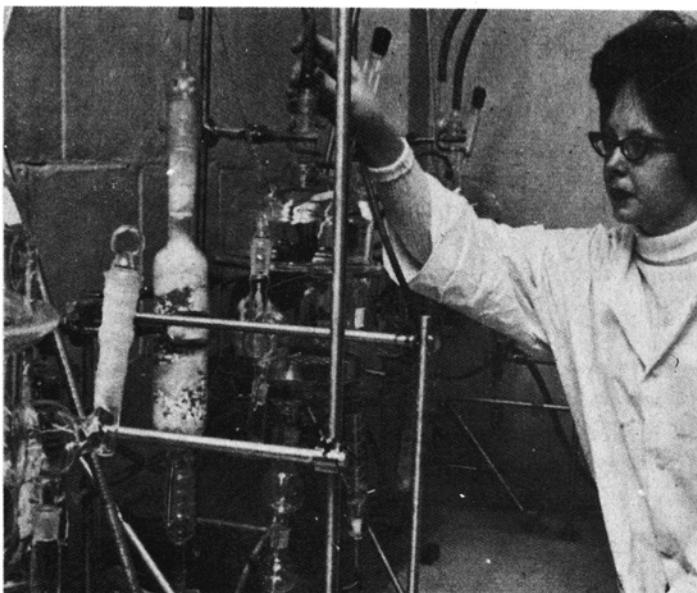
Στο σχήμα 1.4ε βλέπομε ότι οι αποδόσεις της εξώθερμης αντιδράσεως συνθέσεως της αμμωνίας σε πίεση 300 at αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 500°C . Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στην περιοχή αυτή επικρατεί η ευνοϊκή επίδραση της θερμοκρασίας στην αύξηση της ταχύτητας της αντιδράσεως. Στις ανώτερες όμως θερμοκρασίες οι αποδόσεις της αντιδράσεως πέφτουν, γιατί η ευνοϊκή αυτή επίδραση ανατρέπεται από τη δυσμενή επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας της εξώθερμης αντιδράσεως. Προφανώς η ενδεδειγμένη θερμοκρασία για τη διεξαγωγή της αντιδράσεως είναι στους 500°C . Επίσης, είχαμε προηγουμένως διαπιστώσει ότι $60\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ είναι η ενδεδειγμένη παροχή αερίων για την εξασφάλιση της μέγιστης ωριαίας αποδόσεως της διεργασίας συνθέσεως της αμμωνίας. Ο συνδυασμός τεχνικών στοιχείων, όπως τα παραπάνω, εφαρμόζεται στην πράξη από τη χημική τεχνολογία για την επιλογή των πλεονεκτικών συνθηκών διεξαγωγής των χημικών αντιδράσεων σε βιομηχανική κλίμακα.

1.5 Η βιομηχανική έρευνα.

1.5.1 Οι ερευνητικοί στόχοι στη βιομηχανία.

Η εξέλιξη και πρόοδος της χημικής τεχνολογίας οφείλεται στη συνεχή αναζήτηση νέων χημικών αντιδράσεων ή βελτιωμένων συνθηκών για την αύξηση των αποδόσεων και τη μείωση του κόστους στις βιομηχανικές διεργασίες. Επιδιώκεται επίσης ο περιορισμός της καταναλώσεως καυσίμων ή ενέργειας και η αποφυγή μολύνσεως του περιβάλλοντος από τη λειτουργία των βιομηχανιών. Στα ερευνητικά εργαστήρια των μεγάλων βιομηχανιών, των πανεπιστημίων ή πολυτεχνείων και των ερευνητικών κέντρων των διαφόρων χωρών διεξάγονται συστηματικά προγράμματα ερευνών, πολλά από τα οποία καταλήγουν στη δημιουργία νέων προϊόντων, στην ανάπτυξη νέων μεθόδων παραγωγής ή στη συγκέντρωση χρησίμων στοιχείων, όπως εκείνα που περιέχονται στα διαγράμματα των σχημάτων 1.4β, 1.4γ και 1.4ε. Η εργαστηριακή μελέτη των χημικών αντιδράσεων (σχ. 1.5α) δίνει τις σίγουρες βάσεις για τη θεμελίωση της χημικής τεχνολογίας.

Τα πρώτα στάδια της έρευνας διεξάγονται με μικρές ποσότητες υλικών σε εργαστηριακές συσκευές μικρών διαστάσεων. Π.χ. στη συσκευή του σχήματος 1.5β το

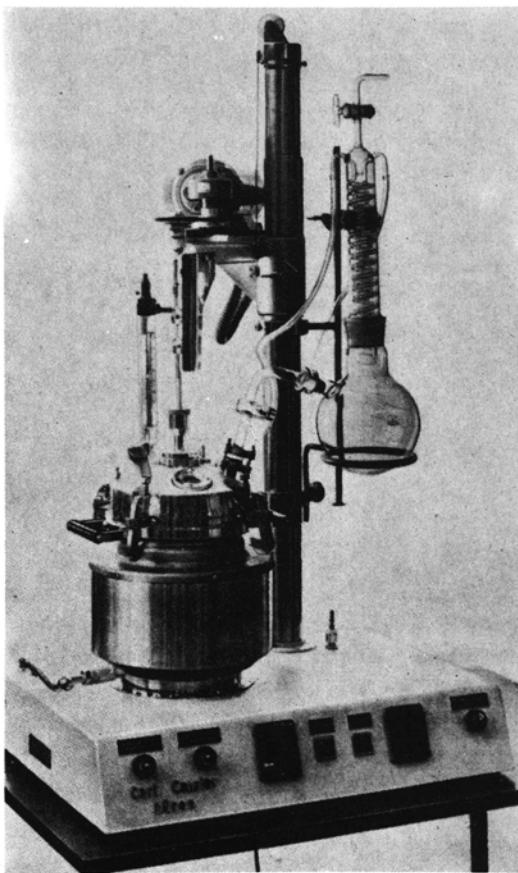


Σχ. 1.5α.

Εκτέλεση εργαστηριακού πειράματος για τη μελέτη μιας βιομηχανικής χημικής αντιδράσεως.

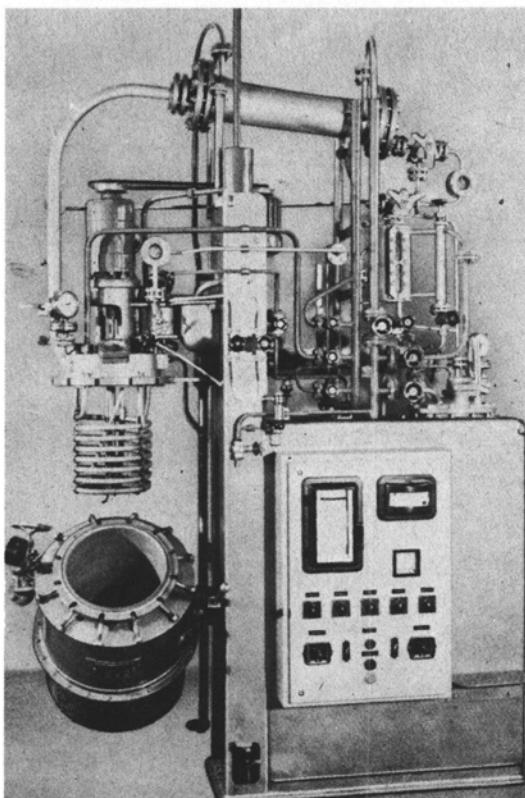
Σχ. 1.5β.

Εργαστηριακή συσκευή για τη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων. Αριστερά είναι το δοχείο της αντιδράσεως μέσα σε θερμαινόμενο χιτώνα και δεξιά είναι ένας ψυκτήρας με τη φιάλη συγκεντρώσεως των προϊόντων.



δοχείο που γίνεται η χημική αντίδραση έχει χωρητικότητα μόλις 4 l. Όταν προκύψουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα και απαιτηθεί η εξαγωγή συμπερασμάτων που δεν μπορούν να προκύψουν στη μίκρη αυτή κλίμακα, η έρευνα μεταφέρεται σε μεγαλύτερες συσκευές (σχ. 1.5γ και 1.5δ), όπου η μελέτη των φαινομένων διεξάγεται σε ημιβιομηχανική κλίμακα, δηλαδή συνθηκες πλησιέστερες προς τις βιομηχανικές.

Ο ερευνητής ή το ίδρυμα που επινοεί μια νέα μέθοδο ή γενικότερα μια εφεύρεση, μπορεί να την κατοχυρώσει αποκτώντας το αντίστοιχο **δίπλωμα ευρεσιτεχνίας** (πατέντο). Αυτό είναι ένα επίσημο κρατικό πιστοποιητικό, που δίνει στον εφευρέτη ή στο ίδρυμα το προνόμιο της αποκλειστικής εκμεταλλεύσεως της εφευρέσεώς τους. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, ως **εφεύρεση** θεωρείται κάθε ανακάλυψη ή βελτίωση που λύνει ή διευκολύνει ένα βιομηχανικό πρόβλημα. Στην Ελλάδα, τα διπλώματα ευρεσιτεχνίας εκδίδονται από το Υπουργείο Βιομηχανίας και ισχύουν για 15 χρόνια. Σύντομα, όμως, πρόκειται η νομοθεσία μας να τρόποποιηθεί, ώστε να προσαρμοσθεί με τους κανονισμούς των άλλων ευρωπαϊκών χωρών, όπου η διάρκεια των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας είναι 20 χρόνια.

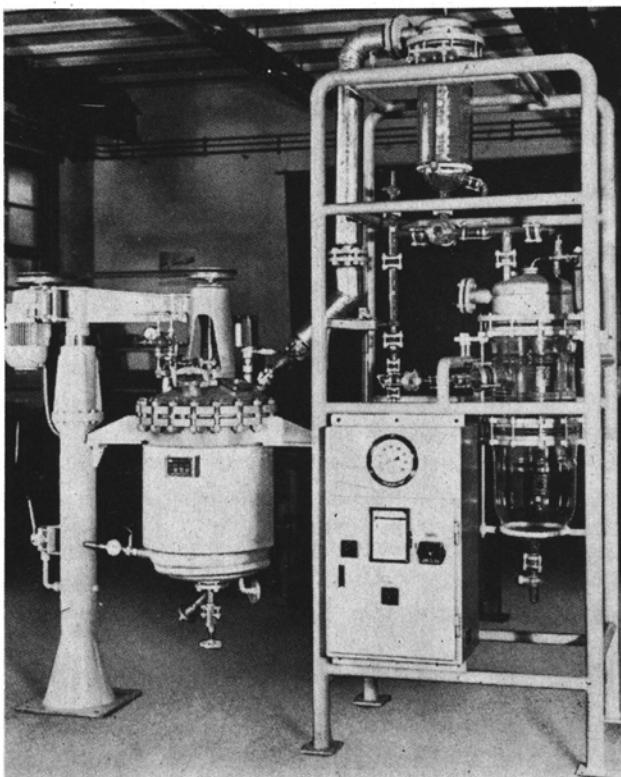


Σχ. 1.5γ.

Ερευνητική διάταξη με δοχείο αντιδράσεων χωρητικότητας 30 λίτρων.

1.5.2 Ένα παράδειγμα τεχνολογικής πρόσδοτου.

Η μείωση του κόστους παραγωγής των προϊόντων, που είναι μόνιμη επιδίωξη



Σχ. 1.56.

Ημιβιομηχανική διάταξη (pilot plant).

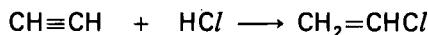
Στο αριστερό μέρος είναι ο αντιδραστήρας (χωρητικότητας 100 λίτρων) και στο δεξιό τα όργανα μετρήσεως και ελέγχου, και συσκευές ψύξεως, κλασματώσεως, δημιουργίας κενού κλπ.

της χημικής τεχνολογίας, μπορεί να πραγματοποιηθεί κυρίως αν χρησιμοποιηθούν φθηνότερες πρώτες ύλες ή αν απλοποιηθεί η βιομηχανική μέθοδος (π.χ. με μείωση των διαδοχικών σταδίων παραγωγής) ή αν μειωθεί η ποσότητα των παραπροϊόντων που συνοδεύουν την παραγωγή. Η περίπτωση του πολυβινυλοχλωριδίου (ή PVC), του φθηνού πολυμερούς που, όπως είπαμε προηγουμένως, χρησιμοποιείται ευρύτατα για την κατασκευή πλαστικών αντικειμένων, αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τεχνολογικής εξελίξεως και μειώσεως του κόστους παραγωγής. Η τιμή του υλικού αυτού στη διεθνή αγορά μειώθηκε περίπου από 25 δρχ/kg που ήταν το 1950, σε 18 δρχ/kg το 1960 και σε 10 δρχ/kg το 1972*. Η βαθμιαία αυτή μείωση της τιμής του PVC οφείλεται στην αντίστοιχη μείωση του κόστους παραγωγής του βινυλοχλωριδίου ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), που, όπως είδαμε, είναι η πρώτη ύλη για την παρασκευή του, και είναι αποτέλεσμα πολυετών επιτυχημένων εργαστηριακών ερευνών.

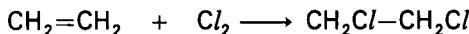
Αρχικά το βινυλοχλωρίδιο παρασκευαζόταν από μια ακριβή πρώτη ύλη, το ακε-

* Από το 1973 και ύστερα η τιμή του PVC, όπως και όλων των πολυμερών και πετροχημικών προϊόντων, ανέρχεται συνεχώς, εξαιτίας κυρίως της μεγάλης αυξήσεως της τιμής του πετρελαίου και άλλων πληθωριστικών αιτίων. Σήμερα (1985) η διεθνής τιμή του PVC είναι περίπου 100 δρχ/kg.

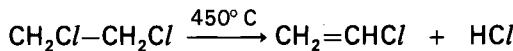
τυλένιο, με αντίδραση προσθήκης με υδροχλώριο και καταλύτη χλωριούχο υδράργυρο:



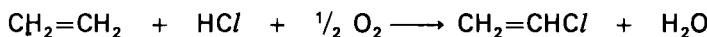
Το 1960 περίπου αναπτύχθηκε μια άλλη μέθοδος που ξεκινούσε από μια φθηνότερη πρώτη ύλη, το αιθυλένιο. Η μέθοδος αυτή είχε όμως το μειονέκτημα ότι περιελάμβανε δύο στάδια παραγωγής. Το πρώτο στάδιο ήταν η χλωρίωση του αιθυλενίου και η παρασκευή διχλωραιθανίου



και το δεύτερο στάδιο ήταν η θερμική διάσπαση του διχλωραιθανίου προς βινυλοχλωρίδιο με παραπροϊόν το υδροχλώριο:



Αργότερα, γύρω στο 1970, ανακαλύφθηκε και τείνει να επικρατήσει μια πλεονεκτικότερη μέθοδος παραγωγής του βινυλοχλωριδίου με ταυτόχρονη επίδραση υδροχλωρίου και οξυγόνου στο αιθυλένιο με καταλύτη χλωριούχο χαλκό:

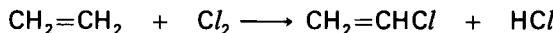


Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, που προκάλεσαν τη μεγάλη μείωση του κόστους παραγωγής, είναι ότι χρησιμοποιεί φθηνές πρώτες ύλες (αιθυλένιο, υδροχλώριο, οξυγόνο), διεξάγεται σε ένα μόνο στάδιο (επομένως οι δαπάνες κατασκευής και λειτουργίας των βιομηχανικών συσκευών είναι μικρές) και δεν συνοδεύεται με το σχηματισμό παραπροϊόντων που επιβαρύνουν την κατανάλωση των πρώτων υλών (το νερό που σχηματίζεται δεν καταναλώνει ακριβά συστατικά, όπως είναι ο άνθρακας και το χλώριο).

1.6 Το κόστος παραγωγής των χημικών προϊόντων.

Είδαμε παραπάνω ότι το κόστος παραγωγής των χημικών προϊόντων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως το κόστος των πρώτων υλών, η κατασκευή και λειτουργία της βιομηχανικής εγκαταστάσεως, η παραγωγή παραπροϊόντων. Υπάρχουν όμως και άλλοι σημαντικοί παράγοντες που συμμετέχουν στη διαμόρφωση του κόστους παραγωγής.

Ας πάρομε ως παράδειγμα την παραγωγή του βινυλοχλωριδίου από τη χλωρίωση του αιθυλενίου, που είδαμε παραπάνω, με τη συνολική αντίδραση



ή γενικότερα, την παραγωγή ενός χημικού προϊόντος Γ και ενός παραπροϊόντος Δ από την αντίδραση των πρώτων υλών Α και Β:



Ας υποθέσουμε ότι σε μια βιομηχανική εγκατάσταση, που η ανέγερση και ο εξοπλισμός της στοίχισε 100 000 000 δρχ., παράγονται ετησίως 30 000 τόννοι του προϊόντος Γ, με εφαρμογή της παραπάνω αντιδράσεως, όπου 28 g του σώματος Α και 71 g του σώματος Β δίνουν με ανακύκλωση και πλήρη μετατροπή 62,5 g του σώματος Γ και 36,5 g του σώματος Δ. Υποθέτομε επίσης ότι η τιμή αγοράς της πρώτης ύλης Α είναι 15 δρχ/kg, της πρώτης ύλης Β είναι 10 δρχ/kg και ότι το παραπροϊόν Δ έχει τιμή πωλήσεως 5 δρχ/kg. Όπως συμβαίνει συνήθως, κατά την παραγωγή θα καταναλώνεται ηλεκτρική ενέργεια για την κίνηση των μηχανημάτων (έστω 0,4 kWh ανά kg παραγόμενου προϊόντος), πετρέλαιο για θέρμανση (έστω 35 g ανά kg προϊόντος), νερό για ψύξη και άλλες χρήσεις (έστω 6 l ανά kg προϊόντος) κλπ. Επίσης θα απασχολείται εργατικό προσωπικό, θα αγοράζονται διάφορα βοηθητικά υλικά (καταλύτες, λιπαντικά των μηχανημάτων, στουπί κλπ.), θα εκτελούνται επισκευές και συντήρηση της βιομηχανικής εγκαταστάσεως και θα υπάρχουν διάφορα γενικά έξοδα, όπως είναι οι δαπάνες λειτουργίας των γραφείων, εργαστηρίων, συνεργειών και αποθηκών, οι φόροι, τα ασφάλιστρα κλπ. Τέλος επιδιώκεται η απόσβεση του κεφαλαίου, δηλαδή η ανάκτηση σε ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα (π.χ. σε 10 ή 20 χρόνια) των χρημάτων που δαπανήθηκαν για την κατασκευή των κτιρίων και τον εξοπλισμό της βιομηχανικής εγκαταστάσεως με συσκευές, μηχανήματα, οχήματα, έπιπλα κλπ.

Η τελική διαμόρφωση του κόστους του προϊόντος γίνεται φανερή στον πίνακα 1.6.1, όπου έχουν μεταφερθεί τα διάφορα τεχνικά και οικονομικά στοιχεία της παραγωγής. Στην πρώτη στήλη γράφομε τους παράγοντες που συμμετέχουν στην παραγωγή του προϊόντος και την τιμή μονάδας ή το κόστος του καθενός. Στη δεύτερη στήλη γράφομε τις ποσότητες που αντιστοιχούν σε 1 kg παραγόμενου προϊόντος. Οι ποσότητες των πρώτων υλών και του παραπροϊόντος υπολογίζονται από τη στοιχειομετρία της χημικής αντιδράσεως που αναφέραμε παραπάνω. Τα εργατικά και οι άλλες δαπάνες υπολογίζονται με αναγωγή ανά kg παραγόμενου προϊόντος. Π.χ. αν για την ετήσια παραγωγή των 30 000 τόννων προϊόντος απασχολούνται 41 εργάτες για 365 ημέρες με μέση διάρκεια 8 ώρες ημερησίως, η εργατική απασχόληση ανά μονάδα μάζας προϊόντος θα είναι:

$$\frac{41 \times 365 \times 8}{30\,000} = 4 \text{ ώρες/τόννο} = 0,004 \text{ ώρες/kg} \quad \text{ή} \quad 0,004 \text{ h/kg}$$

Όμοια, δηλαδή με αναγωγή ανά μονάδα μάζας προϊόντος, γίνεται και ο υπολογισμός της επιβαρύνσεως από τις σταθερές δαπάνες του εργοστασίου. Π.χ. αν η αγορά των βοηθητικών υλικών κοστίζει 1 800 000 δρχ. ετησίως, η συμμετοχή της στο κόστος παραγωγής του προϊόντος θα είναι:

$$\frac{1\,800\,000}{30\,000} = 60 \text{ δρχ/τόννο} = 0,06 \text{ δρχ/kg}$$

Από το σύνολο των δαπανών, που γράφομε στην τρίτη στήλη του πίνακα, θα πρέπει να αφαιρεθούν τα ενδεχόμενα έσοδα (π.χ. από τη διάθεση του παραπροϊόντος) ώστε να προκύψει το τελικό κόστος παραγωγής του προϊόντος.

Η εξέταση του πίνακα 1.6.1 δείχνει ότι με σωστές λύσεις της χημικής τεχνολογίας μπορούν να επηρεασθούν ευνοϊκά όλοι οι παράγοντες που συμμετέχουν στη

διαμόρφωση του κόστους παραγωγής των χημικών προϊόντων. Σε πολλές περιπτώσεις η επίδραση είναι άμεση, όπως π.χ. με τη χρησιμοποίηση φθηνών πρώτων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.1

Απλοποιημένο παράδειγμα διαμόρφωσεως του κόστους παραγωγής ενός χημικού προϊόντος

<i>Παράγοντες του κόστους παραγωγής</i>	<i>Ποσότητες για την παραγωγή 1 kg προϊόντος</i>	<i>Δαπάνες για την παραγωγή 1 kg προϊόντος</i>
Πρώτες ύλες		
A (15 δρχ/kg)	0,448 kg	6,72 δρχ
B (10 δρχ/kg)	1,136 kg	11,36 δρχ
Έξοδα βιομηχανοποίησεως		
Ηλεκτρική ενέργεια (1,5 δρχ/kWh)	0,4 kWh	0,60 δρχ
Πετρέλαιο (10 000 δρχ/τόννος)	35 g	0,35 δρχ
Νερό (5 δρχ/m ³)	0,006 m ³	0,03 δρχ
Εργατικά (150 δρχ/ώρα)	0,004 ώρας	0,60 δρχ
Διάφορα βιοθητικά υλικά (έστω 1 800 000 δρχ. ετησίως)		0,06 δρχ
Επισκευές και συντήρηση (έστω 12 000 000 δρχ. ετησίως)		0,40 δρχ
Διάφορα γενικά έξοδα (έστω 15 000 000 δρχ. ετησίως)		0,50 δρχ
Απόδεση του κεφαλαίου (έστω 9 000 000 δρχ. ετησίως)		0,30 δρχ
Διάφορα έσοδα		
Παραπροϊόν Δ (5 δρχ/kg)	0,584 kg	2,92 δρχ
Τελικό κόστος παραγωγής του προϊόντος Γ		18,00 δρχ

υλών ή την εξοικονόμηση στην κατανάλωση ενέργειας. Άλλοτε τα ευνοϊκά αποτέλεσματα είναι έμμεσα. Π.χ. η λειτουργία των βιομηχανικών συσκευών σε ήπιες συνθήκες συνεπάγεται μείωση των φθορών και επομένως αντίστοιχη μείωση των δαπανών για τις επισκευές και για την απόσβεση του κεφαλαίου.

1.7 Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

1. Ποια είναι η ριζική διαφορά μεταξύ της χημικής βιομηχανίας και των μεταποιητικών βιομηχανιών;
 2. Θα χαρακτηρίσετε τη μαρμαροβιομηχανία και την ξυλουργική βιομηχανία ως κλάδους της χημικής βιομηχανίας ή όχι; Τι κριτήρια θα χρησιμοποιήσετε και τι επιχειρήματα θα προβάλλετε για να υποστηρίξετε τη γνώμη σας;*
 3. Πότε μια χημική ένωση χαρακτηρίζεται ως χημικό προϊόν;
 4. Ποιος είναι γενικά ο ρόλος των φυσικών διεργασιών κατά την παραγωγή των χημικών προϊόντων;
 5. Δώστε ένα παράδειγμα ανακυκλώσεως πρώτων υλών κατά την παραγωγή χημικού προϊόντος.
 6. Συμβουλευθείτε άλλα βιβλία Χημείας, προηγουμένων τάξεων και γράψτε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγή του θειεικού οξέος σύμφωνα με το

* Ο αστερίσκος σημαίνει ότι η απάντηση δίνεται στο τέλος του βιβλίου.

- κατασκευαστικό διάγραμμα του σχήματος 1.16.
7. Δώστε ένα παράδειγμα διεξαγωγής μιας φυσικής και μιας χημικής διεργασίας στην ίδια βιομηχανική συσκευή.
 8. Δώστε πέντε παραδείγματα χημικών αντιδράσεων διαφορετικών κατηγοριών στις οποίες να συμπερέχουν και μόρια νερού ως αντιδρώντα σώματα ή ως προϊόντα των αντιδράσεων.
 9. Γράψτε δύο βιομηχανικές αντιδράσεις οξειδώσεως και δύο αναγωγής πρώτων υλών χρησιμοποιώντας οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα.
 10. Γράψτε μία βιομηχανική αντίδραση οξειδώσεως και μία αναγωγής χρησιμοποιώντας ηλεκτρολυτική συσκευή.
 11. Σχεδιάστε την απαιτούμενη τροποποίηση της ηλεκτρολυτικής συσκευής του σχήματος 1.2δ για την περίπτωση που το τίγμα του παραγόμενου μετάλλου είναι μεγαλύτερης πυκνότητας από το τίγμα του άλατος.*
 12. Δώστε δύο παραδείγματα ομογενών και δύο παραδείγματα ετερογενών βιομηχανικών αντιδράσεων.
 13. Γράψτε τα σχηματικά διαγράμματα μιας κάθετης και μιας μη κάθετης βιομηχανίας παραγωγής αλουμινίου.
 14. Κάθε μη κάθετη βιομηχανία μπορεί να χαρακτηρισθεί ως οριζόντια;*
 15. Υπολογίστε την απόδοση της αντιδράσεως συνθέσεως του υδροχλωρίου από μίγμα υδρογόνου και χλωρίου σε ισομοριακή αναλογία, στην περίπτωση που στο προϊόν της αντιδράσεως περιέχεται 0,2% υδρογόνο κατά βάρος.*
 16. Υπολογίστε με τη βοήθεια του διαγράμματος του σχήματος 1.4β την κατά βάρος σύσταση του μίγματος συνθέσεως της αμμωνίας σε χρόνο 10 min ύστερα από την είσοδο του στο χώρο αντιδράσεως του αντιδραστήρα.*
 17. Υπολογίστε με τη βοήθεια του διαγράμματος του σχήματος 1.4γ, από ποια πίεση και πάνω το ποσοστό μετατροπής κατά τη σύνθεση της αμμωνίας σε θερμοκρασία 500°C, υπερβαίνει το 50% στην κατάσταση ισορροπίας.*
 18. Υποθέστε ότι λόγω βλάβης του αντιδραστήρα η θερμοκρασία στο διάγραμμα του σχήματος 1.4ε δεν μπορεί να υπερβεί τους 450°C και η παροχή του μίγματος συνθέσεως μπορεί να πάρει μόνο μια από τις τιμές 30 000 m³/h, 45 000 m³/h ή 60 000 m³/h. Βρείτε από το διάγραμμα με ποια παροχή θα πραγματοποιηθεί η μετατροπή της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας του μίγματος.*
 19. Βρείτε με τη βοήθεια του διαγράμματος του σχήματος 1.4ε, την ταχύτητα ροής που πρέπει να έχει στις κανονικές συνθήκες το μίγμα συνθέσεως της αμμωνίας στον εξωτερικό σωλήνα του αντιδραστήρα του σχήματος 1.4δ, ώστε να πραγματοποιείται ποσοστό μετατροπής 15%. Έστω ότι η εσωτερική διάμετρος του εξωτερικού σωλήνα είναι 1 m, η εξωτερική διάμετρος του εσωτερικού σωλήνα με τον καταλύτη είναι 50 cm και η θερμοκρασία στο χώρο της αντιδράσεως είναι 430°C.*
 20. Ποια είναι η αριαία απόδοση στην περίπτωση της συνθέσεως αμμωνίας της παραπάνω ασκήσεως;*
 21. Ποια είναι τα πλεονεκτήματα της μεθόδου παραγωγής του πολυβινυλοχλωριδίου με ταυτόχρονη επίδραση υδροχλωρίου και οξυγόνου στο αιθυλένιο συγκριτικά με τις μεθόδους παραγωγής του που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη το ακετυλένιο ή το χλώριο;
 22. Ποιο θα ήταν το κόστος παραγωγής του χημικού προϊόντος του πίνακα 1.6.1, αν είχε προτιμηθεί μια παραλλαγή της μεθόδου παραγωγής, κατά την οποία με αύξηση του κόστους ανεγέρεσες και εξοπλισμού της βιομηχανικής εγκαταστάσεως σε 120 000 000 δρχ (αντί για 100 000.000 δρχ) θα διπλασιαζόταν η ετήσια παραγωγή του προϊόντος (60 000 τόννοι αντί για 30 000 τόννους), χωρίς να μεταβληθούν ο συνολικός αριθμός των απασχολουμένων εργατών και οι συνολικές δαπάνες για την αγορά βοηθητικών υλικών, για επισκευές και συντήρηση και για τα διάφορα γενικά έξοδα, καθώς και οι καταναλώσεις ηλεκτρικής ενέργειας, πετρελαίου και νερού ανά μονάδα παραγόμενου προϊόντος; Η ετήσια απόδεση του κεφαλαίου να διατηρηθεί στο 9% του κόστους ανεγέρσεως και εξοπλισμού και η απόδοση της αντιδράσεως να παραμείνει, όπως και πριν, πλήρης.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

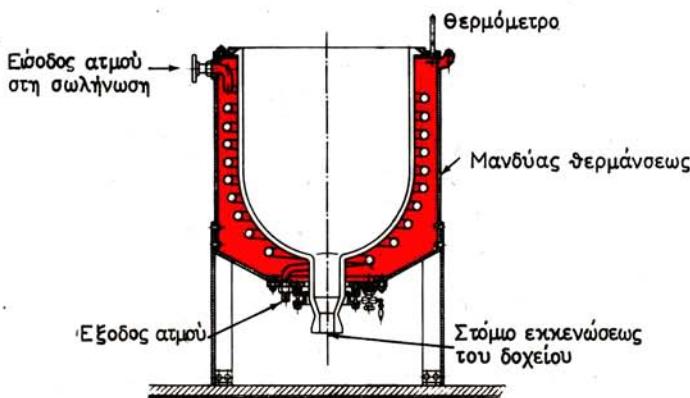
2.1 Γενικά.

Οι βιομηχανικές συσκευές στις οποίες διεξάγονται οι χημικές διεργασίες ονομάζονται **χημικοί αντιδραστήρες** και αποτελούνται, συνήθως, από το χώρο διεξαγωγής της χημικής αντιδράσεως και από τις διατάξεις τροφοδοσίας των πρώτων υλών και απομακρύνσεως των προϊόντων της αντιδράσεως. Στο εργαστήριο, όπου τα πράγματα είναι απλούστερα, όλες σχεδόν οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν με εισαγωγή των αντιδραστηρίων σε ένα γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα και την ανατάραξη ή θέρμανσή του, ανάλογα με τις απαιτήσεις της αντιδράσεως. Στη βιομηχανία όμως, η επιδίωξη για μεγάλες αποδόσεις και χαμηλό κόστος οδήγησε στη διαμόρφωση ειδικών χημικών αντιδραστήρων, προσαρμοσμένων στις συνθήκες και τις ιδιομορφίες της διεξαγόμενης διεργασίας.

Ειδικότερα, οι **διαστάσεις** και το **σχήμα** του χώρου της αντιδράσεως καθορίζονται, όπως θα δούμε παρακάτω, από την επιδιωκόμενη ωριαία απόδοση του αντιδραστήρα και από τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας. Το **υλικό κατασκευής** του αντιδραστήρα επιλέγεται ώστε να αντέχει ικανοποιητικά στις διαβρωτικές δράσεις των αντιδρώντων σωμάτων, στη θερμοκρασία και πίεση της αντιδράσεως και η **μορφή** των διατάξεων τροφοδοσίας και απομακρύνσεως των υλικών διαμορφώνονται ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των πρώτων υλών και των προϊόντων (αέρια, υγρά; στερεά, αιωρήματα, πολτοί κλπ.). Άλλες βοηθητικές διατάξεις εξασφαλίζουν την ελεγχόμενη θέρμανση, ανάδευση ή άλλη ενεργοποίηση του περιεχομένου του αντιδραστήρα, ώστε να παράγεται η μέγιστη δυνατή ποσότητα προϊόντων, με τον οικονομικότερο δυνατό τρόπο και με ομαλή λειτουργία, χωρίς συχνές βλάβες ή κινδύνους ατυχημάτων.

Ο απλούστερος χημικός αντιδραστήρας, η μέγεθυνση δηλαδή του εργαστηριακού δοκιμαστικού σωλήνα, είναι το **ανοικτό δοχείο**. Άλλες ονομασίες του, που χρησιμοποιούνται επίσης στα εργοστάσια, είναι λέβητας, καζάνι και βούτα. Η θέρμανση του περιεχομένου του μπορεί να γίνει με εξωτερική γυμνή φλόγα, όπως στις κοινές χύτρες ή με κυκλοφορία θερμού νερού ή ατμού (σχ. 2.1a). Άλλοι χημικοί αντιδραστήρες, όπως θα δούμε παρακάτω, είναι λιγότερο οπλοί στη σχεδίαση και τη λειτουργία τους, ανάλογα με τις απαιτήσεις της διεργασίας που εκτελούν. Γενικά, πάντως, οι χημικοί αντιδραστήρες λειτουργούν συνήθως σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, ώστε να παρέχεται η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση ή την επιτάχυνση των διεξαγομένων χημικών μεταβολών. Αντίθετα, οι βιομηχανικές συσκευές των φυσικών διεργασιών που έχουμε γνωρίσει, λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (εκτός αν επιδιώκεται η διεξαγωγή μιας

θερμικής διεργασίας, όπως η ξήρανση των στερεών ή η απόσταξη των υγρών) και η ενέργεια που καταναλώνουν είναι συνήθως σε μορφή μηχανικής ενέργειας, π.χ. για την κίνηση των θραυστήρων, των αναμικτήρων, των αντλιών, των κοσκίνων κλπ.



Σχ. 2.1α.

Τομή ενός ανοικτού δοχείου διεξαγωγής χημικών διεργασιών.
Το δοχείο περιβάλλεται από έλαιόλουτρο, δηλαδή ένα μανδύα που περιέχει ορυκτέλαιο το οποίο θερμάνεται με κυκλοφορία θερμού ατμού σε ελικοειδή σωλήνωση (σερπαντίνα).

2.1.1 Κατάταξη των χημικών αντιδραστήρων.

Για τη συστηματικότερη μελέτη των χημικών αντιδραστήρων είναι χρήσιμη η κατάταξή τους σε κατηγορίες. Σαν κριτήρια για την κατάταξη μπορούν να είναι το σχήμα του αντιδραστήρα, το είδος του συστήματος των σωμάτων που μετέχουν στη χημική διεργασία, ο τρόπος λειτουργίας του αντιδραστήρα κλπ.

Η κατάταξη των χημικών αντιδραστήρων με κριτήριο το **σχήμα** τους είναι βέβαια πολύ απλή. Μπορούμε να διακρίνουμε τα ανοικτά ή κλειστά δοχεία αντιδράσεως, τους πύργους αντιδράσεως, τους σωληνωτούς αντιδραστήρες, τους περιστροφικούς αντιδραστήρες κλπ. Πιο δύσκολη είναι η κατάταξη ως προς το **είδος του συστήματος** που αποτελούν τα διάφορα σώματα στο χώρο της αντιδράσεως, γιατί πρέπει να γνωρίζουμε τη φυσική τους κατάσταση και τη δυνατότητα αναμίξεως τους. Μ' αυτό το κριτήριο έχουμε τους **ομογενείς** αντιδραστήρες, όπου όλα τα αντιδρώντα σώματα, τα προϊόντα και οι καταλύτες σχηματίζουν μια ομογενή φάση ενιαίας συστάσεως. Π.χ. οι εξουδετερώσεις διαλυμάτων οξέων και βάσεων και γενικότερα όλες οι αντιδράσεις μεταξύ διαλυμάτων διεξάγονται σε μια ενιαία υγρή φάση. Ομογενείς επίσης αντιδράσεις είναι οι καύσεις αερίων και καυσίμων, και γενικότερα όλες οι αντιδράσεις μεταξύ αερίων που σχηματίζουν αέρια επίσης προϊόντα, εκτός βέβαια από τις καταλυτικές με στερεούς καταλύτες. Στους **ετερογενείς** αντιδραστήρες, αντίθετα, τα αντιδρώντα σώματα ή τα προϊόντα ή οι καταλύτες σχηματίζουν περισσότερες από μια διαφορετική φάση. Π.χ. η βιομηχανική σύνθεση της αμμωνίας είναι μια ετερογενής διεργασία, αφού στη διεξαγωγή της συμμετέχουν ένα μίγμα αερίων (η μια φάση) και ένας στερεός καταλύτης (η δεύτερη φάση του συστήματος). Ετερογενείς είναι άλλωστε όλες σχεδόν οι καταλυτικές αντιδράσεις,

αφού συνήθως οι καταλύτες είναι στερεά σώματα και τα αντιδρώντα σώματα είναι αέρια, υγρά ή στερεά, διαφορετικά από τους καταλύτες. Άλλα παραδείγματα ετερογενών βιομηχανικών αντιδράσεων είναι η καύση στερεών ή υγρών καυσίμων, η φρύξη των ορυκτών και γενικά όλες οι αντιδράσεις μεταξύ στερεών ή μεταξύ στερεών και υγρών ή αερίων.

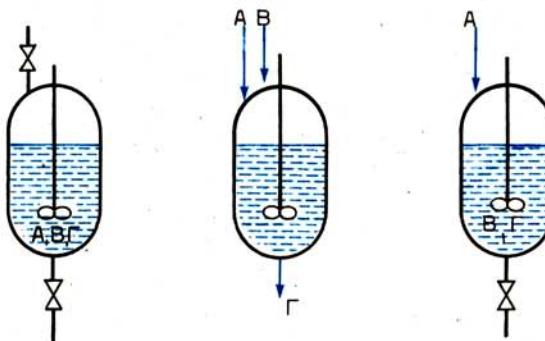
Η κατασκευή των ομογενών χημικών αντιδραστήρων είναι σχετικά απλή, γιατί τα αντιδρώντα σώματα αναμιγνύονται αιθόρυμητα και έτσι η αντίδραση προχωρά απρόσκοπτα. Αντίθετα, σημαντικά προβλήματα αναμίζεως και διακινήσεως των υλικών παρουσιάζονται στους ετερογενείς αντιδραστήρες και αντιμετωπίζονται με διάφορους τρόπους, όπως η χρησιμοποίηση μηχανικών αναδευτήρων, η ορμητική εμφύσηση αερίων στο χώρο της αντιδράσεως, η ανατάραξη ή η περιστροφή των αντιδραστήρων κλπ.

2.1.2 Τρόποι λειτουργίας και παροχής της ενέργειας.

Από την πλευρά του τρόπου λειτουργίας, οι χημικοί αντιδραστήρες μπορούν να καταταγούν σε δύο κυρίως μεγάλες κατηγορίες: Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι **αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας**, στους οποίους ακολουθούνται περιοδικά τα τρία διαδοχικά στάδια της βιομηχανικής διαδικασίας. Δηλαδή η εισαγωγή των πρώτων υλών, η διεξαγωγή της χημικής αντιδράσεως και η εκκένωση του περιεχομένου μαζί με τον καθαρισμό του χώρου της αντιδράσεως. Οι αντιδραστήρες αυτοί παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της απλότητας στη σχεδίαση (το άνοιχτο δοχείο του σχήματος 2.1a είναι ένας αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας), αλλά έχουν το σημαντικό μειονέκτημα της υπάρξεως μεγάλων νεκρών, μη παραγωγικών, χρονικών διαστημάτων. Τα χρονικά αυτά διαστήματα χρησιμοποιούνται για την περιοδική πλήρωση, το άδειασμα και τον καθαρισμό του χώρου αντιδράσεως καθώς και για την αποκατάσταση των ευνοϊκών συνθηκών διεξαγωγής της χημικής διεργασίας, όπως π.χ. η ανύψωση της θερμοκρασίας στην κατάλληλη τιμή για την καλύτερη δυνατή απόδοση. Στους **αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας**, αντίθετα, η τροφοδοσία των πρώτων υλών και η απομάκρυνση των προϊόντων γίνεται με σταθερό ρυθμό, όπως επίσης σταθερές παραμένουν οι συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία, συγκεντρώσεις) στο χώρο της αντιδράσεως. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται συνίθιας σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας (δεν υποβάλλεται ο αντιδραστήρας σε περιοδική θέρμανση και ψύξη) και επίσης εξασφαλίζεται σταθερή ποιότητα των προϊόντων. Επίσης δίνεται η δυνατότητα της σχετικά εύκολης αυτοματοποιήσεως της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Μειονέκτημα των αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας είναι η αδυναμία τους να κατεργασθούν μικρές ποσότητες υλικών και η δυσκολία ρυθμίσεως των συνθηκών παραγωγής όταν τροφοδοτούνται με πρώτες ύλες μεταβλητής συστάσεως. Π.χ. η σύνθεση της αμμωνίας διεξάγεται, όπως είδαμε (σχ. 1.4δ), σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και προϋποθέτει σταθερή τήρηση της συστάσεως του μίγματος των εισαγομένων αερίων, του ρυθμού τροφοδοσίας (m^3/h), της θερμοκρασίας και της πιέσεως.

Ενδιάμεση κατηγορία, ανάμεσα στις παραπάνω, αποτελούν οι **αντιδραστήρες ημισυνεχούς λειτουργίας**, στους οποίους ορισμένα μόνο από τα αντιδρώντα σώματα εισάγονται εξαρχής στον αντιδραστήρα. Τα υπόλοιπα προστίθενται βαθμιαία με

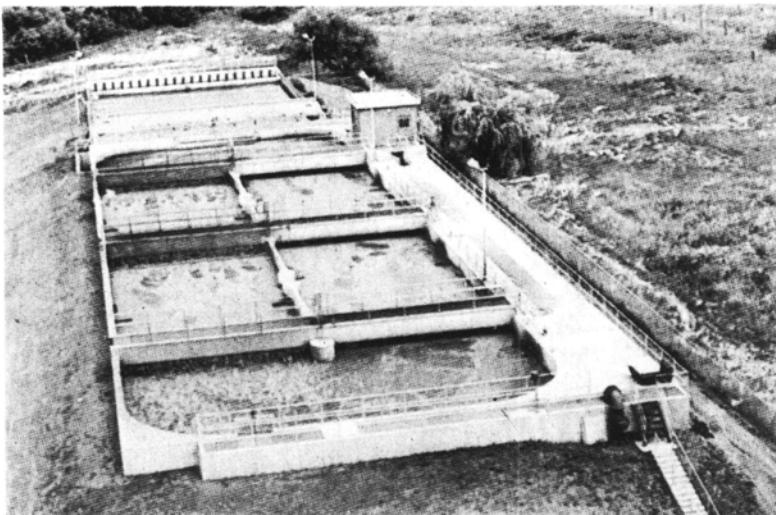
σταθερή παροχή ή με δόσεις σε μικρές ποσότητες στη διάρκεια της διεξαγωγής της αντιδράσεως, χωρίς όμως να απομακρύνονται τα σχηματιζόμενα προϊόντα από το χώρο της αντιδράσεως. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα εξάγεται όλο μαζί, ύστερα από τη συμπλήρωση της προσθήκης των αντιδρώντων σωμάτων και την πραγματοποίηση του επιθυμητού βαθμού μετατροπής τους σε προϊόντα. Ημισυνεχής λειτουργία εφαρμόζεται πάντοτε στις περιπτώσεις που πρέπει ορισμένα από τα αντιδρώντα σώματα να μη βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση στο χώρο της αντιδράσεως. Π.χ. κατά την παρασκευή της νιτρογλυκερίνης, που είναι εκρηκτική ουσία, η προσθήκη της γλυκερίνης στο μίγμα του νιτρικού οξέος και όλεουμ γίνεται με βραδύ ρυθμό, ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος υπερθερμάνσεως και προκλήσεως ατυχήματος. Στο σχήμα 2.1β βλέπομε τη συμβολική απεικόνιση της λειτουργίας ενός αντιδραστήρα σχήματος κλειστού δοχείου με αναδευτήρα, στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση $A + B \longrightarrow \Gamma$ κατά ασυνεχή, συνεχή και ημισυνεχή τρόπο.



Σχ. 2.1β.

Συμβολισμός αντιδραστήρων ασυνεχούς, συνεχούς και ημισυνεχούς λειτουργίας για τη διεξαγωγή της αντιδράσεως $A + B \rightarrow \Gamma$.

Μία άλλη συστηματική κατάταξη των χημικών αντιδραστήρων μπορεί να γίνει με κριτήριο τη **μορφή παροχής της ενέργειας** που απαιτείται για τη διεξαγωγή της χημικής διεργασίας. Συνηθέστερη βέβαια είναι η **Θέρμανση** των αντιδραστήρων, συχνά όμως προκαλούνται επίσης χημικές διεργασίες στη βιομηχανία με χρησιμοποίηση **ηλεκτρικής ενέργειας**. Στις επόμενες παραγράφους θα δούμε τις δύο αντίστοιχες μεγάλες κατηγορίες αντιδραστήρων, τους **θερμικούς αντιδραστήρες** και τους **ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες**. Λιγότερο συχνές είναι οι βιομηχανικές διεργασίες που προκαλούνται από **βιοχημικές αντιδράσεις**, όπως οι ζυμώσεις. Π.χ. **βιοχημικοί αντιδραστήρες** είναι οι δεξαμενές βιολογικού καθαρισμού των υγρών βιομηχανικών ή αστικών αποβλήτων που περιέχουν οργανικές ακαθαρσίες (σχ. 2.1γ). Στις δεξαμενές αυτές οι οργανικές ενώσεις των αποβλήτων οξειδώνονται και μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα με την επίδραση μικροοργανισμών και κατανάλωση οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ακόμη σπανιότερη είναι η περίπτωση παροχής της απαιτούμενης ενέργειας με μορφή **ακτινοβολίων**. Π.χ. ορισμένες βιομηχανικές χλωριώσεις διεξάγονται σε **φωτοχημικούς αντιδραστήρες**, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



Σχ. 2.1γ.

Δεξαμενές αερισμού και βιολογικού καθαρισμού υγρών αποβλήτων με οργανικές ακαθαρσίες.

2.2 Θερμικοί αντιδραστήρες.

Είδαμε προηγουμένως ότι η επιδίωξη για την πραγματοποίηση υψηλών αποδόσεων στις χημικές διεργασίες, επιβάλλει τη διεξαγωγή τους σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται σε πολύ μεγάλη περιοχή. Σε ακραίες περιπτώσεις εφαρμόζονται θερμοκρασίες που φθάνουν ή ξεπερνούν τους 2000°C , κοντά δηλαδή στα όρια αντοχής των υλικών κατασκευής των χημικών αντιδραστήρων.

Στους χημικούς αντιδραστήρες απαιτείται συχνά η παροχή θερμότητας προς το χώρο της αντιδράσεως ώστε να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία διεξαγωγής της χημικής διεργασίας. Επίσης, η σταθερή διατήρηση της θερμοκρασίας, απαιτεί τη συνέχιση της παροχής θερμότητας για την αναπλήρωση των θερμικών απωλειών από ακτινοβολία προς το περιβάλλον καθώς και από απορρόφηση θερμότητας στις ενδόθερμες χημικές αντιδράσεις. Αντίθετα, στις περιπτώσεις των εξωθέρμων αντιδράσεων παρουσιάζεται συχνά η ανάγκη τεχνητής ψύξεως του χώρου της αντιδράσεως, ώστε να μην υπερθερμανθεί από την εκλυόμενη θερμότητα. Ο θερμικός χημικός αντιδραστήρας είναι δηλαδή ουσιαστικά ένας εναλλάκτης θερμότητας στον οποίο εξασκείται εξωτερική θέρμανση ή ψύξη με σκοπό τη διατήρηση του χώρου της αντιδράσεως σε μια επιθυμητή σταθερή θερμοκρασία.

2.2.1 Η μετάδοση της θερμότητας.

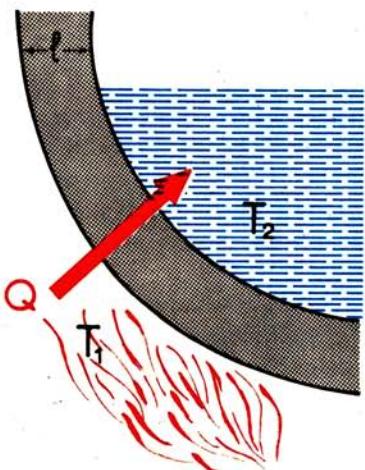
Ανάλογα με το είδος της χημικής αντιδράσεως, την περιοχή της επιδιωκόμενης θερμοκρασίας και το σχήμα του χώρου της αντιδράσεως, η θέρμανσή του μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Ο συνηθέστερος τρόπος είναι η μετάδοση της θερμότητας στο χώρο της αντιδράσεως με αγωγή μέσω του τοιχώματος του αντιδραστήρα. Με καύση, δηλαδή, στερεών, υγρών ή αερίων καυσίμων, με κυκλοφορία θερμών ρευστών σε μανδύα που περιβάλλει τον αντιδραστήρα ή με ηλεκτρική θέρμανση, δημιουργείται στο εξωτερικό μέρος του τοιχώματος η κα-

τάλληλη θερμοκρασία, ώστε να περάσει στο εσωτερικό του αντιδραστήρα η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας, για να του προσδώσει την επιθυμητή θερμοκρασία διεξαγωγής της χημικής διεργασίας.

Σύμφωνα με το νόμο της θερμικής αγωγιμότητας, το ποσό της θερμότητας Q που μεταφέρεται μέσω ενός τοιχώματος πάχους l και εμβαδού S σε χρόνο t , δίνεται από τη σχέση:

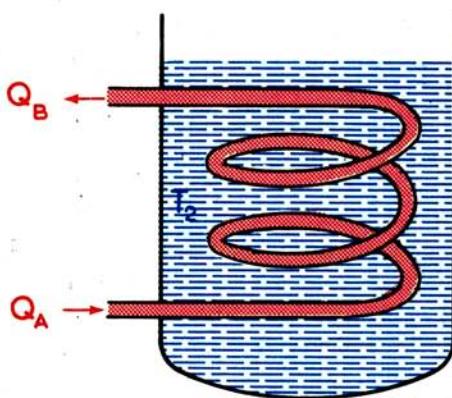
$$Q = K \frac{T_1 - T_2}{l} St$$

όπου T_1 και T_2 είναι οι θερμοκρασίες στις δύο πλευρές του τοιχώματος (σχ. 2.2a) και K ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού κατασκευής του. Οι μονάδες στις οποίες εκφράζεται η μεταφερόμενη θερμότητα στην παραπάνω σχέση είναι συνέπεια των μονάδων του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και των άλλων παραμέτρων της. Π.χ. η Q θα λαμβάνεται σε θερμίδες (cal) όταν ο K είναι σε cal cm⁻¹ s⁻¹ grad⁻¹, το l είναι σε εκατοστόμετρα (cm), το S είναι σε τετραγωνικά εκατοστόμετρα (cm²) και το t είναι σε δευτερόλεπτα (s). Υπενθυμίζεται ότι το grad συμβολίζει το βαθμό θερμοκρασίας. Η ίδια μονάδα για το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας εκφράζεται και στις ισοδύναμες μορφές cal cm⁻¹ sec⁻¹ °C⁻¹ ή cal (cm s °C)⁻¹ κλπ.



Σχ. 2.2a.

Η μετάδοση θερμότητας μέσω του εξωτερικού τοιχώματος ενός αντιδραστήρα.



Σχ. 2.2b.

Η μετάδοση θερμότητας μέσω μιας σωληνώσεως στο εσωτερικό του χώρου της αντιδράσεως.

Η θέρμανση των θερμικών αντιδραστήρων μπορεί επίσης να γίνει με κυκλοφορία θερμών ρευστών σε σωληνώσεις τοποθετημένες στο εσωτερικό του χώρου της αντιδράσεως (σχ. 2.2β). Στην περίπτωση αυτή, το ποσό της θερμότητας, που μεταδίδεται στο χώρο της αντιδράσεως μέσω του τοιχώματος της σωληνώσεως, θα δίνεται από την ίδια σχέση όπως και παραπάνω, όπου T_1 είναι τώρα η μέση θερμοκρασία του θερμαντικού μέσου κατά τη διαδρόμη του κατά μήκος της σωληνώσεως. Επίσης l θα είναι το πάχος του τοιχώματος της σωληνώσεως και S η επι-

φάνεια του τμήματός της στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Για τη μετάδοση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας, δίνεται συνήθως στις σωληνώσεις θερμάνσεως σχήμα σπείρας (σερπαντίνα), ώστε να χωράει στον αντιδραστήρα μεγάλο μήκος σωλήνα και επομένως να παρουσιάζει αντίστοιχα μεγάλη **θερμαντική επιφάνεια**. Σημειώνεται εξάλλου ότι προφανώς, η μεταδίδομενη θερμότητα στον αντιδραστήρα θα είναι:

$$\Delta Q = Q_A - Q_B$$

Θα ισούται δηλαδή με τη διαφορά μεταξύ της θερμότητας που έχει το θερμαντικό μέσο όταν εισέρχεται και όταν εξέρχεται από τον αντιδραστήρα.

Ως **θερμικός φορέας** για κυκλοφορία στους μανδύες και τις σωληνώσεις των αντιδραστήρων χρησιμοποιείται συνήθως το ζεστό νερό και ο ατμός. Χρησιμοποιούνται επίσης διάφορα ορυκτέλαια και ειδικά θερμαντικά υγρά. Ένα τέτοιο θερμαντικό υγρό με αξιόλογα πλεονεκτήματα (σταθερότητα μέχρι τους 350°C περίπου και υψηλή ειδική θερμότητα ώστε να μεταφέρει μεγάλη ποσότητα θερμότητας) είναι το μίγμα διφαινυλίου και διφαινυλοξειδίου, γνωστό με τις εμπορικές ονομασίες ντιφύλ (Diphyl) και ντάουθερμ (Dowtherm). Για θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες εφαρμόζεται κυκλοφορία τηγμάτων αλάτων ή ειδικών κραμάτων, όπως το κράμα 88% Al, 12% Si σημείου τήξεως 577°C .

2.2.2 Οι τρόποι της θερμάνσεως.

Η θέρμανση του δοχείου, που είδαμε στο σχήμα 2.1a, γίνεται **έμμεσα**, με συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων. Το εξωτερικό τοίχωμα του χώρου αντιδράσεως περιβάλλεται με ένα μανδύα, ο οποίος περιέχει ορυκτέλαιο που θερμαίνεται μέσω μιας σωληνώσεως κυκλοφορίας θερμού ατμού. Έμμεση θέρμανση εφαρμόζεται όταν επιδιώκεται η θερμοκρασία του τοιχώματος του αντιδραστήρα να είναι σταθερή και ομοιόμορφη, χωρίς τοπικές υπερθερμάνσεις.

Εξάλλου όταν επιδιώκεται μία ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας, η θέρμανση μπορεί να γίνει με **άμεσο** τρόπο. Εμφυσάται, δηλαδή, ζεστός ατμός ή ζεστός αέρας ή ακόμα και φλόγες από καύση καυσίμων κατευθείαν στο χώρο της αντιδράσεως, εφόσον βέβαια η παρουσία τους δεν παρενοχλεί την πορεία της αντιδράσεως και την καθαρότητα των προϊόντων. Αντίστοιχα, ταχεία ψύξη ώστε να μη διαφύγει από τον έλεγχο η πορεία μιας αντιδράσεως, επιτυγχάνεται με εμφύσηση κρύου αέρα ή με προσθήκη τεμαχίων πάγου.

Σπανιότερη, λόγω του υψηλού κόστους, είναι η ηλεκτρική θέρμανση των χημικών αντιδραστήρων. Χρησιμοποιείται κυρίως σε ορισμένες ηλεκτροθερμικές παρασκευές χημικών και μεταλλούργικών προϊόντων, όπως του ανθρακασβεστίου, του χάλυβα και των σιδηρούχων κραμάτων.

Η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία που μπορεί να αποκτήσει ένας χημικός αντιδραστήρας εξαρτάται από τις διαστάσεις και το σχήμα του, από τα υλικά της κατασκευής και της θερμικής μονώσεως του, από το βαθμό προθερμάνσεως των πρώτων υλών, από το είδος της διεξαγόμενης χημικής αντιδράσεως και, βέβαιώς, από τον εφαρμοζόμενο τρόπο θερμάνσεως. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2.1, το κάθε σύστημα θερμάνσεως με κυκλοφορία διαφόρων θερμαντικών μέσων, καύσεις καυσίμων ή ηλεκτρική θέρμανση, έχει τη δυνατότητα να θερμάνει τους χημικούς

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.1

Τα όρια θερμοκρασίας που επιτυγχάνονται με τους κυριότερους τρόπους θερμάνσεως των χημικών αντιδραστήρων

Σύστημα θερμάνσεως	Μέγιστη θερμοκρασία (περίπου)
Κυκλοφορία ζεστού νερού υπό ατμοσφαιρική πίεση	90°C
Κυκλοφορία ζεστού νερού υψηλής πίεσεως	Συνήθως 200°C Σε ακραίες περιπτώσεις μέχρι 350°C
Κυκλοφορία ορυκτελαίου, ζωϊκών ελαίων ή σιλικόνης	300°C
Κυκλοφορία ζεστού ατμού υψηλής πίεσεως	Συνήθως 300°C Σε ακραίες περιπτώσεις μέχρι 370°C
Κυκλοφορία υδραργύρου ή ειδικών οργανικών θερμαντικών ρευστών	350°C
Κυκλοφορία τήγματος αλάτων ή ειδικών κραμάτων	900°C
Φρύξη ορυκτών (π.χ. σιδηροπυρίτη) με αέρα	1000°C
Ηλεκτρική αντίσταση από κράματα χρωμίου και νικελίου	1000°C
Καύση ανθράκων, πετρελαίου ή αερίων με αέρα	1600°C
Καύση αερίων (H_2 , CO, φωταέριο) με καθαρό οξυγόνο	1950 – 2200°C
Ηλεκτρική αντίσταση από άνθρακα, Mo ή W σε αδρανή ατμόσφαιρα (H_2 ή N_2)	3000°C
Ηλεκτρικό τόξο	3000°C

αντιδραστήρες μέχρι ένα όριο θερμοκρασίας. Η επιλογή του κατάλληλου συστήματος θερμάνσεως εξαρτάται σε κάθε περίπτωση από το κόστος του σε συνδυασμό με τις θερμικές απαιτήσεις της διεργασίας.

Οι ψηλότερες θερμοκρασίες του πίνακα 2.2.1 αγοριστοίχουν σε αντιδραστήρες που έχουν ενσωματωμένη την πηγή της παραγωγής της θερμότητας, όπως είναι η φρύξη των ορυκτών, η καύση των καυσίμων, οι ηλεκτρικές αντιστάσεις και το ηλεκτρικό τόξο. Οι θερμικοί αυτοί αντιδραστήρες υψηλών θερμοκρασιών ονομάζονται **κάμινοι ή κλίβανοι**.

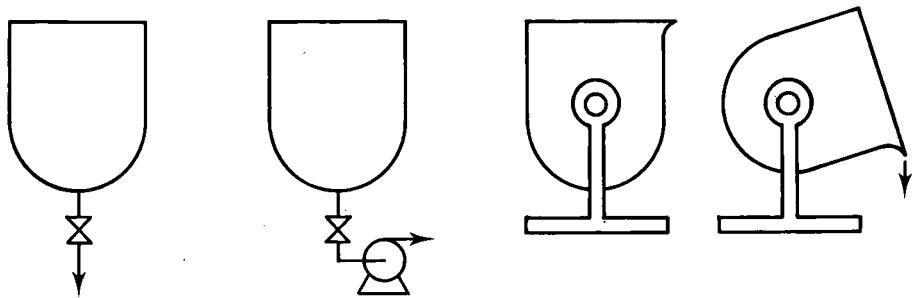
Τελευταία αρχίζει να εφαρμόζεται, σε πολύ μικρή ακόμα κλίμακα, η κατασκευή βιομηχανικών καμίνων ήλιακής θερμάνσεως. Μεγάλα παραβολικά κάτοπτρα παρακολουθούν αυτόματα την κίνηση του ήλιου και κατευθύνουν συγκεντρωμένη την ήλιακή ακτινοβολία επάνω στον αντιδραστήρα, δημιουργώντας θερμοκρασία μέχρι 3000°C περίπου. Εξαιρετικά ψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιούνται επίσης με καύση ακετυλενίου και οξυγόνου (μέχρι 3000°C περίπου), με καύση φθορίου και υδρογόνου (μέχρι 4500°C), με καύση κυανίου και υδρογόνου (μέχρι 5450°C), με ηλεκτρικές εκκενώσεις και δημιουργία πλάσματος (μέχρι 20 000°C) ή με ακτι-

νοβολία λέηζερ (μέχρι πολλές εκατοντάδες χιλιάδες βαθμοί), αλλά οι έντονες και δαπανηρές αυτές πηγές θερμάνσεως δεν έχουν αξιόλογη εφαρμογή στη χημική βιομηχανία.

2.2.3 Ανοικτά δοχεία και αυτόκλειστα.

Το σχήμα και οι διαστάσεις του χώρου αντιδράσεως, οι διατάξεις τραφοδοσίας των πρώτων υλών και απομακρύνσεως των προϊόντων, τα συστήματα θερμάνσεως, ψύξεως και αναμίξεως των υλικών και οι άλλες κατασκευαστικές λεπτομέρειες των θερμικών αντιδραστήρων είναι προσαρμοσμένες στο είδος της διεξαγόμενης χημικής διεργασίας. Εξαρτώνται δηλαδή από τα ειδικά χαρακτηριστικά των χημικών διεργασιών, αν π.χ. είναι ομογενείς ή ετερογενείς, ενδόθερμες ή εξώθερμες, αν επιδιώκονται μικρές ή μεγάλες ωριαίες αποδόσεις, αν οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις είναι χαμηλές ή υψηλές, αν πραγματοποιούνται κατά ασυνεχή, ημισυνεχή ή συνεχή τρόπο κλπ.

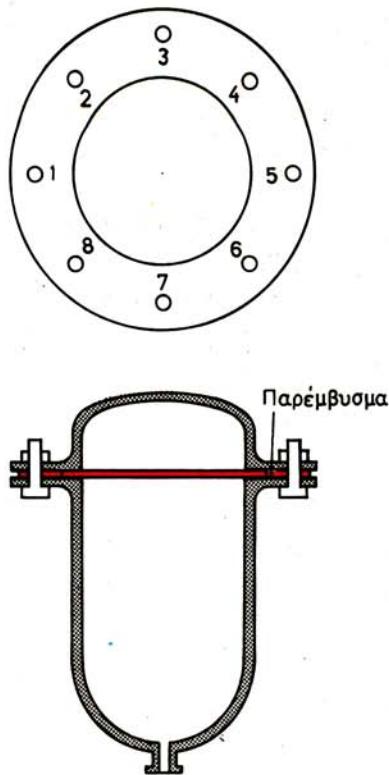
Πολύ συχνά οι αντιδραστήρες κατασκευάζονται σε σχήμα δοχείου. **Ανοικτά δοχεία**, όπως του σχήματος 2.1a, χρησιμοποιούνται για αντιδράσεις μεταξύ υγρών και μάλιστα όταν διεξάγονται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (μέχρι 400°C) και υπό ατμοσφαιρική πίεση. Οι πρώτες ύλες εισάγονται εκ των άνω και η εκκένωση του δοχείου γίνεται από τον πυθμένα με ελεύθερη ροή ή άντληση ή από τα χείλη με ανατροπή του δοχείου με περιστροφή γύρω από οριζόντιο άξονα (σχ. 2.2γ).



Σχ. 2.2γ.

Εκκένωση αντιδραστήρων σχήματος δοχείου με ελεύθερη ροή από τον πυθμένα, άντληση και ανατροπή.

Στις αντιδράσεις που συμμετέχουν ή παράγονται αέρια προϊόντα, τα δοχεία είναι κλειστά, καλύπτονται δηλαδή με κάλυμμα ώστε να μη διαφέύγουν τα αέρια στο περιβάλλον. Όταν οι αντιδράσεις διεξάγονται σε υψηλές πιέσεις, τα δοχεία ονομάζονται **αυτόκλειστα** (ή ωτοκλάβ), κατασκευάζονται με ισχυρά τοιχώματα και κλείνουν με κάλυμμα μεγάλης στεγανότητας. Το κάλυμμα προσαρμόζεται στο κυλινδρικό σώμα του αυτοκλείστου με τη βοήθεια μιας σειράς από μεγάλες βίδες (μπουλόνια) και ανάμεσά τους συμπίέζεται ένα κυκλικό παρέμβυσμα από ελαστικό, αμίαντο ή ανθεκτικό πλαστικό. Σε αυτόκλειστα που λειτουργούν σε πολύ μεγάλες πιέσεις και θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται μεταλλικά παρεμβύσματα από μολύβι, χαλκό, μαλακό χάλυβα ή άλλα σχετικά μαλακά κράματα. Το διαδοχικό σφίξιμο των μπουλονιών γίνεται στις απέναντι θέσεις του καλύμματος, ώστε να καθίσει πάνω

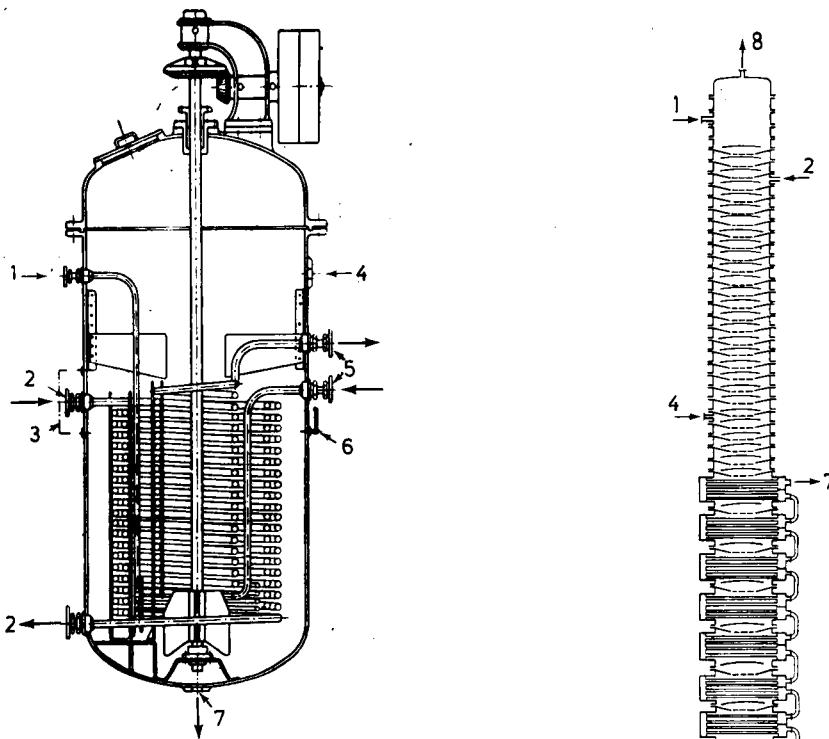


Σχ. 2.26.

Η στεγανή προσαρμογή του καλύμματος στο κυλινδρικό σώμα ενός αυτοκλείστου. Άνω η κάτωψη του καλύμματος και κάτω η τομή του αυτοκλείστου.

στο σώμα του αυτοκλείστου ομοιόμορφα. Π.χ. σε ένα αυτόκλειστο με 8 μπουλόνια (σχ. 2.2δ) η σύσφιξή τους θα γίνει, κατά προτίμηση, με τη σειρά 1 - 5 - 3 - 7 - 2 - 6 - 4 - 8. Θα ακολουθήσει ένα ισχυρό σφίξιμο στη σειρά 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 και ένα ακόμα τελικό σε όλα τα μπουλόνια με την ίδια σειρά, ύστερα από τη θέρμανση του αυτοκλείστου, για τα περιθώρια που ενδεχομένως δημιουργήθηκαν από τις θερμικές διασπολές.

Στο σχήμα 2.2ε εικονίζεται ένα αυτόκλειστο που χρησιμοποιείται για την καταλυτική υδρογόνωση των φυτικών ελαίων σε πίεση 8 ατμοσφαιρών, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση που αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Όπως βλέπομε, το αυτόκλειστο αυτό είναι εξοπλισμένο με αναδευτήρα γιά την ανάμιξη του λαδιού με το υδρογόνο και τον καταλύτη (νικέλιο σε μορφή σκόνης διασπαρμένης στο λάδι) και με χωριστές σωληνώσεις θερμάνσεως με κυκλοφορία ατμού και ψύξεως με κυκλοφορία κρύου νερού. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται καλή ρύθμιση της θερμοκρασίας κατά τα διάφορα στάδια της υδρογονώσεως (θέρμανση στην αρχή και ψύξη στο τέλος). Η πλήρωση των αυτοκλείστων και των άλλων δοχείων αντιδράσεως περιορίζεται συνήθως μέχρι τα $\frac{2}{3}$ του όγκου τους, ώστε να παραμένει επαρκής χώρος ασφάλειας για τις περιπτώσεις αφρισμού ή αναβρασμού του περιεχομένου ή σχηματισμού δίνης από τη λειτουργία του αναδευτήρα.



Σχ. 2.2ε.

Αυτόκλειστο υδρογονώσεως φυτικών ελαίων.
 1) Είσοδος του υδρογόνου. 2) Είσοδος και έξοδος του ατμού θερμάνσεως. 3) Διακύμανση της στάθμης του ελαίου στο εσωτερικό του αυτοκλείστου. 4) Είσοδος του ελαίου. 5) Είσοδος και έξοδος του νερού ψύξεως. 6) Θερμόμετρο. 7) Οπή εκκενώσεως του αυτοκλείστου.

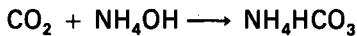
2.2.4 Πύργοι αντιδράσεως.

Σε μη καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ υγρών και αερίων δεν απαιτείται η χρησιμοποίηση αναδευτήρα και εφαρμόζεται συχνά η ανάμιξή τους κατ' αντιρροή σε υψηλούς κυλινδρικούς αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας, τους **πύργας** ή **στήλες** αντιδράσεως. Οι αντιδραστήρες του τύπου αυτού περιέχουν στο εσωτερικό τους υλικό πληρώσεως ή διάτρητους δίσκους και είναι όμοιοι με τις συσκευές εκχυλίσεως υγρών ή απορροφήσεως αερίων που γνωρίσαμε στις φυσικές διεργασίες. Η προς τα κάτω κίνηση των υγρών και η προς τα πάνω κίνηση των αερίων, με τη βοήθεια αντλιών και φυσητήρων τοποθετημένων στο εξωτερικό του αντιδραστήρα, δίνει τη δυνατότητα ικανοποιητικής επαφής μεταξύ τους για την πραγματοποίηση των χημικών αναδράσεων. Δάπεδα με διάτρητους δίσκους περιέχει ο πύργος του σχήματος 2.2στ., όπου παράγεται όξινο ανθρακικό άμμωνιο, με την έξωθερμη αντίδραση επίδρασεως αέριου διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα.

Σχ. 2.2στ.

Πύργος συνεχούς λειτουργίας για την παραγωγή όξινου ανθρακικού άμμωνιο.
 1) και 2) Είσοδος του διαλύματος άμμωνιας. 3) και 4) Είσοδος του διοξειδίου του άνθρακα. 5) Έξοδος του αιωρήματος των κρυστάλλων του προϊόντος. 6) και 7) Είσοδος και έξοδος του νερού ψύξεως. 8) Έξοδος των αερίων που δεν αντέδρασαν και διοχέτευσή τους προς ανακύκλωση.

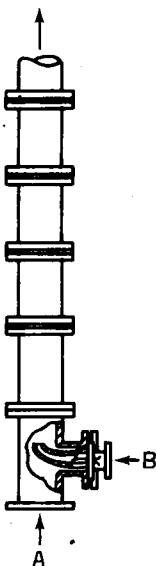
μα αμμωνίας:



ως ενδιάμεσο στάδιο στην παραγωγή σόδας κατά μια παραλλαγή της μεθόδου Σολβέϋ (Solvay). Το διάλυμα της αμμωνίας προθερμαίνεται στους 38°C πριν εισέλθει στον πύργο και εκεί η θερμοκρασία του ανέρχεται στους 64°C από τη θερμότητα που εκλύεται κατά την αντίδραση. Σε σειρά εναλλακτών θερμότητας, στο κάτω μέρος του πύργου, κυκλοφθεί κρύο νερό που ψύχει το μίγμα στους 27°C, ώστε να μειωθεί η διαλυτότητα του προϊόντος και να αποβληθεί το μεγαλύτερο μέρος του υπό μορφή κρυστάλλων.

2.2.5 Σωληνωτοί αντιδραστήρες

Η ανάμιξη των αερίων σωμάτων είναι αυθόρυμη και η μεταφορά τους γίνεται εύκολα. Γι' αυτό το σχήμα και η κατασκευή των αντιδραστήρων διεξαγωγής αντιδράσεων μεταξύ αερίων και με αέρια προϊόντα είναι σχετικά απλά. Στο **σωληνωτό αντιδραστήρα** (ή αυλωτό αντιδραστήρα), που αποτελεί τον απλούστερο χημικό αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας, τα αέρια εισάγονται στο ένα άκρο ενός σωλήνα, αντιδραύν μεταξύ τους στη διαδρομή κατά μήκος του και από το άλλο άκρο του σωλήνα εξέρχεται το αέριο μίγμα των προϊόντων της αντιδράσεως (σχ. 2.2ζ). Σε περιπτώσεις σχετικά βραδέων αντιδράσεων, το μήκος του σωλήνα φθάνει μέ-



Σχ. 2.2ζ.

Σωληνωτός αντιδραστήρας για αντιδράσεις μεταξύ δύο αερίων A και B.

Στο κάτω δεξιά μέρος φαίνεται σε τομή το ακροφύσιο της πλευρικής εκτοξεύσεως του αερίου B μέσα στο ρεύμα του ανερχόμενου αερίου A, ώστε να προκληθεί στροβίλισμός και ταχεία ανάμιξη.

χρι οκαντάδες μέτρα, σε ελικοειδές συνήθως σχήμα για τον περιορισμό του μεγέθους του αντιδραστήρα. Για τη διεξαγωγή αντιδράσεων σε μεγάλες ποσότητες, χρησιμοποιούνται δέσμες πολλών παραλλήλων σωλήνων, τοποθετημένων σε κοινό περίβλημα (σχ. 2.2η). Στις καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ αερίων με στερεό καταλύτη, τοποθετούνται στο σωληνωτό αντιδραστήρα διάτρητοι δίσκοι για τη συγκράτηση του στρώματος του καταλύτη. Τα αντιδρώντα αέρια υποχρεώνονται



Σχ. 2.2η.

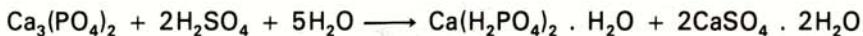
Σωληνωτός αντιδραστήρας στο στάδιο της συναρμολογήσεως.

Διακρίνονται στο έδαφος οι δέσμες των σωλήνων, πριν τοποθετηθούν μέσα στο κατακόρυφο περίβλημά τους. Το πρώτο τμήμα του περιβλήματος στέκεται στο κάτω μέρος του ικριώματος αριστερά της φωτογραφίας.

να περάσουν μέσα από το στρώμα αυτό και έτσι εξασφαλίζεται η επαφή τους με τον καταλύτη. Έναν καταλυτικό σωληνωτό αντιδραστήρα γνωρίσαμε στην περιγραφή της συνθέσεως της αμμωνίας από υδρογόνο και άζωτο (σχ. 1.4δ). Στην περίπτωση εκείνη ο σωλήνας με τον καταλύτη περιβάλλονταν από έναν εξωτερικό ομοαξονικό σωλήνα, μέσω του οποίου γινόταν η διοχέτευση και συγχρόνως η προθέρμανση του μίγματος υδρογόνου και αζώτου. Αποτελούσαν δηλαδή ο κυρίως αντιδραστήρας και ο εξωτερικός σωλήνας έναν εναλλάκτη θερμότητας.

2.2.6 Οι δυσκολίες με τα στερεά υλικά.

Αντίθετα με τα παραπάνω παραδείγματα αντιδράσεων μεταξύ ρευστών, στις αντιδράσεις που συμμετέχουν και στερεά σώματα παρουσιάζονται συνήθως δυσκολίες για τη θέρμανση ή ψύξη, την ανάμιξη και το διαχωρισμό των σωμάτων. Π.χ. η διαλυτοποίηση του ορυκτού φωσφορίτη με επίδραση θειικού οξεού για την παρασκευή φωσφορικού λιπάσματος, διεξάγεται με την εξώθερμη αντίδραση:



που δίνει αιώρημα ένυδρου δισόξινου φωσφορικού ασβεστίου και γύψου. Η παραγωγή του λιπάσματος γίνεται σε μεγάλες ποσότητες σε κυλινδρικές δεξαμενές, εξοπλισμένες με ισχυρούς αναδευτήρες για την ανάμιξη του στερεού φωσφορίτη με το θειικό οξύ (σχ. 2.2θ). Το μίγμα ψύχεται με συνεχή διαβίβαση ρεύματος αέρα μέσα στο χώρο της αντιδράσεως, ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται κάτω από τους 100°C.

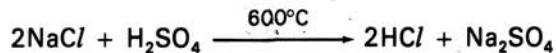


Σχ. 2.2θ.

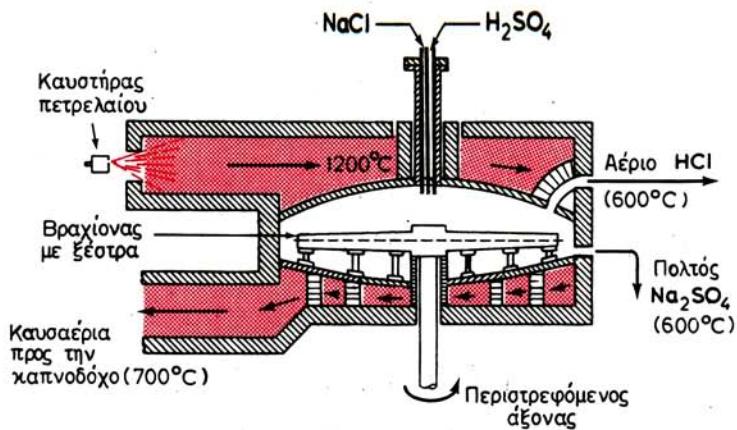
Η κυκλική οροφή μιας μεγάλης δεξαμενής κατεργασίας φωσφορίτη χωρητικότητας 500 m³, με ιανότητα παραγωγής 1000 τόννων φωσφορικού λιπάσματος την ημέρα. Εμπρός και δεξιά διακρίνονται οι ηλεκτροκινητήρες που κινούν δύο από τους αναδευτήρες της δεξαμενής. Επίσης διακρίνονται στο κέντρο της οροφής οι μεγάλοι σωληναγωγοί αναρροφήσεως αέρα για την ψύξη του αντιδρώντος μίγματος.

Οι δυσκολίες για τη διεξαγωγή των χημικών διεργασιών γίνονται μεγαλύτερες όταν τα υλικά σχηματίζουν πολτό, που προσκολλάται στα τοιχώματα του αντιδρα-

στήρα, προκαλεί απόφραξη των στομίων εξαγωγής των προϊόντων και γενικά εμποδίζει την ανάμιξη και διακίνηση των αντιδρώντων σωμάτων. Πολτό σχηματίζει, π.χ. το θειικό νάτριο που παράγεται βιομηχανικά μαζί με το αέριο υδροχλώριο κατά την αντίδραση χλωριούχου νατρίου και θειικού οξεού σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία:



Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2i, η ανάμιξη των αντιδρώντων σωμάτων και η συνεχής προώθηση του πολτού προς το στόμιο εξαγωγής του αντιδραστήρα γίνεται με τη βήθεια μεγάλων περιστρεφομένων ξέστρων, που ξύνουν το δάπεδο της λεκάνης, στην οποία διεξάγεται η αντίδραση. Τα αντιδρώντα σώματα θερμαίνονται έμμεσα από τα καυσαέρια καύσεως πετρελαίου σε ένα θάλαμο που περιβάλλει το χώρο της αντιδράσεως. Ο αντιδραστήρας αυτός, σύμφωνα με τον ορισμό που δώσαμε παραπάνω είναι μία **κάμινος**, διότι έχει ενσωματωμένη την πηγή παραγωγής της θερμότητας και οι θερμοκρασίες που επικρατούν στο εσωτερικό του είναι σχετικά υψηλές.



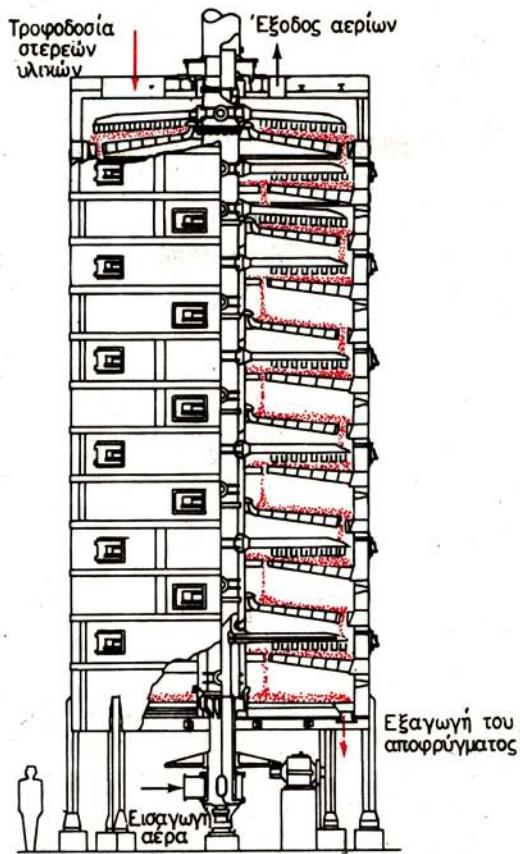
Σχ. 2.2i.

Τομή καμίνου συνεχούς λειτουργίας για την παραγωγή υδροχλωρίου και θειικού νατρίου. Η διάμετρος της λεκάνης του χώρου αντιδράσεως είναι 4 m.

2.2.7 Κατακόρυφες κάμινοι.

Η ημερήσια απόδοση της καμίνου του σχήματος 2.2i είναι περίπου 10 τόννοι Na_2SO_4 . Για την πραγματοποίηση μεγαλυτέρων αποδόσεων, ιδίως στις διεργασίες φρύξεως στερεών που τα υλικά είναι σε μορφή κόκκων και όχι πολτώδους μάζας, χρησιμοποιούνται **πολυύροφες κάμινοι** (2.2ia). Ένας κεντρικός άξονας περιστρέφει τους βραχίονες, στους οποίους είναι στερεωμένα τα ξέστρα των δαπέδων των διαφόρων ορόφων. Το στρώμα του κοκκώδους υλικού σε αντίθεση προς το πολτώδες, επιτρέπει τη δίοδο του αέρα μέσα από τη μάζα του και ο κάθε όροφος αποτελεί χωριστή εστία, όπου το κατερχόμενο καύσιμο στερεό, π.χ. ο σιδηροπυρίτης, καίγεται καθώς συναντά κατ' αντίρροή το ανερχόμενο ρεύμα του αέρα:



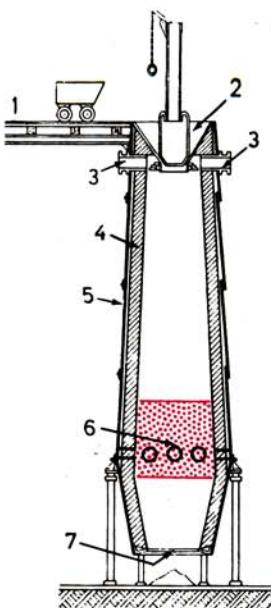


Σχ. 2.2ια.

Πολυόροφη κάμινος για τη φρύξη ορυκτών. Στο αριστερό μέρος σχεδιάσθηκε η εξωτερική όψη της καμίνου με τα πορτάκια επιθεωρήσεως, ενώ δεξιά βλέπουμε σε τομή το εσωτερικό της με τον κατακόρυφο δέντρα που περιστρέφει τα ξέστρα στα επάλληλα δάπεδα για την αναμόχλευση και προώθηση των κόκκων του ορυκτού προς τα κάτω. Οι πολυόροφες κάμινοι έχουν συνολικό ύψος μέχρι 20 m περίπου, αποτελούνται συνήθως από 4 ως 16 ορόφους διαμέτρου 2 ως 7 m και έχουν ικανότητα φρύξεως μέχρι 100 τόννους ημερησίως.

Η καύση του ορυκτού συμπληρώνεται βαθμιαία κατά την κάθοδό του στους διαδοχικούς ορόφους και το υπόλειμμα της φρύξεως, το **απόφρυγμα**, που αποτελείται από Fe_2O_3 και από τις διάφορες οξειδωμένες προσμίξεις του ορυκτού, εξάγεται στη βάση της καμίνου. Η επιθεώρηση και ο καθαρισμός των ορόφων της καμίνου γίνεται από πορτάκια τοποθετημένα στο εξωτερικό της τοίχωμα. Μια προσπάθεια καθαρισμού του δαπέδου μιας εστίας σε πολυόροφη κάμινο, με τη βοήθεια σιδερένιας ράβδου, είδαμε στη φωτογραφία του σχήματος 1.2γ.

Ανάλογα με τις πολυόροφες καμίνους, προς τα κάτω κινούνται επίσης τα αντιδρώντα στερεά υλικά, κατ' αντίρροή προς τα ανερχόμενα αέρια, στις **φρεατώδεις καμίνους** (σχ. 2.2ιβ). Η ονομασία τους οφείλεται στο κατακόρυφο κυλινδρικό σχήμα τους, όπως των φρεάτων (πηγαδιών), με κενό το εσωτερικό τους. Όταν το υλικό τροφοδοσίας της καμίνου δεν είναι καύσιμο – καύσιμα είναι τα θειούχα ορυκτά,

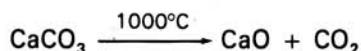


Σχ. 2.2ιβ.
Τομή μιας ασβέστοκαμίνου.

Η πύρωση και θερμική διάσπαση του ασβέστολιθου για την παραγωγή του ασβέστη γίνεται συνήθως σε φρεατώδεις καμίνους. 1) Εξέδρα μεταφοράς του ασβέστολιθου από το λατομείο. 2) Μηχανισμός ανοίγματος για την τροφοδοσία της καμίνου. 3) Στόμια εξαγωγής των καυσαερίων. 4) Πυρίμαχη επένδυση της καμίνου. 5) Εξωτερικός χαλύβδινος μανδύας. 6) Η ζώνη των υψηλών θερμοκρασιών με τους καυστήρες πετρελαίου. 7) Εσχάρα εξαγωγής του ασβέστη και εισόδου του αέρα καύσεως.

όπως ο σιδηροπυρίτης – η θέρμανσή της γίνεται με καύση κάρβουνου που εισάγεται μαζί με τα στερεά υλικά από την κορυφή ή με καύση πετρελαίου σε καυστήρες τοποθετημένους περιμετρικά στο τοίχωμα της καμίνου. Το κατερχόμενο υλικό, κατά τη διάρκεια που βρίσκεται στο ύψος των καυστήρων, αποκτά την υψηλότερη θερμοκρασία μέσα στην κάμινο και αποτελεί τη ζώνη όπου διεξάγονται οι χημικές διεργασίες. Η κάθοδος του υλικού πέρα από τη ζώνη αυτή προς τη βάση της καμίνου γίνεται αργά, ακολουθώντας το ρυθμό εξαγωγής του προϊόντος από το στόμιο ή την εσχάρα που βρίσκονται στο κάτω μέρος της.

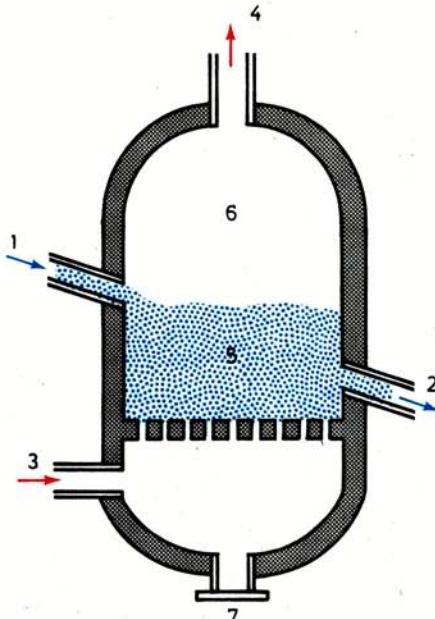
Η μεγάλη ποσότητα της θερμότητας που παράγεται στη ζώνη των υψηλών θερμοκρασιών της φρεατώδους καμίνου βρίσκει διπλή αξιοποίηση, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση στη δαπάνη της ενέργειας. Η κύρια χρησιμοποίηση της θερμότητας είναι βέβαια η δημιουργία των καταλλήλων συνθηκών για την πραγματοποίηση της χημικής διεργασίας, που στο παράδειγμα της ασβέστοκαμίνου είναι η θερμική διάσπαση του ασβέστολιθου:



Επί πλέον όμως, ένα μεγάλο μέρος από τη θερμότητα, που δημιουργήθηκε από την καύση του καυσίμου, χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την προθέρμανση των

σωμάτων, πριν φθάσουν στη ζώνη της αντιδράσεως. Συγκεκριμένα, στο παράδειγμά μας, ο ανερχόμενος αέρας καύσεως προθερμαίνεται από το κατερχόμενο θερμό CaO στο κάτω μέρος της καμίνου και τα ανερχόμενα θερμά καυσαέρια προθερμαίνουν το κατερχόμενο CaCO₃ στο επάνω μέρος της. Έτσι ο αέρας καύσεως του πετρελαίου ή του κάρβουνου και ο ασβεστόλιθος φθάνουν προθερμασμένοι στη ζώνη της αντιδράσεως και απαιτούν μικρότερη κατανάλωση καυσίμου για την απόκτηση της ευνοϊκής θερμοκρασίας για τη θερμική διάσπαση.

Στις εστίες καύσεως και τις ζώνες αντιδράσεως των παραπάνω καμίνων, τα τεμάχια των αντιδρώντων στερεών υλικών εφάππονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα σταθερό στρώμα (μια κλίνη) που στηρίζεται στα δάπεδα ή στα κατώτερα στρώματα του φορτίου της καμίνου. Πολύ καλύτερη ανάμιξη μεταξύ στερεών σε μορφή κόκκων και αερίων, που μετέχουν σε χημικές διεργασίες ως αντιδρώντα σώματα ή καταλύτες, εξασφαλίζεται στις **καμίνους ρευστοστερεής κλίνης** (σχ. 2.21γ). Για αντιδιαστολή, ο καταλυτικός αντιδραστήρας όπου ο στερεός καταλύτης παραμένει ακίνητος και σχηματίζει ένα σταθερό στρώμα, όπως στη σύνθεση της αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο (σχ. 1.4δ), ονομάζεται **αντιδραστήρας σταθερής κλίνης**.



Σχ. 2.21γ.

Τομή καμίνου ρευστοστερεής κλίνης.

1) Είσοδος και 2) έξοδος των στερεών. 3) Είσοδος και 4) έξοδος των αερίων. 5) Η ρευστοστερεή κλίνη του αιωρήματος των στερεών. 6) Η ζώνη διαχωρισμού των αερίων από τη σκόνη των στερεών. 7) Στόμιο καθαρισμού του κάτω μέρους της καμίνου.

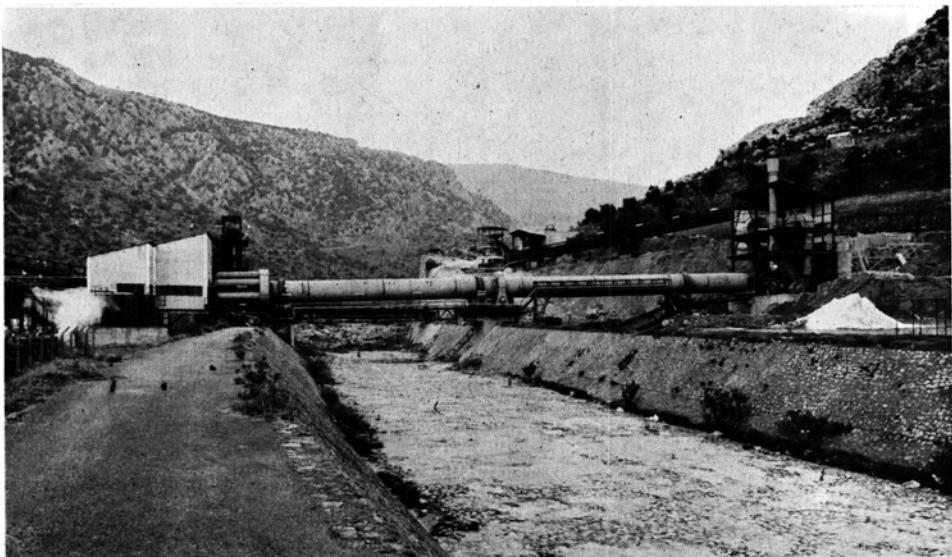
Στις καμίνους ρευστοστερεής κλίνης το αέριο ή τα θερμά καυσαέρια εισάγονται με ορμή στη βάση του αντιδραστήρα, διέρχονται από τα ανοίγματα της εσχάρας και διατηρούν το στερεό υλικό σε κατάσταση αιωρήματος, χωρίς όμως να το παρασύρουν έξω από το χώρο του αντιδραστήρα. Σχηματίζεται δηλαδή, ανάλογα με

την ταχύτητα του αερίου, ένα στρώμα αιωρήματος ύψους συνήθως 30-150 cm, το οποίο συμπεριφέρεται ως ρευστό που αναβράζει, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται συνεχώς ομοιογενής κατανομή της θερμοκρασίας και των συστατικών των αντιδρώντων σωμάτων. Το κενό μέρος του αντιδραστήρα, πάνω από τη ρευστοστερεή κλίνη, αποτελεί τη ζώνη διαχωρισμού του αερίου από τους κόκκους της σκόνης του στερεού.

Οι αντιδραστήρες ρευστοστερεής κλίνης αποτελούν ένα σχετικά νέο επίτευγμα της χημικής τεχνολογίας και η χρησιμοποίησή τους επεκτείνεται συνεχώς, για τη διεξαγωγή ιδίως καύσεων, ξηράνσεων και καταλυτικών αντιδράσεων μεταξύ αερίων μέσα καταλύτη στερεό σώμα. Π.χ. η καταλυτική διάσπαση και αναμόρφωση των θερμών ατμών των υδρογονανθράκων του πετρελαίου για την παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίων, διεξάγεται σήμερα σχεδόν αποκλειστικά με την παραπάνω τεχνική, ενώ πριν από λίγα χρόνια η κατάλυση αυτή γινόταν σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με μικρότερες αποδόσεις.

2.2.8 Οριζόντιες κάμινοι.

Αντίθετα προς τις καμίνους που είδαμε παραπάνω (πολυόροφες, φρεατώδεις, ρευστοστερεής κλίνης), στις οποίες η μετακίνηση των στερεών υλικών γίνεται σχεδόν κατακόρυφα, υπό την επίδραση της δυνάμεως της βαρύτητας, σε άλλους τύπους καμίνων τα υλικά μετακινούνται σχεδόν οριζόντια. Οι **περιστροφικές κάμινοι** π.χ. έχουν το σχήμα μεγάλου σωλήνα που τοποθετείται υπό μικρή κλίση ως προς την οριζόντια (σχ. 2.2ιδ). Η τροφοδοσία του στερεόυ υλικού γίνεται στο

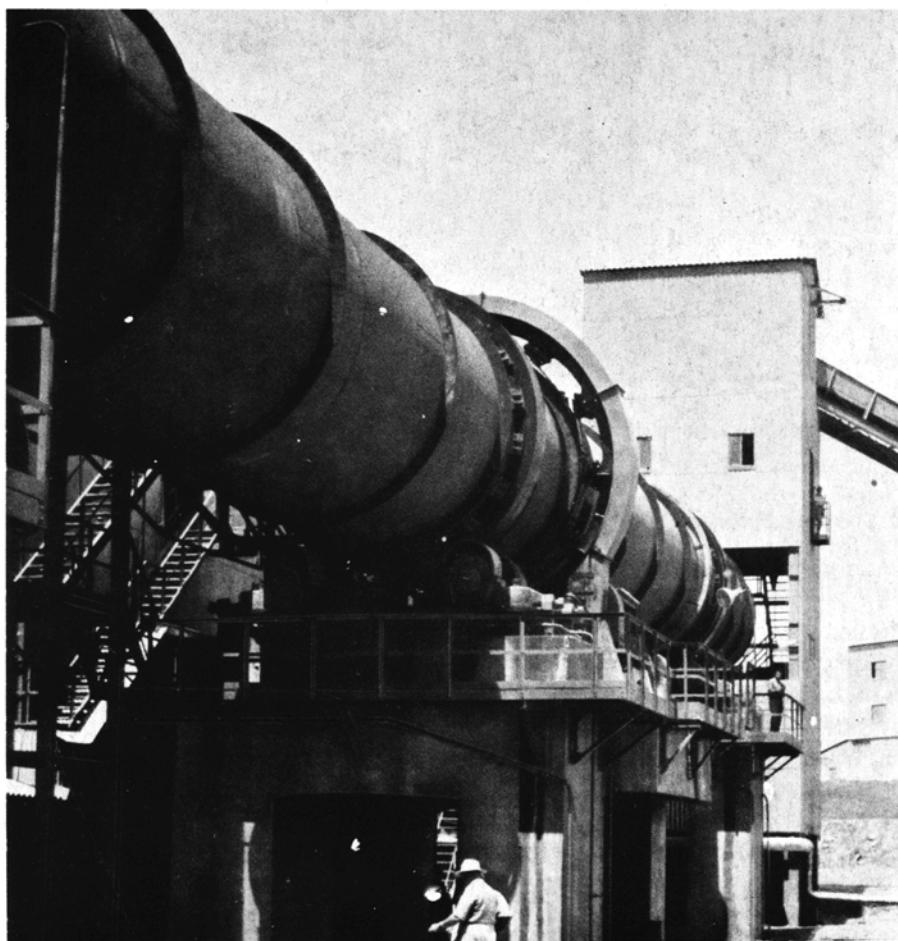


Σχ. 2.2ιδ.

Περιστροφική κάμινος θερμαίνομενη με καύση πετρελαίου για τη θερμική διάσπαση ασβεστολίθου σε μια ελληνική βιομηχανία. Η τροφοδοσία της πρώτης ύλης γίνεται στο δεξιό άκρο και η εμφύσηση και καύση του πετρελαίου στο αριστερό. Η κλίση των περιστροφικών καμίνων είναι συνήθως 2% περίπου ως προς την οριζόντια. Η διάμετρος της καμίνου φθάνει μέχρι 4 m περίπου και το μήκος της ξεπερνά στα μεγαλύτερα μεγέθη τα 100 m. Η κάμινος της φωτογραφίας έχει αρκετά μεγάλο μήκος ώστε να περνά πάνω από δύο δρόμους και ένα ποτάμι.

σχετικά υψηλότερο άκρο της καμίνου και η προώθησή του προς το άλλο άκρο υποβοηθείται από την αργή περιστροφή της, με ταχύτητα μιας στροφής ανά λεπτό περίπου. Όμοια με τις φρεατώδεις καμίνους, η θέρμανση των καμίνων γίνεται είτε με κάρβουνο που εισάγεται μαζί με τα στερεά υλικά είτε με καύση πετρελαίου σε καυστήρες τοποθετημένους στο άκρο εξαγωγής.

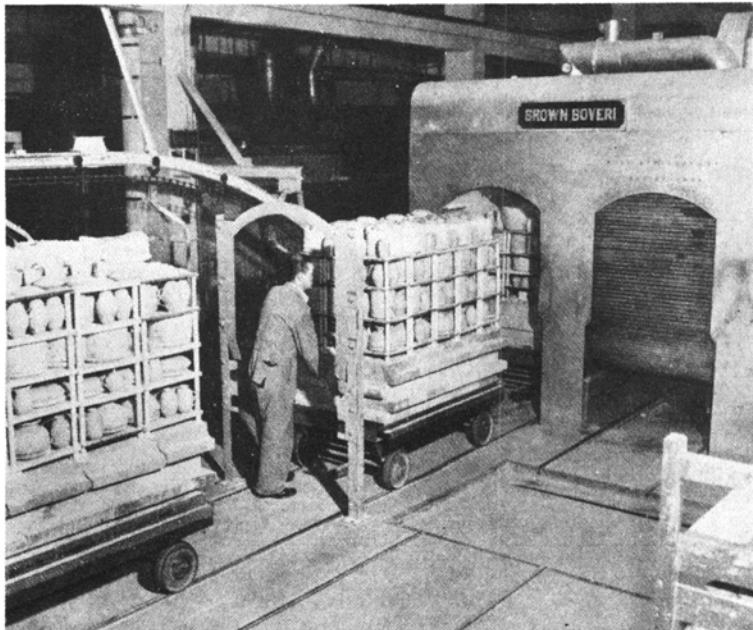
Για τη στήριξή τους, οι περιστροφικές κάμινοι έχουν προσαρμοσμένες μεγάλες στεφάνες πού κυλούν επάνω σε περιστρεφόμενα επίσης τύμπανα (σχ. 2.2ιε). Λόγω των μεγάλων διαστάσεων, αλλά και της προστατευμένης, κλειστής κατασκευής τους, οι περιστροφικές κάμινοι τοποθετούνται συνήθως στο ύπαιθρο, έξω από τα οικοδομήματα του εργοστασίου. Στο ύπαιθρο ήταν τοποθετημένες και οι μεγάλες περιστροφικές κάμινοι παραγωγής κλίνκερ, που είδαμε στη φωτογραφία του εργοστασίου τσιμέντου του σχήματος 1.1γ.



Σχ. 2.2ιε.

Μεγάλη περιστροφική κάμινος τοποθετημένη στο ύπαιθρο. Διακρίνεται στη μέση ένα ζεύγος τυμπάνων στηρίζεως και περιστροφής της καμίνου. Δεξιά είναι το άκρο με το σιλό τροφοδοσίας της καμίνου, στο οποίο βλέπομε να καταλήγει μια μεταφορική ταινία που φέρνει τα στερεά υλικά.

Ένας άλλος τύπος καμίνου οριζόντιας μεταφοράς των υλικών έχει τη μορφή σήραγγας (τούνελ) κατά μήκος της οποίας μεταφέρονται τα στερεά υλικά σε βαγόνια ή σε μεταλλικές μεταφορικές τανίες (σχ. 2.2ιστ). Η θέρμανση των **σηραγγοειδών καμίνων** γίνεται με καυστήρες πετρελαίου τοποθετημένους στην οροφή ή τα τοιχώματά τους.



Σχ. 2.2ιστ.

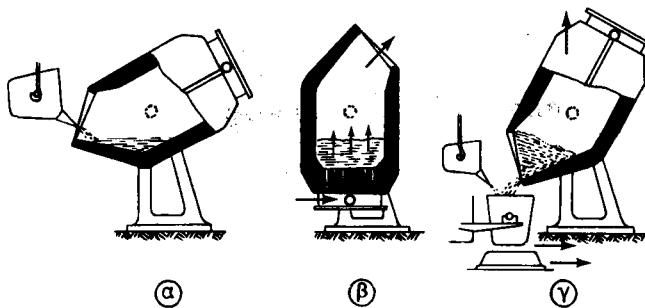
Σηραγγοειδής κάμινος για το ψήσιμο κεραμικών αντικειμένων αγγειοπλαστικής. Τα αντικείμενα τοποθετούνται σε βαγόνια που διασχίζουν τη θερμαινόμενη σήραγγα.

2.2.9 Μια ειδικότερη κάμινος.

Μια ιδιόμορφη κάμινος, που χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για τον καθαρισμό των μετάλλων, είναι ο **μετατροπέας** (ή **μεταλλάκτης**). Αποτελείται από ένα δοχείο με πυρίμαχη επένδυση, στο οποίο εισάγεται το ακάθαρτο μέταλλο σε μορφή τήγματος. Με εμφύσηση αέρα ή καθαρού οξυγόνου οξειδώνονται και απομακρύνονται οι ακαθαρσίες του τήγματος (π.χ. ο άνθρακας, ο φωσφόρος, το θείο), ενώ συγχρόνως εξασφαλίζεται η θέρμανσή του χάρη στη θερμότητα που παράγουν οι εξώθερμες αυτές αντιδράσεις οξειδώσεως. Ύστερα από τη συμπλήρωση του καθαρισμού, το καθαρό μέταλλο χύνεται από τα χείλη του δοχείου, με περιστροφή του γύρω από οριζόντιο άξονα. Η περισσότερο συνηθισμένη μορφή είναι ο **μετατροπέας** (ή **μεταλλάκτης**) **Μπέσεμερ**, μια από τις σημαντικότερες καμίνους της χαλυβουργίας για τη μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα (σχ. 2.2ιζ).

2.2.10 Ηλεκτρικές κάμινοι.

Σε μια μεγάλη κατήγορία καμίνων, τις **ηλεκτρικές καμίνους**, η θέρμανση του χώρου της αντιδράσεως διεξάγεται με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Η ηλεκτρική θέρμανση των χημικών αντιδραστήρων βρίσκει πολλές εφαρμογές χάρη στην



Σχ. 2.2ιζ.

Τα στάδια λειτουργίας του μετατροπέα Μπέσεμερ.

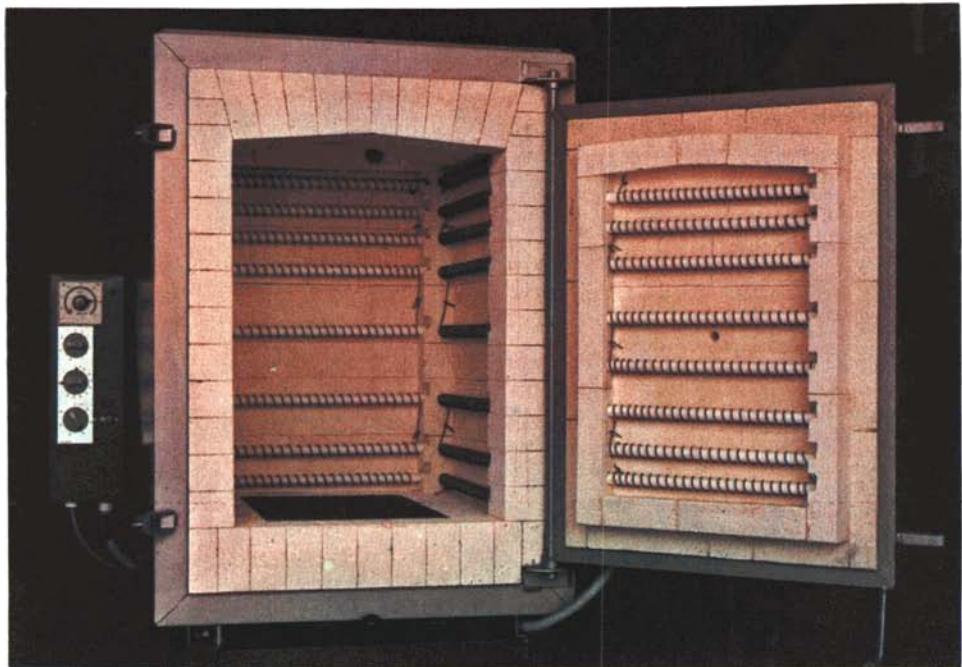
- α) Εισαγωγή του τήγματος του χυτοσιδήρου. β) Εμφύσηση αέρα μέσω του διάτρητου πυθμένα.
γ) Απόχυση του χάλυβα.

ευκολία, με την οποία η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική. Έτσι, η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται με μεγάλη ακρίβεια, υπάρχει δυνατότητα παροχής μεγάλης ποσότητας θερμότητας στο χώρο της αντιδράσεως, το περιβάλλον διατηρείται σχετικά καθαρό και οι φθορές της καρίνου είναι μικρές. Υπάρχει όμως συνήθως το μειονέκτημα ότι το κόστος της ηλεκτρικής θερμάνσεως είναι σημαντικά υψηλότερο, σε σύγκριση με τους άλλους τρόπους θερμάνσεως που γνωρίσαμε.

Διακρίνομε τρεις ειδικότερες κατηγορίες ηλεκτρικών καρίνων, ανάλογα με τους τρεις κυριότερους τρόπους μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμική ενέργεια μέσα στο χώρο της αντιδράσεως: τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω αντιστάσεως, τη δημιουργία βολταϊκού τόξου και την ανάπτυξη επαγγειακών ρευμάτων. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρικές αντιστάσεις στις ηλεκτρικές καρίνους είναι συνήθως σύρματα από μέταλλα και κράματα χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες (σχ. 2.2ιη). Χαμηλότερου κόστους είναι τα κράματα νικελίου-χρωμίου που χρησιμοποιούνται για θερμοκρασίες μέχρι 1000°C. Για θερμοκρασίες μέχρι 1350°C είναι κατάλληλο το κράμα 55% Fe, 37% Cr, 8% Al ενώ σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, μέχρι 1700°C, χρησιμοποιούνται αντιστάσεις από μή μεταλλικά υλικά, όπως το MoSi₂ και το SiC. Η καλή αντοχή των υλικών αυτών στην επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών οφείλεται στο σχηματισμό ενός λεπτού επιφανειακού προστατευτικού στρώματος από Cr₂O₃ ή από SiO₂. Κατασκευάζονται επίσης ηλεκτρικές κάμινοι θερμοκρασίας μέχρι 3000°C με αντιστάσεις από άνθρακα, μολυβδαίνιο ή βολφράμιο σε προστατευτική ατμόσφαιρα από αδρανή ή αναγωγικά αέρια, όπως το άζωτο και το υδρογόνο.

Σε αντίθεση με τις περιπτώσεις θερμάνσεως με καύσεις καυσίμων, όπου η ποσότητα της παραγόμενης θερμότητας εξαρτάται από τις συνθήκες της καύσεως, κατά τη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμότητα η απόδοση είναι σταθερή, όπως καθορίζεται από το νόμο του Joule. Κατά τη διέλευση συνεχούς ρεύματος εντάσεως I (ampere) μέσω ηλεκτρικής αντιστάσεως R (ohm) για ένα χρονικό διάστημα t. ωρών, εκλύεται ενέργεια:

$$E = \frac{I^2 R t}{1000} \text{ kWh}$$



Σχ. 2.2ιη.

Μικρή βιοτεχνική ηλεκτρική κάμινος, εσωτερικών διαστάσεων $50 \times 50 \times 75$ cm, για το ψήσιμο κεραμικών μέχρι θερμοκρασία 1200°C . Στα τοιχώματα και στο εσωτερικό της ανοικτής πόρτας της καμίνου διακρίνονται οι περιελίξεις των συρμάτων της ηλεκτρικής αντιστάσεως. Η ισχύς της καμίνου είναι 15 kW και για την ανύψωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 1200°C απαιτείται χρονικό διάστημα 3 ωρών περίπου.

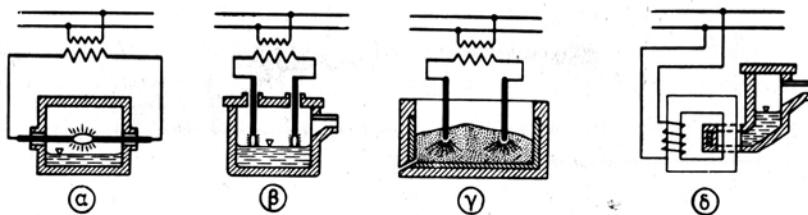
με αντιστοιχία παραγωγής θερμότητας 860 kcal ανά kWh που καταναλώνεται. Ανάλογη είναι και η σχέση που δίνει κατευθείαν την παραγόμενη θερμότητα σε θερμίδες:

$$Q = 0,239 I^2Rt \text{ cal}$$

Εδώ όμως ο χρόνος της εκφράζεται σε δευτερόλεπτα.

Στις καμίνους βολταϊκού τόξου δημιουργείται ηλεκτρική εκκένωση (ηλεκτρικό τόξο) με χρησιμοποίηση ηλεκτροδίων από άνθρακα. Η τάση κυμαίνεται συνήθως από 50 μέχρι 300 Volt. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2ιθ, η θέρμανση μπορεί να είναι είτε έμμεση, με σχηματισμό του τόξου μεταξύ των ηλεκτροδίων, είτε άμεση, με σχηματισμό τόξων μεταξύ των ηλεκτροδίων και του φορτίου της καμίνου. Επίσης είναι δυνατό να βυθίζονται τα ηλεκτρόδια μέσα στο φορτίο της καμίνου, που στην περίπτωση αυτή δρα σαν ηλεκτρική αντίσταση. Η εκκένωση της καμίνου, ύστερα από τη σύμπλήρωση της θερμικής διεργασίας, γίνεται συνήθως όπως και στο μετατροπέα Μπέσεμερ, δηλαδή με κλίση και απόχυση του φορτίου (σχ. 2.2κ).

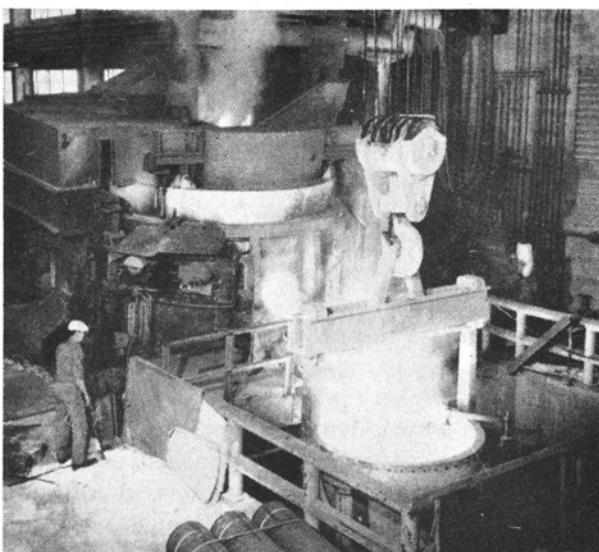
Μειονέκτημα των ηλεκτρικών καμίνων βολταϊκού τόξου είναι η γρήγορη φθορά των ηλεκτροδίων και η προσθήκη ακαθαρσιών στο φορτίο από τον άνθρακα των



Σχ. 2.2ιθ.

Τρόποι θερμάνσεως του φορτίου σε ηλεκτρικές καμίνους βολταϊκού τόξου.

α) Έμμεση θέρμανση. β) Άμεση θέρμανση. γ) Εισαγωγή των ηλεκτροδίων μέσα στο φορτίο της καμίνου. Το σχήμα δ) δείχνει μια τομή ηλεκτρικής επαγωγικής καμίνου, ένα μέρος της οποίας είναι διαμορφωμένο σε αυλάκι που διέρχεται μέσω του πηνίου διεγέρσεως.



Σχ. 2.2κ.

Κλίση της ηλεκτρικής καμίνου σε μια χαλυβουργία και απόχυση του τήγματος σε κάδο για τη μεταφορά του στο τμήμα της κατασκευής χυτών αντικειμένων.

ηλεκτροδίων. Αντίθετα, στις επαγωγικές καμίνους το φορτίο τους δεν έρχεται σε επαφή με ηλεκτρόδια ή άλλα ξένα σώματα. Η θερμότητα αναπτύσσεται από την κυκλοφορία ηλεκτρικών ρευμάτων εξ επαγωγής μέσω του φορτίου ή των τοιχωμάτων της καμίνου, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου, το οποίο δημιουργείται από εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει ένα πηνίο (σχ. 2.2ιθ).

2.3 Ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες.

Είδαμε παραπάνω διάφορους θερμικούς τρόπους παροχής της ενέργειας που απαιτείται για τη διεξαγωγή των χημικών διεργασιών στους χημικούς αντιδραστήρες. Στην περίπτωση ειδικότερα των ηλεκτρικών καμίνων είδαμε ότι χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια για τη θέρμανση του χώρου της αντιδράσεως. Σε ορισμένα όμως είδη χημικών διεργασιών (οξειδώσεων, αναγωγών, συνθέσεων, διασπά-

σεων) η ενεργοποίηση των αντιδρώντων σωμάτων για να πραγματοποιήσουν χημικές μεταβολές είναι συχνά δυνατή με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, χωρίς όμως τη μετατροπή της προηγουμένως σε θερμότητα. Μπορούμε να πούμε ότι στους **ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες** που διεξάγονται οι παραπάνω διεργασίες, γίνεται κατευθείαν μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική.

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες είναι συνήθως περισσότερο δαπανηρές οικονομικά από τις αντίστοιχες θερμικές διεργασίες, αλλά έχουν τα πλεονεκτήματα να διεξάγονται σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και να δίνουν προϊόντα με μεγαλύτερη καθαρότητα. Βιομηχανικά, εφαρμόζονται κυρίως για την πραγματοποίηση ορισμένων **ισχυρώς ενδοθέρμων χημικών μεταβολών**, όπου η παροχή της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που απαιτείται για τη διεξαγωγή τους, θα ήταν πολύ δύσκολο και δαπανηρό να γίνει με θερμικό τρόπο. Παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι οι ηλεκτρολύσεις διαλυμάτων και τηγμάτων και οι αντιδράσεις μεταξύ αερίων με τη βοήθεια ηλεκτρικών εκκενώσεων.

2.3.1 Ηλεκτρολυτικές συσκευές.

Οι σημαντικότεροι ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες είναι οι **ηλεκτρολυτικές συσκευές ή λεκάνες ηλεκτρολύσεως**. Αποτελούνται ουσιαστικά από το δοχείο που περιέχει το **ηλεκτρολυτικό λουτρό**, δηλαδή το διάλυμα ή το τίγμα του ηλεκτρολύτη, στο οποίο είναι βιθισμένα τα θετικά ηλεκτρόδια (άνοδοι) και τα αρνητικά ηλεκτρόδια (κάθοδοι). Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2δ, όταν επιβληθεί διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια, το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου του λουτρού χρησιμοποιώντας ως φορείς τα ιόντα του ηλεκτρολύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαχωρισθούν τα ιόντα ανάλογα με το είδος του φορτίου τους, και να συγκεντρωθούν στις περιοχές των αντιστοίχων ηλεκτροδίων, δηλαδή τα αρνητικά ιόντα (ανιόντα) στις ανόδους και τα θετικά ιόντα (κατιόντα) στις καθόδους. Εκεί τα ιόντα έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων, αποκτούν ή χάνουν ηλεκτρόνια, αφού υφίστανται αναγωγές ή οξειδώσεις, και σχηματίζουν άλλα ιόντα ή ελευθερώνουν ουδέτερα άτομα ή μόρια.

Σύμφωνα με το νόμο της ηλεκτρολύσεως του Φάραντεϋ (Faraday), η ποσότητα Π_θ του σώματος που σχηματίζεται θεωρητικά σε ένα ηλεκτρόδιο λόγω της αποφορίσεως ενός ιόντος, δίνεται σε γραμμάρια από τη σχέση:

$$\Pi_{\theta} = I \cdot t \cdot H$$

όπου: I είναι η ένταση του ρεύματος που διέρχεται κατά την ηλεκτρόλυση, σε A, t η διάρκεια της ηλεκτρολύσεως, σε δευτερόλεπτα, και H το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του ιόντος, που ορίζεται ως το πηλίκον του γραμμοϊσοδυνάμου (δηλαδή του γραμμοϊόντος δια του πλήθους των φορτίων του ιόντος) δια της σταθεράς Faraday (96500 C). Στις βιομηχανικές όμως εφαρμογές η ποσότητα των προϊόντων που σχηματίζονται κατά τις ηλεκτρολύσεις (Π) είναι μικρότερη από τη θεωρητική ποσότητα Π_θ, λόγω της καταναλώσεως ηλεκτρικού ρεύματος για την πραγματοποίηση και άλλων παραλλήλων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Ο λόγος:

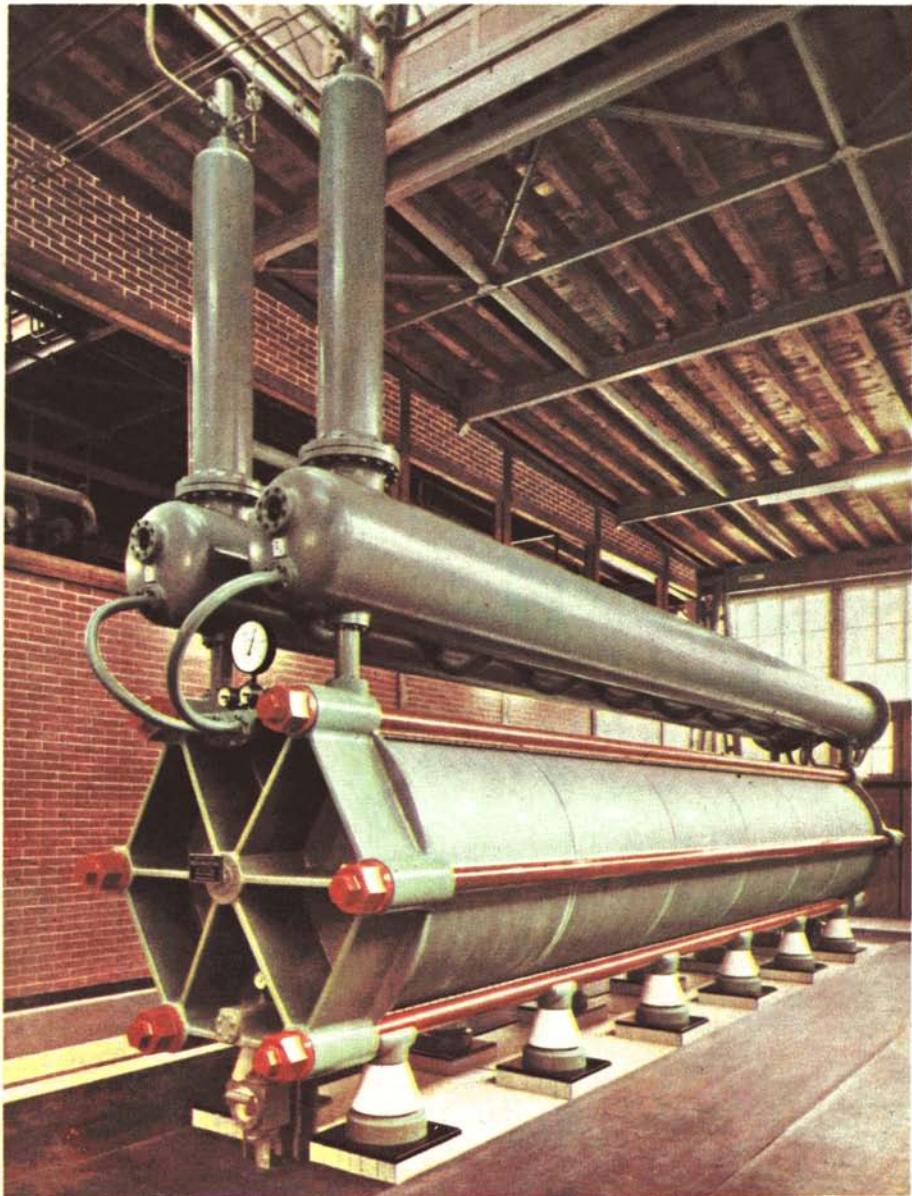
$$\Pi = \frac{\Pi}{\Pi_{\theta}} \cdot 100$$

εκφράζεται σε ποσοστά στα εκατό και ονομάζεται **συντελεστής αποδόσεως του ρεύματος**. Στις βιομηχανικές ηλεκτρολύσεις ο συντελεστής αποδόσεως του ρεύματος



τος κυμαίνεται συνήθως από 75 ως 98%.

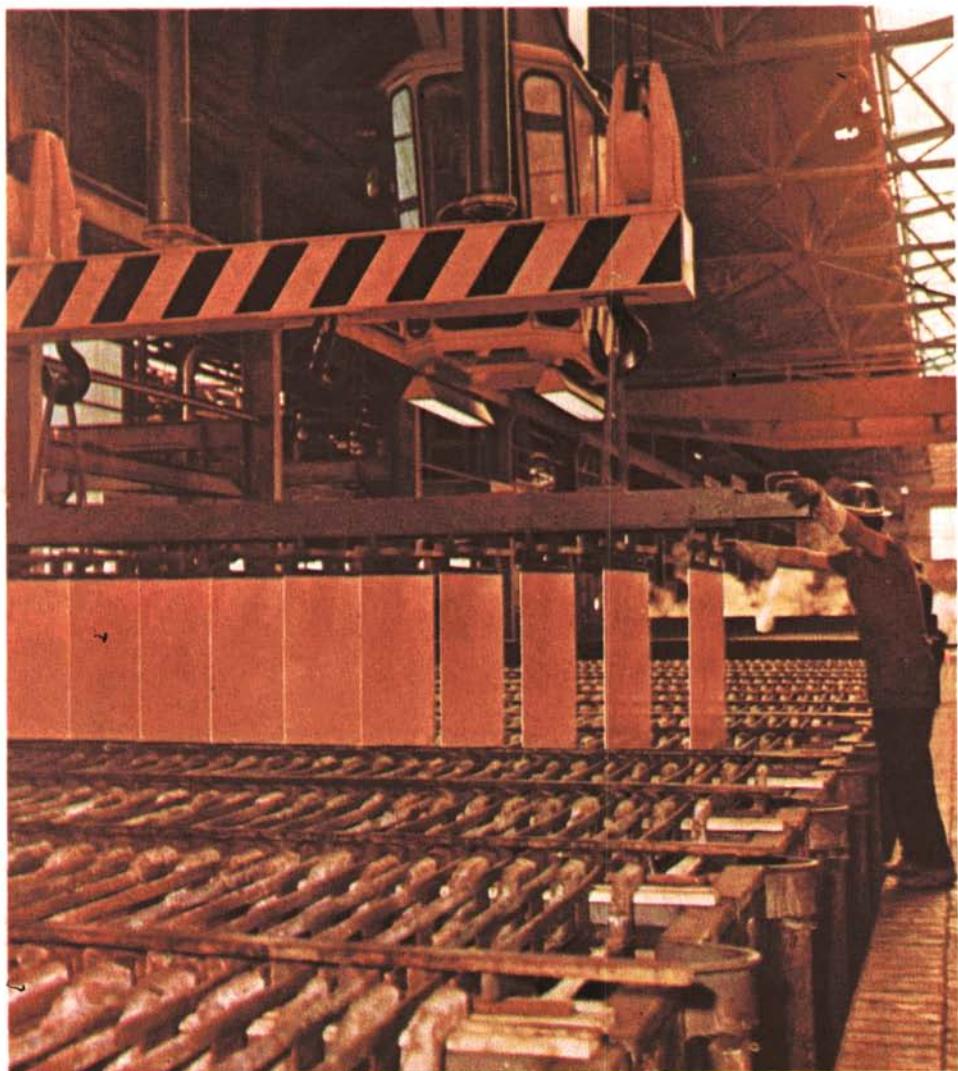
Οι βιομηχανικές ηλεκτρολυτικές συσκευές περιέχουν συνήθως ένα μεγάλο πλήθος από ανόδους και καθόδους. Κάθε ζεύγος ανόδου-καθόδου μαζί με το λουτρό που βρίσκεται μεταξύ τους, αποτελούν ένα **ηλεκτρολυτικό κελί**. Π.χ. η συσκευή του σχήματος 2.3a περιέχει 600 ηλεκτρολυτικά κελιά, το ένα δίπλα στο άλλο. Τα ηλε-



Σχ. 2.3a.

Ηλεκτρολυτική συσκευή για την ηλεκτρόλυση νερού και την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Τα δύο αέρια συγκεντρώνονται χωριστά στους δύο οριζόντιους κυλίνδρους πάνω από τη συσκευή και απομακρύνονται διαμέσου των αντιστοίχων κατακόρυφων στηλών. Τα ηλεκτρόδια έχουν κυκλικό σχήμα και είναι τοποθετημένα κάθετα προς το διαμήκη άξονα της συσκευής.

κτρόδια κατασκευάζονται από πλάκες ανθεκτικών μετάλλων ή από ράβδους γραφίτη. Ως ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται επίσης ρευστός υδράργυρος που καλύπτει τον πυθμένα της συσκευής. Στην περίπτωση του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού των μετάλλων, ως άνοδοι χρησιμοποιούνται πλάκες από το ακάθαρτο μέταλλο, που διαλύονται κατά την ηλεκτρόλυση και το καθαρό μέταλλο αποτίθεται στις καθόδους (σχ. 2.3β).



Σχ. 2.3β.

Ηλεκτρολυτικός καθαρισμός χαλκού.

Εισαγωγή των καθόδων που αποτελούνται από πλάκες καθαρού χαλκού. Οι άνοδοι από ακάθαρτο χαλκό είναι ήδη τοποθετημένες στη λεκάνη ηλεκτρολύσεως, αφήνοντας μεταξύ τους θέσεις για την ανάρτηση των καθόδων.

Συχνά οι κάθοδοι διαχωρίζονται από τις ανόδους με διαφράγματα από πορώδη υλικά, όπως χαρτί, αμίαντος, ύφασμα, πορώδες γυαλί, ώστε να αποφεύγεται η ανάμιξη των προϊόντων της ηλεκτρολύσεως και η πραγματοποίηση παραλλήλων ανεπιθυμήτων αντιδράσεων. Στη συσκευή του σχήματος 2.3α η χωριστή απόληψη του υδρογόνου και του οξυγόνου και ο υψηλός συντελεστής αποδόσεως του ρεύματος (98%) εξασφαλίζονται με την τοποθέτηση διαφραγμάτων από ίνες αμιάντου μεταξύ κάθε ανόδου και καθόδου.

2.3.2 Ηλεκτροχημικοί σωληνωτοί αντιδραστήρες.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ αερίων διεξάγονται σε σωληνωτούς αντιδραστήρες, όπως περίπου εκείνοι που συναντήσαμε στα σχήματα 1.4δ και 2.2ζ. Στο εσωτερικό κάθε σωλήνα υπάρχουν ηλεκτρόδια για τη διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσεως, το οποίο διασπά τα μόρια των αερίων που περιέχονται στο σωλήνα και τα μετατρέπει σε θετικά και αρνητικά ιόντα, καθώς και σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η μετακίνηση των φορτισμένων αυτών σωματιδίων προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια εκδηλώνεται ως **ηλεκτρική εκκένωση** και οι συγκρούσεις μεταξύ των ιόντων, των ηλεκτρονίων και των διεγερμένων μορίων οδηγούν στη δημιουργία νέων χημικών ενώσεων ή αλλοτροπικών μορφών.

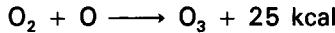
Π.χ. το όζον, που το μόριό του αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου, παρασκευάζεται βιομηχανικά από το συνηθισμένο διατομικό οξυγόνο με την έντονα ενδόθερμη αντίδραση:



σε σωληνωτό αντιδραστήρα υπό εναλλασσόμενη τάση 10 ως 15 kV και θερμοκρασία περιβάλλοντος (σχ. 2.3γ). Η παραπάνω αντίδραση προκύπτει κυρίως από τις συγκρούσεις ηλεκτρονίων με μόρια διατομικού οξυγόνου, που τους δίνουν έτσι την απαιτούμενη υψηλή ενέργεια για να διασπασθούν σε άτομα:

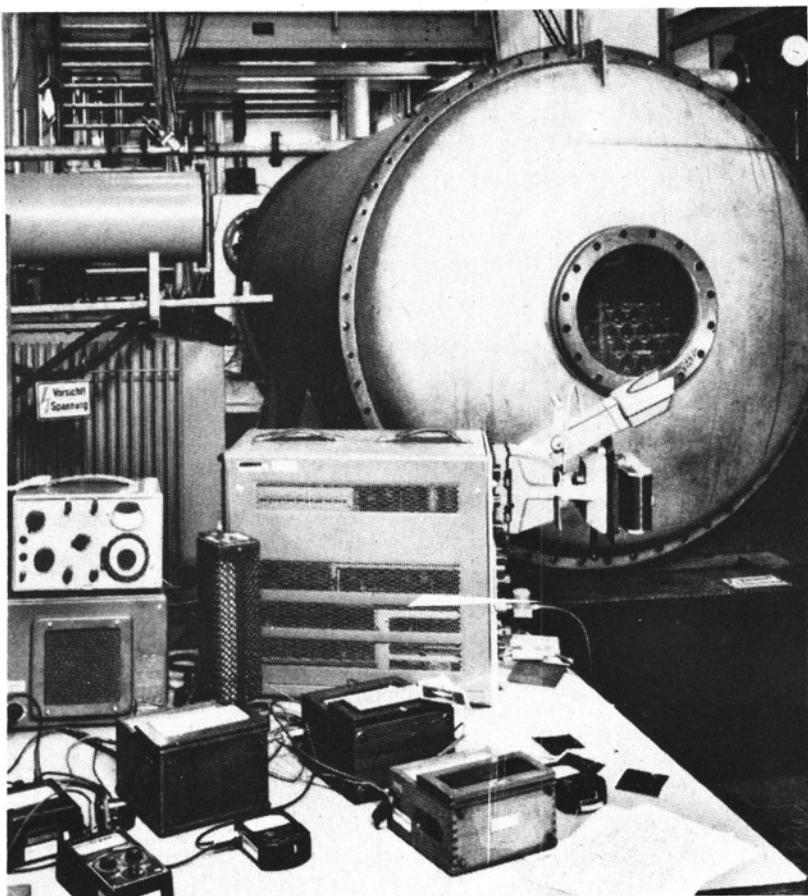


Στη συνέχεια τα άτομα του οξυγόνου προσκολλούνται σε μόρια διατομικού οξυγόνου και σχηματίζουν μόρια όζοντος:



Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ηλεκτροχημική παρασκευή του όζοντος διεξάγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C περίπου). Για να πραγματοποιηθεί αντίστοιχη μετατροπή του οξυγόνου σε όζον με θερμική διέγερση, χωρίς ηλεκτρικές εκκενώσεις, θα έπρεπε η θερμοκρασία του χώρου της αντιδράσεως να φθάσει σε πολύ υψηλές τιμές (3000°C περίπου). Η παρασκευή του όζοντος θα ήταν δηλαδή πολύ δύσκολα πραγματοποιήσιμη σε θερμικό αντιδραστήρα, ενώ σε ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα είναι, όπως είδαμε, απλή.

Η **ειδική κατανάλωση ενέργειας** για την παραγωγή του όζοντος, δηλαδή η ενέργεια που καταναλώνεται ανά γραμμάριο παραγόμενου όζοντος, εξαρτάται από την τελική περιεκτικότητά του στο προϊόν του αντιδραστήρα. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 2.3δ, όσο πλουσιότερο σε όζον επιδιώκεται να είναι το αέριο που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, τόσο αυξάνεται η ειδική κατανάλωση ενέργειας. Για λόγους οικονομίας στην ενέργεια, το όζον δεν παράγεται συνήθως σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 2,5% κατά βάρος.



Σχ. 2.3γ.

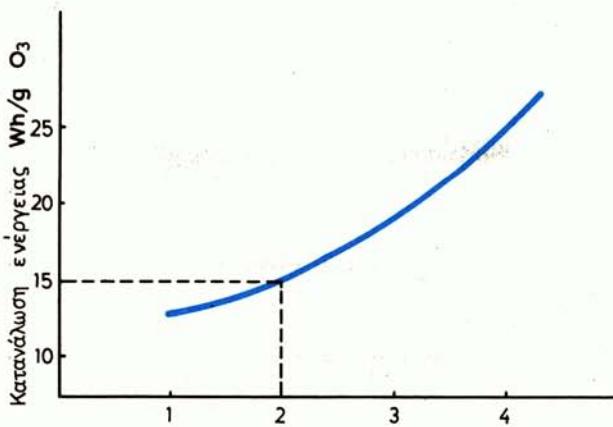
Τελικό στάδιο κατασκευής και ελέγχου ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, με δέσμη παραλλήλων σωλήνων, για την ωριαία παραγωγή 8 kg οξυγόνου. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με αέρα και στο προϊόν περιέχεται περίπου 2% O₃, 21% O₂ και 77% N₂ κατά βάρος. Όταν ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με καθαρό οξυγόνο, η σύσταση του προϊόντος φθάνει μέχρι 13% O₃ και 87% O₂.

Ως παράδειγμα χρησιμοποιήσεως των διαγραμμάτων, όπως του σχήματος 2.3δ, μπορούμε να πάρομε τον υπολογισμό της ωριαίας κατανάλωσεως ηλεκτρικής ενέργειας του αντιδραστήρα του σχήματος 2.3γ όταν λειτουργεί με τροφοδοσία αέρα. Βρίσκουμε εύκολα ότι π.χ. στην περιεκτικότητα 2% O₃ αντιστοιχεί ειδική κατανάλωση ενέργειας 15 Wh/g. Επομένως για την ωριαία παραγωγή των 8 kg οξυγόνου του αντιδραστήρα θα απαιτείται κατανάλωση ενέργειας:

$$8000 \times 15 = 120.000 \text{ Wh} = 120 \text{ kWh}$$

2.4 Μελέτη και κατασκευή των χημικών αντιδραστήρων.

Η **μελέτη** και η **σχεδίαση** των χημικών αντιδραστήρων, δηλαδή ο καθορισμός του σχήματος και των διαστάσεων του χώρου της αντιδράσεως, των διατάξεων

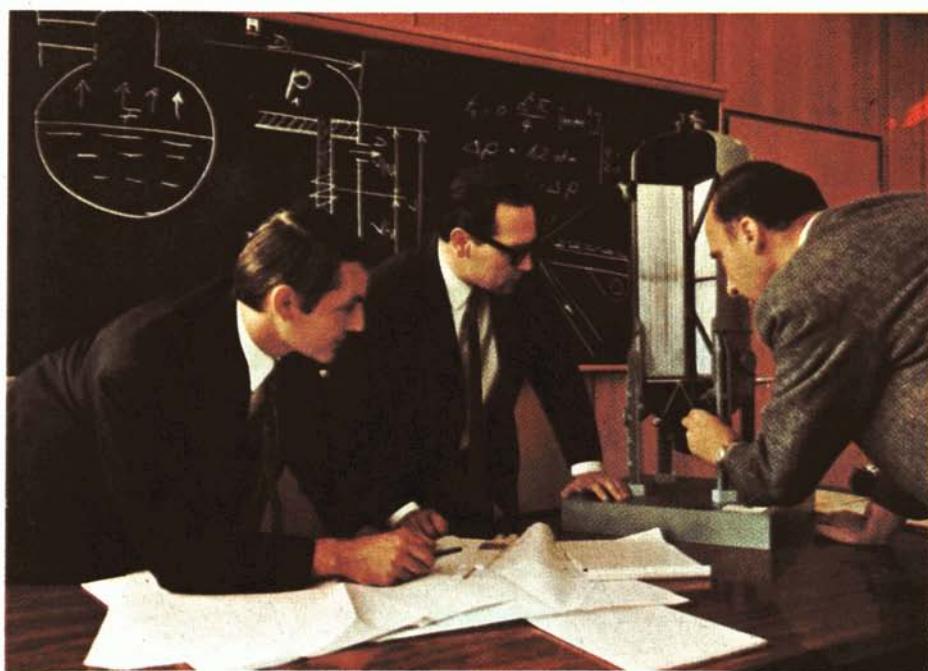


Περιεκτικότητα % O₃ κατά βάρος

Σχ. 2.36.

Η ειδική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή όζοντος σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του προϊόντος, όταν η τροφοδότηση του αντιδραστήρα γίνεται με αέρα.

τροφοδοσίας των πρώτων υλών και απομακρύνσεως των προϊόντων, των συνθηκών και του τρόπου λειτουργίας, των υλικών κατασκευής, της συνεργασίας με την υπόλοιπη βιομηχανική εγκατάσταση κλπ., αποτελούν ένα από τα ουσιαστικότερα αντικείμενα της χημικής τεχνολογίας. Με τη σωστή μελέτη και σχεδίαση των χημικών αντιδραστήρων επιδιώκεται η εξασφάλιση της ομαλής τους λειτουργίας, της υψηλής αποδόσεως της διεργασίας και, τελικά, του ελάχιστου δυνατού κόστους του προϊόντος (σχ. 2.4α).

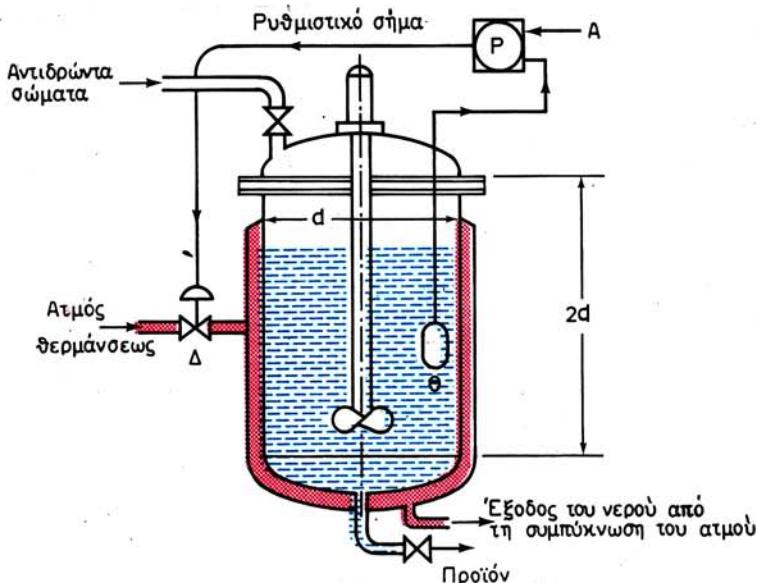


Σχ. 2.4α.

Συζήτηση για την πλεονεκτικότερη διαμόρφωση ενός χημικού αντιδραστήρα κατά το στάδιο της μελέτης του.

2.4.1 Η μελέτη ενός αντιδραστήρα.

Τα απαραίτητα στοιχεία γι' αυτήν την εργασία συγκεντρώνονται από την έρευνα που προηγήθηκε σε εργαστηριακές και ημιβιομηχανικές συσκευές, με βαθμιαία κλιμάκωση του μεγέθους τους, όπως π.χ. εκείνες που συναντήσαμε στα σχήματα 1.5β, 1.5γ και 1.5δ. Οι τελικές διαστάσεις του βιομηχανικού αντιδραστήρα καθορίζονται από την ποσότητα του προϊόντος που θέλουμε να παράγομε. Ως απλοποιημένο παράδειγμα βιομηχανικής μελέτης και σχεδιάσεως ενός χημικού αντιδραστήρα ας υπολογίσουμε τον όγκο και τις διαστάσεις ενός δοχείου αντιδράσεως, ασυνεχούς λειτουργίας, όπως του σχήματος 2.4β, εξοπλισμένου με αναδευτήρα για τη διεξαγωγή μιας ομογενούς διεργασίας εστεροποίησεως. Συγκεκριμένα, ας υποθέσουμε ότι επιθυμούμε να παράγομε 100 kg/h οξικού αιθυλεστέρα, ενός οργανικού χημικού προϊόντος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή φωτογραφικού φίλμ, συνθετικού δέρματος, τεχνητών αρωμάτων κλπ.



Σχ. 2.4β.

Θερμικός χημικός αντιδραστήρας (αυτόκλειστο) με αναδευτήρα, θερμαντικό μανδύα ατμού και σύστημα αυτόματου ελέγχου και ρυθμίσεως της θερμοκρασίας, για τη διεξαγωγή αντιδράσεων μεταξύ υγρών.

Οι πρώτες ύλες είναι το οξικό οξύ και η αιθυλική αλκοόλη που αντιδρούν σε θερμοκρασία 70°C, με καταλύτη μια μικρή ποσότητα θειικού οξέος, σύμφωνα με την εξίσωση:



Από τη σχετική έρευνα και τη βιομηχανική εμπειρία έχουν συγκεντρωθεί τα παρακάτω στοιχεία:

1. Υψηλή απόδοση της αντιδράσεως και χαμηλό κόστος του προϊόντος εξασφαλίζονται όταν η ποσότητα της αιθυλικής αλκοόλης που εισάγεται στο δοχείο

της αντιδράσεως είναι πενταπλάσια από την ποσότητα που αντιστοιχεί ακριβώς (στοιχειομετρικά) στο προστιθέμενο οξικό οξύ.

2. Η μέγιστη ωριαία απόδοση της διεργασίας εξασφαλίζεται όταν τα αντιδρώντα σώματα παραμένουν κάθε φορά στο δοχείο μέχρι να αντιδράσει το 80% του οξικού οξέος.
3. Στις συνθήκες της αντιδράσεως (θερμοκρασία 70°C , έντονη ανάδευση, μεγάλη περίσσεια αιθυλικής αλκοόλης), ο απαιτούμενος χρόνος t για τη μετατροπή του αρχικού 80% του οξικού οξέος σε οξικό αιθυλεστέρα εξαρτάται αποκλειστικά από την αρχική συγκέντρωση του οξικού οξέος C και δίνεται από την εμπειρική σχέση $t = \frac{68}{C} \text{ min}$, όπου η συγκέντρωση C είναι εκφρασμένη σε mol/l .
4. Μεταξύ των διαδοχικών παραγωγικών φάσεων λειτουργίας του δοχείου αντιδράσεως, παρεμβάλλεται κάθε φορά νεκρός χρόνος 30 min για το άδειασμά του, τον καθαρισμό του, την εισαγωγή των νέων ποσοτήτων οξικού οξέος και αιθυλικής αλκοόλης και την προθέρμανση του μίγματος μέχρι τη θερμοκρασία της αντιδράσεως.
5. Ο όγκος του θειικού οξέος που προστίθεται ως καταλύτης της αντιδράσεως, ο όγκος του αναδευτήρα και των διαφόρων οργάνων που είναι βυθισμένα στο μίγμα, ο όγκος του σφαιρικού πυθμένα του δοχείου και η συστολή των όγκων των αντιδρώντων σωμάτων κατά την ανάμιξή τους μπορούν να θεωρηθούν αμελητέοι.
6. Η πυκνότητα του οξικού οξέος, της αιθυλικής αλκοόλης και του οξικού αιθυλεστέρα στη θερμοκρασία 70°C είναι αντίστοιχα $0,99 \text{ g/ml}$, $0,75 \text{ g/ml}$ και $0,87 \text{ g/ml}$. Η πλήρωση των δοχείων αντιδράσεως γίνεται συνήθως μέχρι τα $\frac{2}{3}$ του όγκου τους.

Για τη λύση του προβλήματος υπολογίζομε πρώτα την αρχική συγκέντρωση του οξικού οξέος στο μίγμα που εισάγεται στο δοχείο. Έστω ότι εισάγονται $x \text{ kg}$ οξικού οξέος, όγκου $x/0,99 = 1,01x$ λίτρα. Επειδή τα μοριακά βάρη του οξικού οξέος και της αιθυλικής αλκοόλης είναι αντίστοιχα 60 και 46, θα πρέπει σύμφωνα με τα παραπάνω, να εισαχθούν επίσης $(5 \times 46/60)x = 3,83x \text{ kg}$ αιθυλικής αλκοόλης, όγκου $3,83x/0,75 = 5,11x$ λίτρα. Έτσι η αρχική συγκέντρωση του οξικού οξέος θα είναι:

$$C = \frac{\frac{1000x}{60}}{1,01x + 5,11x} = 2,72 \text{ mol/l}$$

Βρίσκομε τώρα από την εμπειρική σχέση ότι ο χρόνος που χρειάζεται για να αντιδράσει το 50% του οξικού οξέος είναι:

$$t = \frac{68}{C} = \frac{68}{2,72} = 25 \text{ min}$$

Κάθε φορά, λοιπόν, 25 min ύστερα από την έναρξη της αντιδράσεως, το δοχείο θα εκκενώνεται για να προετοιμαστεί για την επόμενη παραγωγική φάση. Το χρονικό διάστημα που απαιτείται μέχρι την έναρξη της επόμενης αντιδράσεως είναι 30 min, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Όστε για την παραγωγή μιας παρτίδας

προιόντος από το δοχείο αντιδράσεως απαιτείται συνολικό χρονικό διάστημα $25 + 30 = 55 \text{ min}$.

Στη συνέχεια θα υπολογίσουμε τις ποσότητες και τον όγκο των αντιδρώντων σωμάτων που εισάγονται στο δοχείο. Επιθυμούμε να παράγομε 100 kg/h οξικού αιθυλεστέρα. Επομένως στα 55 min που απαιτούνται για κάθε κύκλο παραγωγής πρέπει να παράγονται $100 \times 55/60 = 91,7 \text{ kg}$ οξικού αιθυλεστέρα. Από την εξισώση της αντιδράσεως βρίσκομε ότι για την παραγωγή των $91,7 \text{ kg}$ οξικού αιθυλεστέρα, μοριακού βάρους 88 , καταναλώνονται $91,7 \times 60/88 = 62,5 \text{ kg}$ οξικού οξέος. Επειδή ο βαθμός μετατροπής του οξικού οξέος κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως είναι 80% , πρέπει κάθε φορά στο δοχείο να εισάγεται ποσότητα $62,5 \times 100/80 = 78,1 \text{ kg}$ οξικού οξέος, όγκου $78,1/0,99 = 78,9 \text{ l}$. Σύμφωνα με τη χημική μας εξίσωση, στην ποσότητα αυτή του οξικού οξέος αντιστοιχούν $78,1 \times 46/60 = 59,9 \text{ kg}$ αιθυλικής αλκοόλης. Το πενταπλάσιο της ποσότητας αυτής, που πρέπει να εισάγεται στο δοχείο για την εξασφάλιση γρήγορης και οικονομικής διεργασίας, είναι $5 \times 59,9 = 299,5 \text{ kg}$ αιθυλικής αλκοόλης, όγκου $299,5/0,75 = 399,3 \text{ l}$. Όστε ο συνολικός όγκος των αντιδρώντων σωμάτων που εισάγονται στο δοχείο είναι $78,9 + 399,3 = 478,2 \text{ l}$.

Επειδή το δοχείο γεμίζει μέχρι τα $2/3$ του όγκου του, η χωρητικότητά του θα πρέπει να είναι $478,2 \times 3/2 = 717,3 \text{ l}$. Για να καθορίσουμε τώρα τις διαστάσεις του δοχείου θα πρέπει να ακολουθήσουμε ορισμένες γενικές κατασκευαστικές αρχές, π.χ. ότι γίνεται καλή ανάμιξη των περιεχομένων υγρών, αποτελεσματική θέρμανση από τον θερμαντικό μανδύα, ανθεκτική κατασκευή του δοχείου κλπ., όταν το ύψος του κυλινδρικού του μέρους είναι περίπου διπλάσιο από τη διάμετρο d. Από τη σχέση:

$$\frac{\pi d^2}{4} \cdot 2d = 717,3 \text{ l} = 717,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$$

Βρίσκομε τώρα έγκολα ότι $d = 77 \text{ cm}$. Όστε η διάμετρος του δοχείου αντιδράσεως θα είναι 77 cm και το ύψος του κυλινδρικού του μέρους θα είναι $2 \times 77 = 154 \text{ cm}$.

Είναι σκόπιμο να ελέγξουμε μήπως ο όγκος του περιεχομένου του δοχείου κατά τη διακοπή της αντιδράσεως είναι ενδεχομένως μεγαλύτερος από τον αρχικό όγκο των αντιδρώντων σωμάτων. Βρίσκομε ότι το μίγμα που περιέχεται στο δοχείο κατά τη διακοπή της αντιδράσεως αποτελείται από τα παρακάτω σώματα:

$$91,7 \text{ kg οξικού αιθυλεστέρα, όγκου: } \frac{91,7}{0,87} = 105,4 \text{ l}$$

$$78,1 - 62,5 = 15,6 \text{ kg οξικού οξέος, όγκου: } \frac{15,6}{0,99} = 15,8 \text{ l}$$

$$299,5 - \frac{62,5 \times 46}{60} = 251,6 \text{ kg αιθυλικής αλκοόλης, όγκου: } \frac{251,6}{0,75} = 335,5 \text{ l}$$

$$\frac{62,5 \times 18}{60} = 18,8 \text{ kg νερού, όγκου περίπου: } 18,8 \text{ l}$$

Με την παραδοχή ότι η συστολή του όγκου λόγω της αναμίξεως των διαφόρων συστατικών του μίγματος θεωρείται αμελητέα, βρίσκομε ότι ο συνολικός όγκος του περιεχομένου του δοχείου κατά τη διακοπή της αντιδράσεως, είναι περίπου 475,5 l, δηλαδή λίγο μικρότερος από τον αρχικό όγκο των αντιδρώντων σωμάτων (478,2 l). Επομένως δεν πρόκειται να δημιουργηθεί πρόβλημα χώρου στο δοχείο.

Είναι φανερό από τα παραπάνω ότι, αν αντί για 2:1 είχαμε πάρει π.χ. 1,9:1 ως αναλογία του ύψους του κυλινδρικού μέρους προς τη διάμετρό του, θα βρίσκαμε διαφορετικές διαστάσεις για το δοχείο της αντιδράσεως. Στην περίπτωση αυτή το αποτέλεσμα θα ήταν: διάμετρος 78 cm και κυλινδρικό ύψος 149 cm. Δεν έχομε λόγους για να προβλέπουμε ότι ένας αντιδραστήρας με τις διαστάσεις αυτές θα λειτουργούσε λιγότερο σωστά από τον προηγούμενο. Γενικότερα, στα τεχνικά προβλήματα δεν υπάρχει αποκλειστικά μία μόνο αποδεκτή λύση, όπως π.χ. συμβαίνει συνήθως στα προβλήματα της φυσικής ή των μαθηματικών. Η προσέγγιση του στόχου της χημικής τεχνολογίας, δηλαδή της παραγωγής χημικών προϊόντων στη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα και την καλύτερη δυνατή ποιότητα με τη μικρότερη δυνατή δαπάνη σε πρώτες ύλες και ενέργεια, μπορεί να επιχειρηθεί με διαφορετικούς τρόπους (μεθόδους, συνθήκες, τύπο και μέγεθος αντιδραστήρα κλπ.).

2.4.2 Τα στάδια της σχεδιάσεως και της κατασκευής.

Το επόμενο στάδιο, ύστερα από τη μελέτη ενός χημικού αντιδραστήρα, είναι η **σύνταξη των κατασκευαστικών του σχεδίων**, που δείχνουν όλες τις λεπτομέρειες των διαφόρων τμημάτων του και των συνδέσεων του με την υπόλοιπη βιομηχανική εγκατάσταση (σχ. 2.4γ). Η **κατασκευή** τέλος του αντιδραστήρα γίνεται, συνήθως, σε ένα μηχανουργείο, σύμφωνα με τις διαστάσεις και με τα υλικά στα οποία κατέληξε η μελέτη.

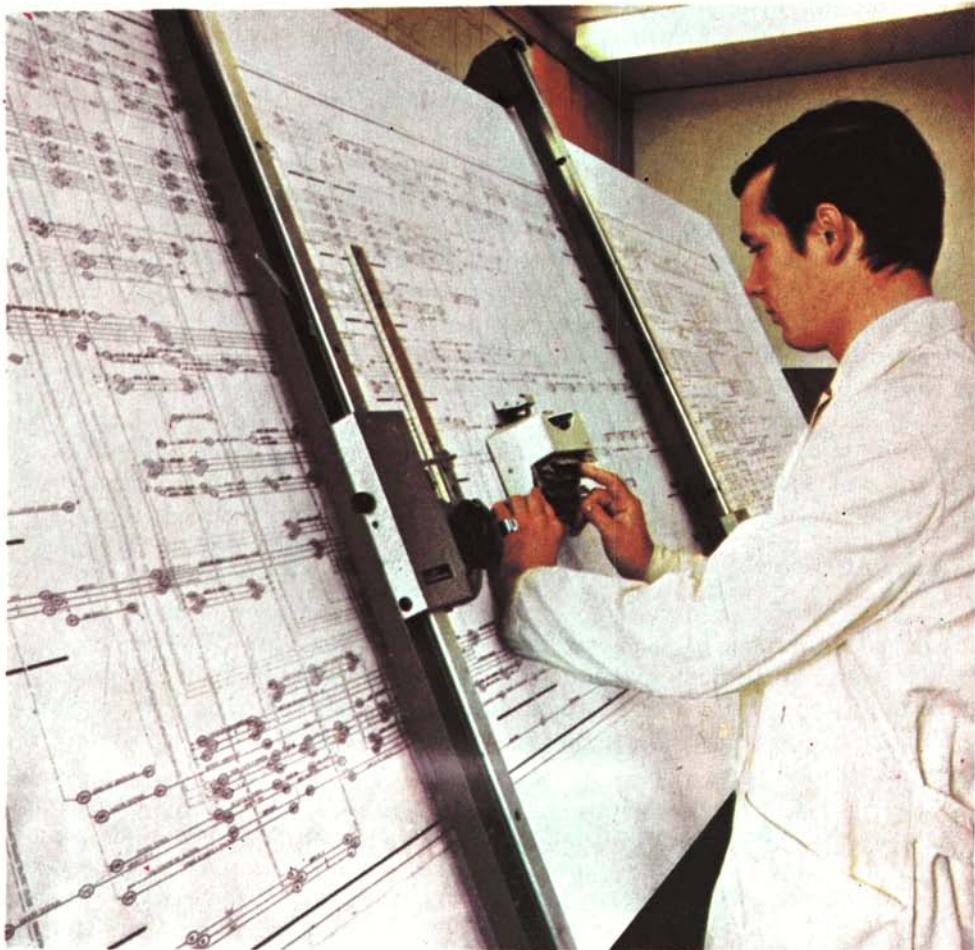
Για τα κατασκευαστικά υλικά των διαφόρων μηχανημάτων απαιτείται συνήθως να έχουν κυρίως καλές μηχανικές ιδιότητες, δηλαδή αντοχή στη φθορά, στις κάμψεις, στις κρούσεις κλπ. Στους χημικούς όμως αντιδραστήρες οι συνθήκες λειτουργίας είναι συχνά πολύ έντονες και οι απαιτήσεις από τα υλικά είναι μεγαλύτερες κα ειδικότερες. Έτσι το **υλικό κατασκευής** κάθε αντιδραστήρα επιλέγεται ώστε να αντέχει ικανοποιητικά στη διαβρωτικότητα των αντιδρώντων σωμάτων, στη θερμοκρασία, στην πίεση και στις άλλες ειδικές καταπονήσεις που συνεπάγεται η χημική διεργασία του αντιδραστήρα. Συνήθως χρησιμοποιούνται μεταλλικά κατασκευαστικά υλικά (κοινός χάλυβας, χυτοσίδηρος, ανοξείδωτοι χάλυβες, χαλκός, μόλυβδος, οξύμαχα κράματα κλπ.). Σε πολλές όμως ειδικότερες περιπτώσεις οι αντιδραστήρες κατασκευάζονται ή επενδύονται εσωτερικά με πορσελάνη, γυαλί, πλαστικά, λάστιχο ή άλλα υλικά που να συνδυάζουν, για την κάθε περίπτωση, ικανοποιητική αντοχή με το ελάχιστο δυνατό κόστος. Στις υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται πυρίμαχα κεραμικά υλικά ή πυρίμαχα κράματα.

2.4.3 Η διαδικασία για μια σωστή επιλογή.

Ένας συστηματικός τρόπος για τη διαδικασία επιλογής και αποκτήσεως ενός χημικού αντιδραστήρα για τη διεξαγωγή μιας ορισμένης διεργασίας, είναι η εκτέλεση των παρακάτω 6 διαδοχικών σταδίων εργασίας.

1. Γενική περιγραφή του προβλήματος.

Εξετάζεται ο ρόλος του αντιδραστήρα στην όλη πορεία της βιομηχανικής παρα-



Σχ. 2.4γ.

Η κατασκευή ενός χημικού αντιδραστήρα, όπως κάθε μηχανουργικού προϊόντος, διευκολύνεται πολύ όταν υπάρχουν σαφή και λεπτομερή κατασκευαστικά σχέδια.

γωγής. Καταγράφονται οι ιδιότητες των υλικών που θα λάβουν μέρος στη διεργασία, όπως η διαβρωτικότητα, η ρευστότητα, η πτητικότητα, η ευφλεκτικότητα, η εκρηκτικότητα κλπ. Ορίζονται οι ποσοτικές και ποιοτικές απαιτήσεις για τα προϊόντα της διεργασίας.

2. Καθορισμός των ευνοϊκών συνθηκών.

Επιλογή μεταξύ συνεχούς, ημισυνεχούς ή ασυνεχούς λειτουργίας. Εκτέλεση εργαστηριακών και ημιβιομηχανικών δοκιμών. Υπολογισμός των συγκεντρώσεων και των ποσοτήτων των αντιδρώντων σωμάτων, της θερμοκρασίας, της πιέσεως, των διαστάσεων του χώρου της αντιδράσεως, της χρονικής διάρκειας της διεργασίας κλπ.

3. Εκλογή του τύπου του αντιδραστήρα.

Χρησιμοποίηση των διαφόρων γνώσεων και πληροφοριών, της εμπειρίας και των αποτελεσμάτων των δοκιμών για την εκλογή του καταλληλότερου από τους γνωστούς τύπους αντιδραστήρων, για τη διεξαγωγή της διεργασίας.

4. Εκλογή του υλικού κατασκευής.

Εκτέλεση δοκιμών για την εξέταση της αντοχής των διαφόρων κατασκευαστικών υλικών στις συνθήκες της διεργασίας. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών και πρόκριση του υλικού ή των υλικών που πλεονεκτούν από τεχνικής και οικονομικής πλευράς για τα διάφορα τμήματα του αντιδραστήρα.

5. Σύγκριση των λύσεων.

Εξετάζεται η δυνατότητα κατασκευής του αντιδραστήρα σε μηχανουργείο, σύμφωνα με λεπτομερή σχέδια. Συγκρίνονται επίσης τα τεχνικά στοιχεία, οι τιμές, οι όροι πληρωμής, η εγγύηση καλής λειτουργίας και ο χρόνος παραδόσεως των καταλήλων αντιδραστήρων που προσφέρονται στην αγορά από τους ειδικευμένους κατασκευαστές βιομηχανικών συσκευών και τους εμπορικούς αντιπροσώπους τους. Αποφασίζεται η τελική επιλογή της πλεονεκτικότερης λύσεως και γίνεται η ανάθεση της παραγγελίας.

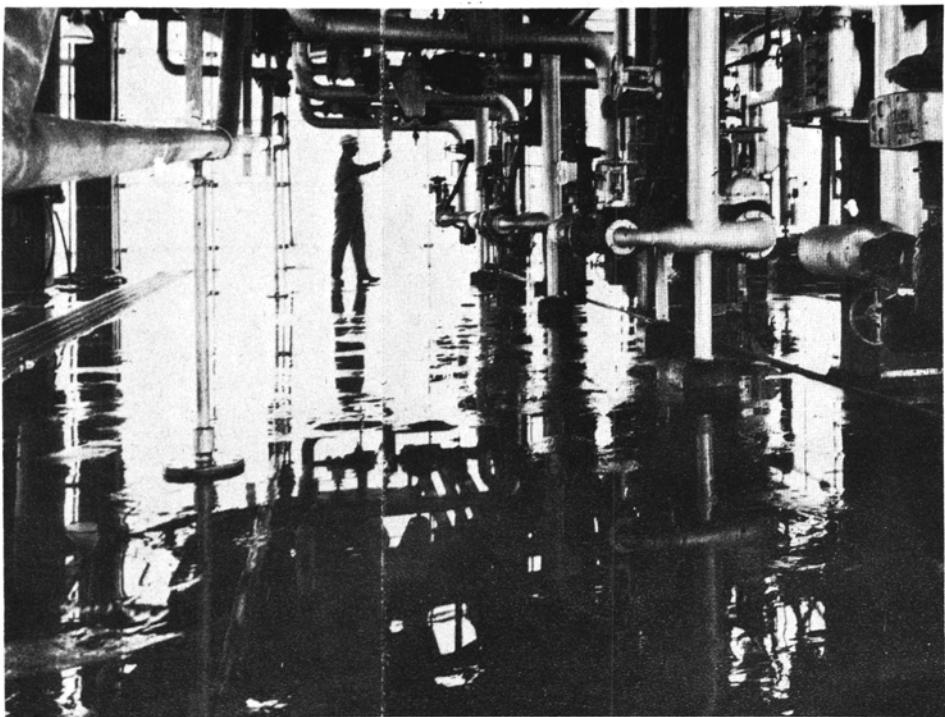
6. Παραλαβή του αντιδραστήρα.

Ο κατασκευαστής συναρμολογεί ή τοποθετεί τον έτοιμο αντιδραστήρα στη Θέση του και εκπαιδεύει το προσωπικό του εργοστασίου στη λειτουργία και τους χειρισμούς. Τέλος, γίνεται έλεγχος του αντιδραστήρα στις συνθήκες της βιομηχανικής παραγωγής, ώστε να διαπιστωθεί αν καλύπτει ικανοποιητικά τις εγγυημένες απόδοσεις που προέβλεπαν οι όροι της παραγγελίας.

2.5 Η ασφάλεια και ο έλεγχος της λειτουργίας των χημικών αντιδραστήρων.

2.5.1 Τα ατυχήματα στη βιομηχανία.

Κατά τη σχεδίαση των χημικών αντιδραστήρων και γενικότερα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων δεν επιδιώκεται μόνο η αποδοτική λειτουργία τους, αλλά επίσης η εξασφάλιση της **μέγιστης δυνατής ασφάλειας** στο εργοστάσιο, με τον κατά το δυνατό περιορισμό της πιθανότητας να συμβούν ατυχήματα στους εργαζόμενους και στις εγκαταστάσεις. Οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις στους χημικούς αντιδραστήρες και στις σωληνώσεις, η ύπαρξη διαβρωτικών, ευφλέκτων, εκρηκτικών και δηλητηριώδών ουσιών και το ενδεχόμενο εκτελέσεως εσφαλμένων χειρισμών από τους εργαζόμενους είναι από τις κυριότερες αιτίες που μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρά ατυχήματα, όπως πυρκαϊές, εκρήξεις, καταστροφές μηχανημάτων, απώλειες προϊόντος κλπ. Άλλες αιτίες για την πρόκληση ατυχημάτων στα χημικά εργοστάσια είναι τα συνήθως ολισθηρά δάπεδα (σχ. 2.5a), η μετακίνηση υλικών μεγάλου όγκου και βάρους και η στενότητα του χώρου σε συνδυασμό συχνά με τον έντονο θόρυβο, τη σκόνη και την παρουσία προσώπων με περιορισμένες γνώσεις ή εμπειρία. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην ελληνική χημική βιομηχανία συμβαίνουν κάθε χρόνο 20 περίπου θανατηφόρα εργατικά ατυχήματα και 5000 περίπου άλλοι εργαζόμενοι παθαίνουν διάφορους τραυματισμούς και εγκαύματα.



Σχ. 2.5α.

Οι πιθανότητες εργατικών ατυχημάτων είναι πολύ αυξημένες όταν το δάπεδο του εργοστασίου είναι ακάθαρτο και ολισθηρό.

Για σύγκριση σημειώνομε ότι το σύνολο των θανατηφόρων εργατικών ατυχημάτων σε όλους τους παραγωγικούς κλάδους της χώρας (βιομηχανία, μεταλλεία, γεωργία, οικοδομές κλπ.) είναι περίπου 100 κάθε χρόνο.

2.5.2 Τα μέτρα ασφάλειας για την πρόληψη των ατυχημάτων.

Τα βασικά μέτρα για την πρόληψη των κάθε είδους ατυχημάτων στη χημική βιομηχανία, είναι ο σωστός σχεδιασμός των αντιδραστήρων, η κατασκευή τους από ανθεκτικά υλικά, η τοποθέτηση ασφαλιστικών διατάξεων, όπως π.χ. βαλβίδων υπερπιέσεως που ανοίγουν αυτόμata και εκτονώνουν τα περιεχόμενα αέρια προς την ατμόσφαιρα όταν η πίεσή τους υπερβεί ένα επικίνδυνο όριο, η προσεκτική συντήρηση των διαφόρων τμημάτων των αντιδραστήρων, ο συχνός έλεγχος της καλής καταστάσεως τους και η πρακτική εκπαίδευση των χειριστών. Είναι όμως εξίσου σημαντικό να τηρούνται με επιμέλεια και άλλα γενικότερα και απλούστερα μέτρα ασφάλειας στο εργοστάσιο, όπως είναι η καθαριότητα στα δάπεδα και τους χώρους εργασίας και κυκλοφορίας, οι άνετοι και καλά φωτισμένοι διάδρομοι, σκάλες και εξέδρες κλπ. (σχ. 2.5β). Πρέπει επίσης να χρησιμοποιούνται υποχρεωτικά από τους εργαζόμενους, ανάλογα με το είδος της απασχόλησεώς τους, προστατευτικά γυαλιά και γάντια για τις υψηλές θερμοκρασίες και τα καυστικά υγρά, κράνος για την προφύλαξη του κεφαλιού από την πτώση αντικειμένων ή την πρόσκρουση σε χαμηλές σωληνώσεις, αναπνευστική μάσκα για την προστασία από δηλητηριώ-



Σχ. 2.5β.

Άνετες σκάλες και εξέδρες με κάγκελα και φωτιστικά σώματα για ασφαλή κυκλοφορία και νυκτερινή εργασία σε μια υπαίθρια χημική βιομηχανική μονάδα.

δη ή αποπνικτικά αέρια κλπ. Τα μέτρα αυτά συμπληρώνονται με την τοποθέτηση **σημάτων ασφάλειας** για την πληροφόρηση των εργαζομένων στους κινδύνους της εργασίας τους και την καθοδήγησή τους σε περίπτωση εκδηλώσεως ατυχήματος. Στο σχήμα 2.5γ εικονίζεται μια σειρά από τα τυποποιημένα σήματα ασφάλειας, που είναι υποχρεωτικό να τοποθετούνται στους αντίστοιχους χώρους επικίνδυνης εργασίας.

Μπορούμε να ξαναδούμε τώρα με πιο κριτικό μάτι ορισμένες από τις φωτογραφίες που συναντήσαμε σε προηγούμενα κεφάλαια. Παρατηρούμε το στήριγμα δίπλα στην ανοικτή θυρίδα του δοχείου αντιδράσεως του σχήματος 1.2ε, τα κάγκελα στην οροφή της δεξαμενής του σχήματος 2.2θ και στις εξέδρες του σχήματος 2.2ιε, το κράνος, τα γάντια και τη μάσκα του εργάτη που αναμοχλεύει το περιεχόμενο της καμίνου στο σχήμα 1.2γ ή που τοποθετεί τις καθόδους του καθαρού χαλκού στο σχήμα 2.3β κλπ.

Εκτός όμως από τα απαραίτητα μέτρα προλήψεως, πρέπει να υπάρχει πρόνοια για τον εξοπλισμό του εργοστασίου με τα αναγκαία μέσα αντιμετωπίσεως των α-



Απαγορεύεται
το κάπνισμα.



Απαγορεύεται
η γυμνή φλόγα και
το κάπνισμα



Το νερό
δεν πίνεται.



Πρέπει να φοράτε
τα γυαλιά προστασίας.



Πρέπει να φοράτε
το προστατευτικό
κράνος.



Πρέπει να φοράτε
τα γάντια προστασίας.



Προσοχή υπάρχουν
εύφλεκτες ύλες.



Προειδοποίηση για
δηλητηριώδεις ουσίες.



Προσοχή
κίνδυνος
ηλεκτροπληξίας



Προειδοποίηση για
Ραδιενέργεις ουσίες.



Κατεύθυνση
προς την θέση
Α' Βοηθεκών.



Έξοδος διασώσεως
προς τα αριστερά.

Σχ. 2.5γ.

Παραδείγματα διεθνών συμβόλων ασφάλειας.

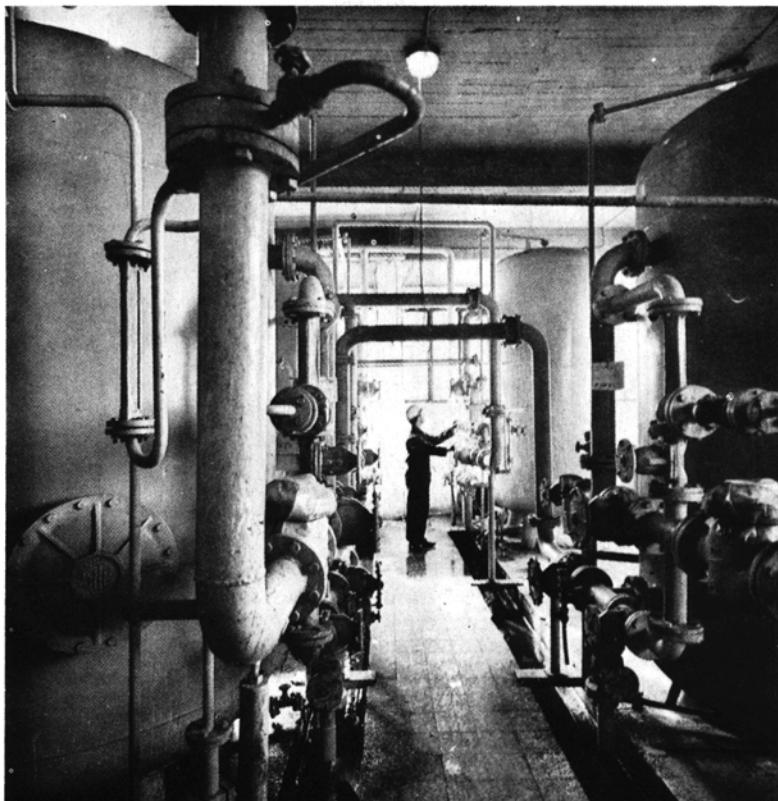
Το κόκκινο χρώμα χρησιμοποιείται σε σήματα για την απαγόρευση μιας επικίνδυνης ενέργειας, και το μπλε για την υποχρέωση του εργαζόμενου να λάβει ορισμένα μέτρα προστασίας του. Για την προειδοποίηση υπάρχεις κινδύνου χρησιμοποιείται κίτρινο χρώμα και για τις θέσεις και κατευθύνσεις διάσωσεως σε περίπτωση ανάγκης χρησιμοποιείται πράσινο.

Τυχημάτων που ενδεχομένως θα εκδηλωθούν. Σ' αυτά περιλαμβάνονται η παροχή των πρώτων βοηθειών για εγκαύματα και τραυματισμούς, καθώς και επαρκή μέσα πυροσβέσεως, όπως φορητοί πυροσβεστήρες και δίκτυο νερού υψηλής πιέσεως με μάνικες και εκτοξευτήρες. Υπάρχουν επίσης αυτόματα συστήματα πυρανιχνεύσεως και πυροσβέσεως, που ανιχνεύουν την πυρκαϊά από την παρουσία καπνού ή την απότομη άνοδο της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και επιτυγχάνουν την άμεση καταπολέμησή της από κρουνούς τοποθετημένους σε κατάλληλα σημεία στο εργοστάσιο ή τις αποθήκες του.

2.5.3 Ο έλεγχος και η ρύθμιση της λειτουργίας των αντιδραστήρων.

Η καλή απόδοση των χημικών διεργασιών και η ποιότητα των παραγομένων προϊόντων εξαρτώνται από τη δυνατότητα της τηρήσεως των καθορισμένων συνθηκών ή της κατάλληλης προσαρμογής τους κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η

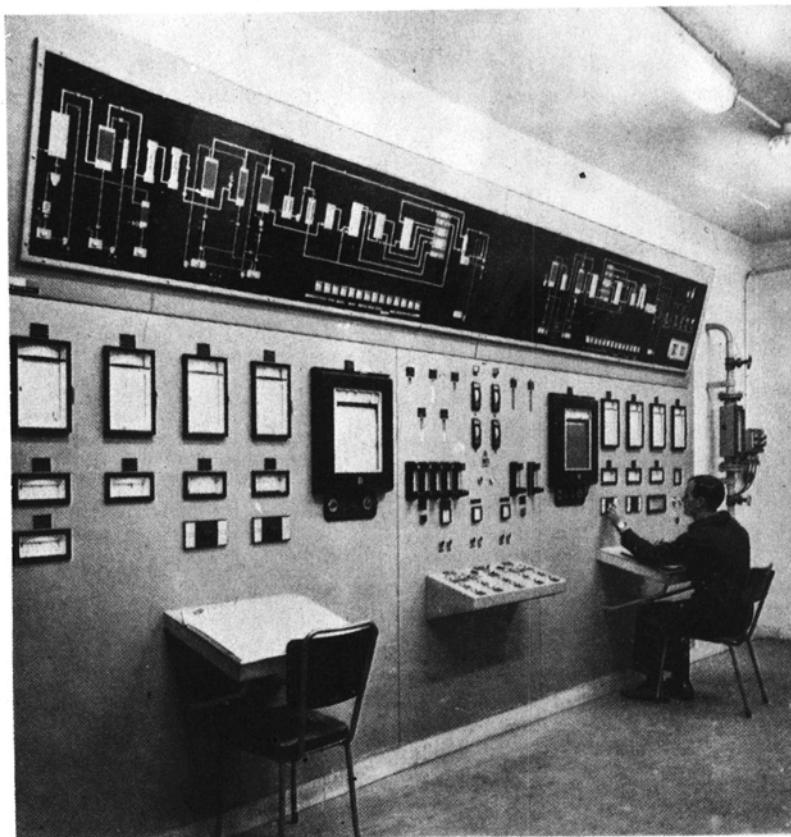
παρακολούθηση της πορείας της διεργασίας και ο **έλεγχος** και η **ρύμθιση** των συνθηκών διεξαγωγής της, ώστε να επιτυγχάνεται το καλύτερο αποτέλεσμα μπορεί να γίνεται με **χειροκίνητη** επέμβαση ή με **αυτόματα συστήματα**. Στην πρώτη περίπτωση ο χειριστής του αντιδραστήρα επεμβαίνει στα χειροκίνητα όργανα φραγής των σωληνώσεων, στους τροφοδότες των στερεών υλικών, στους ηλεκτρικούς διακόπτες κλπ. και ρυθμίζει κάθε φορά τη θέση τους ανάλογα με τις ενδείξεις των οργάνων μετρήσεως (θερμοκρασίας, πιέσεως, παροχής, στάθμης, απορροφήσεως ενέργειας κλπ.) και με τις προσωπικές του παρατηρήσεις για την πορεία της διεργασίας (σχ. 2.5δ).



Σχ. 2.5δ.

Χειροκίνητοι χειρισμοί στους διακόπτες των σωληνώσεων μιας εγκαταστάσεως για την αφαδάτωση του νερού τροφοδοσίας των ατμολεβήτων σε εργοστάσιο της Ανατ. Μακεδονίας.

Στα **αυτόματα συστήματα ελέγχου** γίνεται επεξεργασία των διαφόρων σημάτων σε ηλεκτρικούς πίνακες (χωριστούς για κάθε αντιδραστήρα ή κεντρικούς για ολόκληρη την εγκατάσταση) και η ρύθμιση των συνθηκών διεξαγωγής των διεργασιών γίνεται αυτόμata ή με τηλεκατευθυνόμενους χειρισμούς (σχ. 2.5ε). Ως παράδειγμα βλέπομε στο σχήμα 2.4β το σύστημα αυτόματου ελέγχου και ρυθμίσεως της θερμοκρασίας σε ένα αυτόκλειστο εξοπλισμένο με μανδύα θερμάνσεως με ατμό. Η θερμοκρασία του περιεχομένου του αυτοκλείστου μετρείται στο θερ-



Σχ. 2.5ε.

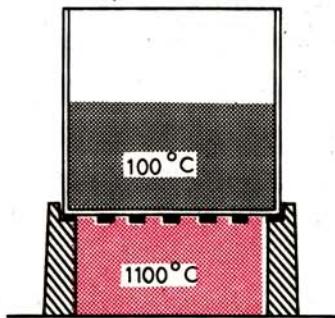
Κεντρικός πίνακας ελέγχου και ρυθμίσεως της λειτουργίας μιας εγκαταστάσεως παραγωγής θειικού οξεού στο ίδιο χημικό εργοστάσιο με της φωτογραφίας του σχ. 2.5δ. Στο πάνω μέρος του πίνακα φαίνεται ένα μεγάλο φωτεινό κατασκευαστικό διάγραμμα της εγκαταστάσεως, που δείχνει συνεχώς την πορεία και τις συνθήκες της λειτουργίας της.

μόδιμετρο Θ και η μέτρηση μεταδίδεται με μορφή ηλεκτρικού σήματος στο ρυθμιστή Ρ. Ο ρυθμιστής τροφοδοτείται επίσης με ένα σήμα αναφοράς Α, που αντιστοιχεί στην επιθυμητή θερμοκρασία για το περιεχόμενο του αυτοκλείστου στην ορισμένη χρονική σπιγμή. Τα δύο σήματα συγκρίνονται από το ρυθμιστή και, ανάλογα με τη διαφορά τους, διαβιβάζεται προς τον ηλεκτροκίνητο διακόπτη Δ ένα ρυθμιστικό σήμα, που μεταβάλλει την παροχή του ατμού προς το θερμαντικό μανδύα του αυτοκλείστου, ώστε να αποκατασταθεί στο περιεχόμενο η επιθυμητή θερμοκρασία.

2.6 Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

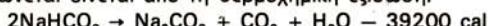
1. Τι εξυπηρετούν οι βοηθητικές διατάξεις των χημικών αντιδραστήρων;
2. Ποια είναι συνήθως η διαφορά, από πλευρά μορφής της χρησιμοποιούμενης ενέργειας, μεταξύ των αντιδραστήρων διεξαγωγής φυσικών και χημικών διεργασιών;
3. Ποια είναι τα κυριότερα κριτήρια για την κατάταξη των χημικών αντιδραστήρων;
4. Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των αντιδραστήρων ασυνεχούς και συνεχούς λειτουργίας;

5. Ένας κατακόρυφος, χαλύβδινος, κυλινδρικός αντιδραστήρας, πάχους τοιχώματος 5 mm, με επίπεδη κυκλική βάση ακτίνας 50 cm, είναι τοποθετημένος στη σχάρα μιας εστίας και σε ρετρελαίου (σχ. 2.6). Ποιο είναι το ποσό της θερμότητας που μεταδίδεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σε χρονικό διάστημα μισής ώρας, αν η θερμοκρασία των αερίων της εστίας είναι 1100°C , η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα 100°C και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του χάλυβα $K = 0,12 \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-1}$? *



Σχ. 2.6.
Η τοποθέτηση του αντιδραστήρα
της ασκήσεως 5 πάνω στη σχάρα
της εστίας.

6. Η θερμική διάσπαση του όξινου ανθρακικού νατρίου είναι μια ενδόθερμη αντίδραση και η θερμότητα που καταναλώνεται δίνεται από τη θερμοχημική εξίσωση:



Πόσο χρονικό διάστημα απαιτείται για τη διάσπαση, στον παραπάνω αντιδραστήρα, μιας ποσότητας 800 kg NaHCO_3 , αν υποθέσουμε ότι το εσωτερικό του διατρέπεται στους 100°C και ότι το 40% της θερμότητας που μεταδίδεται στον αντιδραστήρα καταναλώνεται για τη θερμική διάσπαση του NaHCO_3 ; Πόσο συντομότερά θα διεξαχθεί η ίδια διεργασία αν ο αντιδραστήρας είναι χάλκινος και όχι χαλύβδινος; Ο χαλκός είναι καλύτερος αγωγός της θερμότητας από το χάλυβα και έχει συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας $K = 0,94 \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-1}$. *

7. Ποια είναι τα πλεονεκτήματα της έμμεσης θερμάνσεως των χημικών αντιδραστήρων;
 8. Γιατί ορισμένοι χημικοί αντιδραστήρες έχουν τη μορφή πύργου ή στήλης;
 9. Περιγράψτε τη λειτουργία μιας πολυόροφης καμίνου.
 10. Σε τι διαφέρουν οι αντιδραστήρες σταθερής από τους αντιδραστήρες ρευστοστερεής κλίνης;
 11. Περιγράψτε δύο καμίνους, στις οποίες η μετακίνηση των στερεών υλικών να γίνεται οριζόντια ή σχεδόν οριζόντια.
 12. Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της ηλεκτρικής θερμάνσεως των καμίνων;
 13. Υπολογίστε τον απαιτούμενο χρόνο για την πραγματοποίηση της ενδόθερμης διεργασίας της ασκήσεως 6, στην περίπτωση που ο αντιδραστήρας θερμάνεται με ενσωματωμένη ηλεκτρική αντίσταση 50Ω και διαρρέεται από συνεχές ρεύμα εντάσεως 150 A . Υποθέστε ότι για την παραπάνω διεργασία καταναλώνεται το 80% από τη θερμότητα που παράγεται στην ηλεκτρική αντίσταση.*
 14. Υπολογίστε το συντελεστή αποδόσεως του ηλεκτρικού ρεύματος κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού, αν για την παραγωγή 100 kg καθαρού χαλκού απαιτείται ηλεκτρόλυση διάρκειας $1 \text{ h } 45 \text{ min}$, με ένταση ρεύματος $50 000 \text{ A}$. Το ιόν του χαλκού έχει δύο στοιχειώδη θετικά φορτία.*
 15. Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα του σχήματος 2.36, υπολογίστε τη δαπάνη παραγωγής 10 kg όζοντος, σε περιεκτικότητα 2,5% κατά βάρος, αν το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας είναι 2 drx/kWh . *
 16. Ποιος παράγοντας καθορίζει τις διαστάσεις των βιομηχανικών αντιδραστήρων;
 17. Ποιες ιδιότητες πρέπει να έχουν τα υλικά κατασκευής των χημικών αντιδραστήρων;
 18. Ποιες είναι οι κυριότερες αιτίες που μπορούν να προκαλέσουν ατυχήματα στα εργοστάσια;
 19. Ποια είναι τα κυριότερα μέτρα για την πρόληψη των ατυχημάτων στη χημική βιομηχανία;

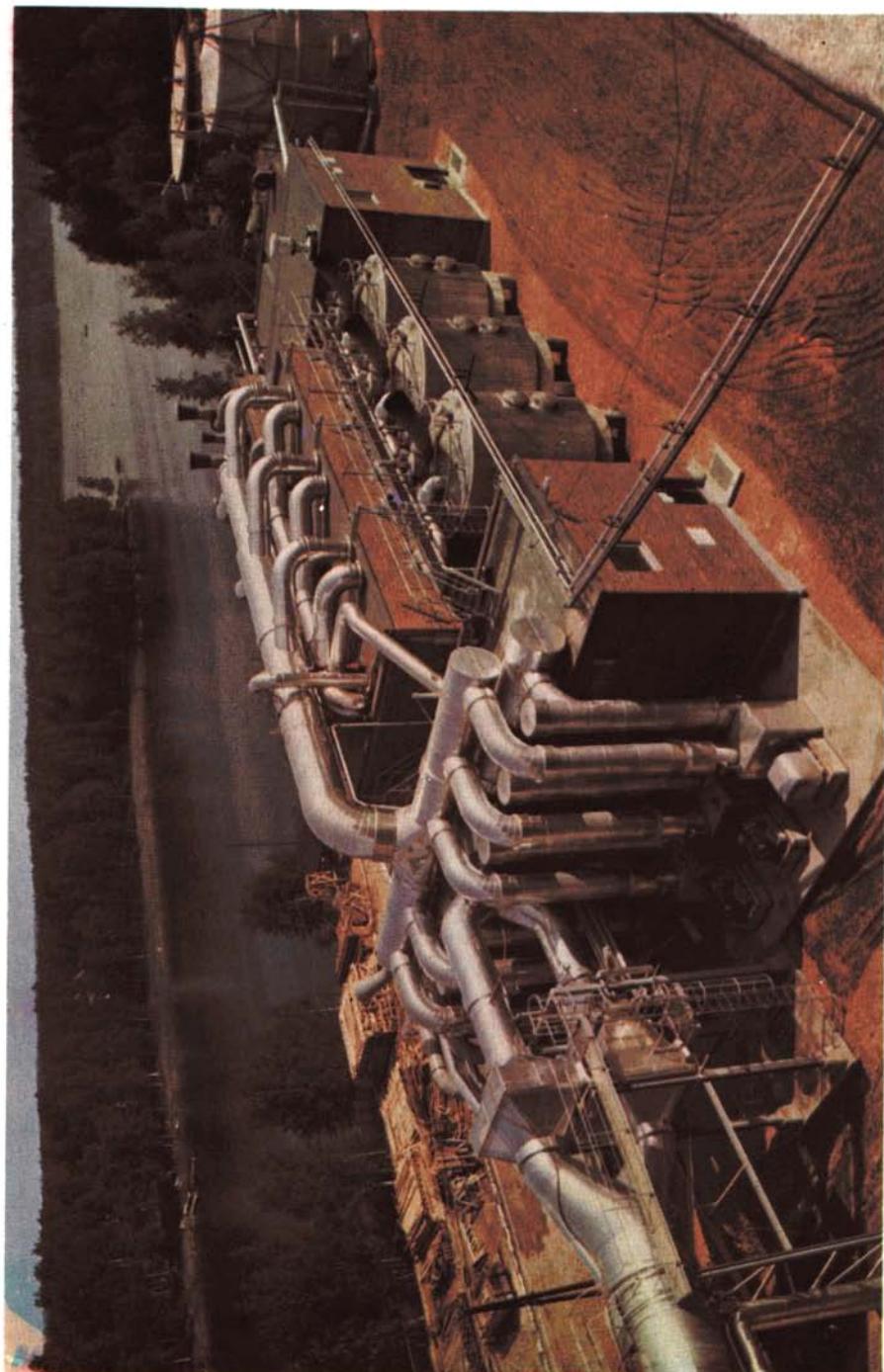
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

3.1 Οι χρήσεις του νερού.

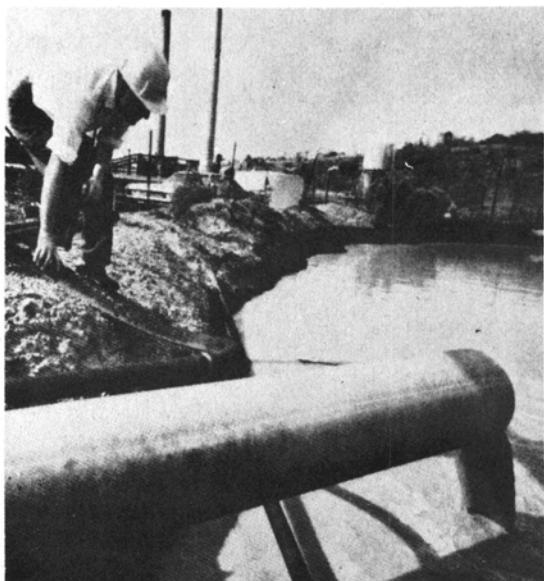
Το νερό είναι από πολλές απόψεις το σημαντικότερο υγρό στη γη. Χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες στη γεωργία για την άρδευση των αγρών, στους οικισμούς ως πόσιμο και ως μέσο καθαριότητας των ανθρώπων και των χώρων, στις υδατοπτώσεις για την παραγωγή ενέργειας και επίσης στη βιομηχανία για διάφορους σκοπούς, όπως η έκπλυση των πρώτων υλών και των προϊόντων, η παραγωγή ατμού για την κίνηση μηχανημάτων ή για τη δημιουργία κενού, ως πρώτη ύλη στις χημικές διεργασίες, ως διαλύτης, ως ψυκτικό μέσο με τη μορφή ψυχρού νερού ή πάγου, ως θερμαντικό μέσο με τη μορφή θερμού νερού ή ατμού κλπ. Ενδεικτικά παραδείγματα για τις ποσότητες νερού που απαιτούνται στις διάφορες δραστηριότητες του ανθρώπου είναι ότι για τη γεωργική παραγωγή 1 kg σιταριού εξατμίζονται με τη διαπνοή του φυτού περίπου 200 kg νερού από τον αγρό, ότι σε κάθε κάτοικο της Αθήνας και των άλλων πόλεων της Ελλάδας αντιστοιχεί ετήσια ύδρευση με 60 m³ νερού, και ότι για τη βιομηχανική παραγωγή 1 kg χαρτιού καταναλώνονται περίπου 0,5 m³ νερού, δηλαδή 500 φορές το βάρος του.

Εκτός από τα τεράστια αποθέματα του αλατούχου νερού της Θάλασσας, στη φύση και κυρίως στα ποτάμια (σχ. 3.1a), στις λίμνες και στο υπέδαφος υπάρχουν επίσης άφθονες ποσότητες γλυκού νερού διαφόρων βαθμών καθαρότητας. Οι ξένες όμως ουσίες που περιέχονται στα φυσικά νερά, τα καθιστούν ορισμένες φορές ακατάλληλα για άρδευση και συχνότερα δυσάρεστα ή επικίνδυνα για κατανάλωση από τους ανθρώπους ή ακατάλληλα για βιομηχανικές χρήσεις. Στην περίπτωση των αρδεύσεων το πρόβλημα είναι συνήθως μικρό γιατί μπορεί να βρεθεί εύκολα στην περιοχή φυσικό νερό ικανοποιητικής ποιότητας. Στις άλλες όμως χρήσεις, οι ποιοτικές απαιτήσεις είναι πολύ αυστηρότερες και είναι απαραίτητη η κατάλληλη κάθε φορά κατεργασία του νερού, ώστε να απαλλαγεί από τα ανεπιθύμητα συστατικά του. Εξάλλου, τα απόνερα που αποβάλλονται από τους οικισμούς και τις βιομηχανίες ύστερα από τη χρήση του νερού, έχουν συνήθως αποκτήσει ακαθαρσίες που τα καθιστούν ενοχλητικά ή επικίνδυνα για το περιβάλλον (σχ. 3.1β). Η κατεργασία των οικιακών και βιομηχανικών αυτών αποβλήτων είναι αναγκαία για την επαναχρησιμοποίηση του νερού, αλλά και για τη διατήρηση ενός ευχάριστου και υγιεινού περιβάλλοντος.



Σχ. 3.1α.

Η εγκατάσταση πολλών βιομηχανιών κοντά σε ποτάμια και λίμνες προσφέρει το πλεονέκτημα της εύκολης υδροληψίας για την κάλυψη των αναγκών τους σε νερό.



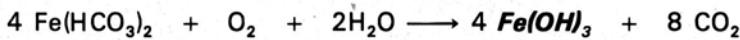
Σχ. 3.1β.

Τα απόνερα που αποβάλλονται από τις βιομηχανίες είναι συνήθως ακάθαρτα και μολύνουν το περιβάλλον, αν δεν υποστούν κατάλληλη κατεργασία καθαρισμού.

3.2 Το πόσιμο νερό.

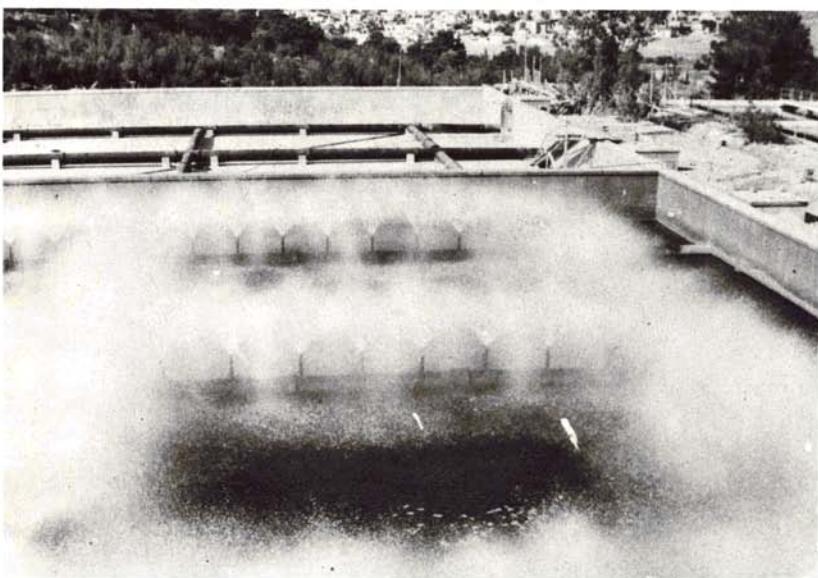
Το νερό που χρησιμοποιείται για πόση και άλλες οικιακές χρήσεις πρέπει να είναι διαυγές, χωρίς χρώμα και οσμή, ευχάριστο στη γεύση, εύπεπτο και υγεινό. Για την απόκτηση των παραπάνω ιδιοτήτων, η κατεργασία του νερού υδρεύσεως των οικισμών περιλαμβάνει συνήθως μια σειρά από φυσικές και χημικές διεργασίες, όπως ο αερισμός, η διαύγαση και η αποστέρωση. Οι εγκαταστάσεις κατεργασίας του νερού υδρεύσεως ονομάζονται **διυλιστήρια**.

Όταν το νερό παραμένει στάσιμο σε λίμνες ή δεξαμενές για μεγάλο χρονικό διάστημα, αποκτά μια κακοσμία από τη διάλυση αερίων προϊόντων που προέρχονται από τη σήψη φυτικών ή ζωικών οργανισμών. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται η **απόσμηση** του νερού για να απομακρυνθούν τα αέρια, που προκαλούν την κακοσμία, από το υπόλοιπο φυσικό νερό. Η απόσμηση του νερού γίνεται συνήθως με **αερισμό**, με εκτόξευσή του δηλαδή στον αέρα, σε μορφή μικρών σταγόνων, που δίνει την ευκαιρία στα διαλυμένα αέρια να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα (σχ. 3.2α). Συγχρόνως το νερό διαλύει οξυγόνο από τον αέρα και γίνεται περισσότερο εύπεπτο και εύγεστο. Επίσης, αν στο νερό περιέχεται διαλυμένος οξινός ανθρακικός σίδηρος, που δίνει ανεπιθύμητο χρώμα και γεύση στο νερό, οξειδώνεται από το οξυγόνο του αέρα και μετατρέπεται σε αδιάλυτο υδροξείδιο,



το οποίο απομακρύνεται σε επόμενο στάδιο της κατεργασίας του νερού.

Η απαλλαγή του νερού από τις έγχρωμες και τις οσμηρές ουσίες που μπορεί να περιέχει, πραγματοποιείται επίσης αποτελεσματικά με τη διέλευσή του διαμέσου δοχείων γεμάτων με ενεργό άνθρακα (σχ. 3.2β). Ο ενεργός άνθρακας συγκρατεί



Σχ. 3.2α.

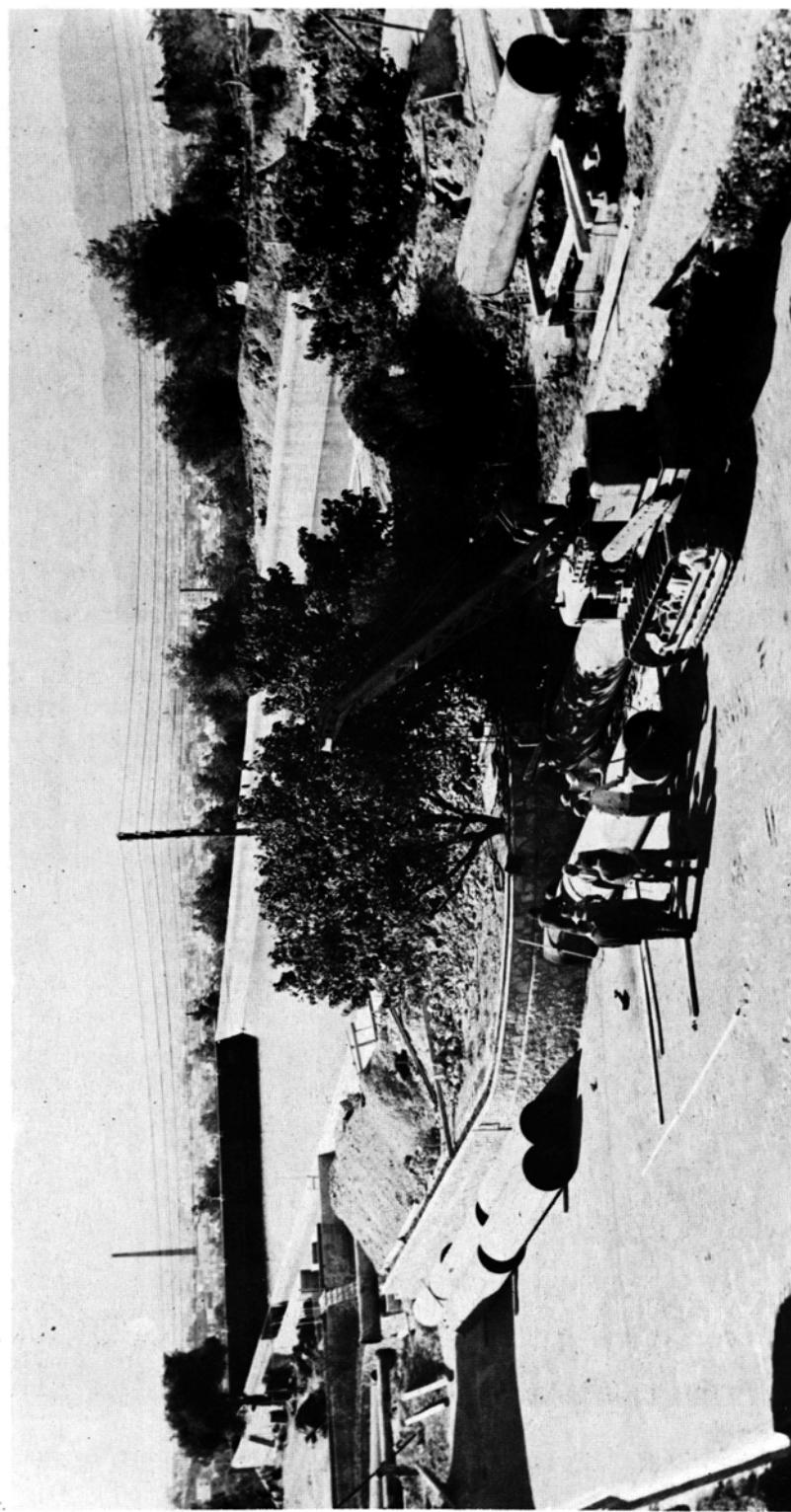
Απόσμηση με εκτόξευση του νερού στον αέρα.

Εφαρμοζόταν παλαιότερα στην κατεργασία του νερού υδρεύσεως της Αθήνας. Στη φωτογραφία φαίνεται ένα μέρος από τα 200 συνολικά συντριβάνια αερισμού που λειτουργούσαν στο διυλιστήριο.



Σχ. 3.2β.

Δεξαμενές με ενεργό άνθρακα για τον αποχρωματισμό και την απόσμηση πόσιμου νερού.



Σχ. 3.2γ.
Δεξιμενή καθίζεσεως στο νέο διυλιστήριο της Αθήνας κατά το στάδιο της κατασκευής της.

με προσρόφηση τις ουσίες αυτές και το νερό, ύστερα από την έξοδό του από τα δοχεία, είναι εντελώς άχρωμο και άοσμο. Το κόστος όμως της μεθόδου της προσρόφησης είναι σχετικά υψηλό, γιατού χρησιμοποιείται σε ειδικές μόνο περιπτώσεις, όπως είναι η προετοιμασία του νερού για τη βιομηχανική παραγωγή ποτών.

Το επόμενο στάδιο της κατεργασίας του νερού υδρεύσεως είναι η **διαύγαση** για την απομάκρυνση των στερεών αιωρημάτων. Πρόκειται για μια φυσική διεργασία διαχωρισμού στερεών από υγρό και πραγματοποιείται συνήθως σε δύο διαδοχικές φάσεις. Αρχικά το νερό ρέει με πολύ μικρή ταχύτητα, μέχρι 1 m/h, σε μεγάλες αβαθείς δεξαμενές και έτσι δίνεται ο απαιτούμενος χρόνος για να καταβυθιστούν στον πυθμένα τα περισσότερα από τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια (σχ. 3.2γ). Η καθίζηση αυτή των αιωρημάτων διευκολύνεται συνήθως με μια χημική διεργασία. Προστίθεται δηλαδή μια μικρή ποσότητα θειικού αργιλίου, που αντιδρά με τα όξινα ανθρακικά άλατα του νερού και σχηματίζει αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου,



το οποίο παρασύρει προς τον πυθμένα τις αιωρούμενες κολλοειδείς προσμίξεις. Η διεργασία αυτή ονομάζεται **θρόμβωση** των κολλοειδών.

Η δεύτερη φάση της διαυγάσεως του νερού είναι η διέλευσή του από φίλτρα και αποτελεί την κυριότερη διεργασία των διυλιστηρίων, από την οποία άλλωστε προέρχεται και η ονομασία τους. Ως φίλτρα χρησιμοποιούνται δεξαμενές ή κλειστά μεταλλικά δοχεία, που περιέχουν στρώματα από λεπτούς κόκκους άμμου και χαλίκια, μέσα από τα οποία **διυλίζεται** το νερό και αποθέτει τα υπόλοιπα στερεά αιωρήματά του (σχ. 3.2δ).



Σχ. 3.2δ.

Εγκατάσταση φίλτρων διαυγάσεως συνολικής παροχής νερού 900 m³/h.

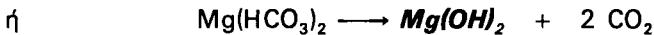
Το υγιεινό πόσιμο νερό δεν πρέπει να περιέχει παθογόνους μικροοργανισμούς. Η **αποστείρωση** του νερού, δηλαδή η καταστροφή των μικροβίων του, γίνεται συνήθως με την προσθήκη οξειδωτικών μέσων, όπως το χλώριο ή το όζον, σε ποσότητες περίπου 1-2 g/m³. Αν η περιεκτικότητα σε μικρόβια είναι υψηλή, γίνεται εντονότερη χλωρίωση, με αποτέλεσμα όμως να αποκτά το νερό τη δυσάρεστη οσμή του χλωρίου. Στην περίπτωση αυτή ακολουθεί απόσμηση του νερού με ενεργό άνθρακα. Η αποστείρωση με όζον, αντί για χλώριο, δεν προκαλεί προβλήματα οσμής, αλλά η μέθοδος απαιτεί μεγαλύτερες δαπάνες.

3.3 Τα βιομηχανικά νερά.

Οι απαιτήσεις καθαρότητας του νερού που χρησιμοποιεί η βιομηχανία για τις διάφορες ανάγκες της παραγωγής είναι συνήθως πολύ αυστηρότερες από του πόσιμου νερού. Π.χ. τα διαλυμένα άλατα στο γλυκό φυσικό νερό δεν το καθιστούν ακατάλληλο για τη χρησιμοποίησή του ως πόσιμου, εκτός αν είναι σε υπερβολικές ποσότητες ή αν είναι τοξικά. Αντίθετα, έστω και μικρή περιεκτικότητα διαλυμένων αλάτων είναι ανεπιθύμητη π.χ. στο νερό τροφοδοσίας των ατμολεβήτων, γιατί δημιουργεί λεβητόλιθο, στο νερό των βαφείων, γιατί μεταβάλλει τους χρωματισμούς των υφασμάτων, στο νερό που χρησιμοποιείται στην παρασκευή ποτών γιατί επηρεάζει τη γεύση τους κλπ. Ανάλογες απαιτήσεις υπάρχουν και για τα διάφορα άλλα είδη βιομηχανικών νερών.

3.3.1 Η αποσκλήρυνση του νερού.

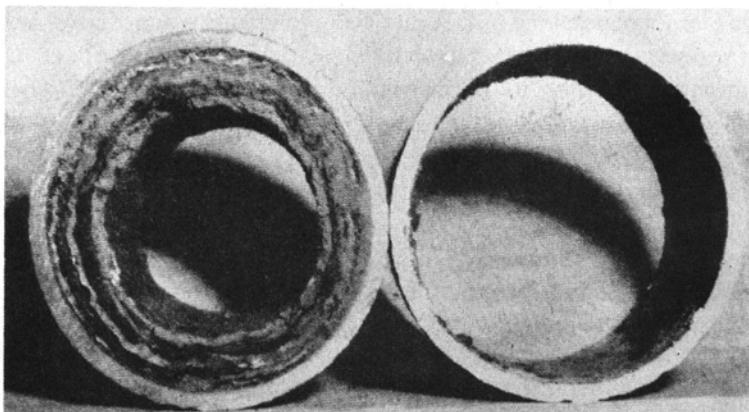
Ιδιαίτερα βλαβερή είναι η παρουσία στο νερό των αλάτων που προσδίνουν την **παροδική** (ή ανθρακική) σκληρότητα, δηλαδή των οξίνων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου, του μαγνησίου και του σιδήρου. Με τη θέρμανση του νερού, τα άλατα αυτά μετατρέπονται σε αδιάλυτες ενώσεις, π.χ.



που προσκολλώνται στα εσωτερικά τοιχώματα των σωληνώσεων και των δοχείων και σχηματίζουν ένα σκληρό επίστρωμα, το **λεβητόλιθο** (σχ. 3.3a). Ο σχηματισμός του λεβητολίθου δεν έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση μόνο της ελεύθερης διατομής των σωληνώσεων ή ακόμα και το φράξιμό τους, αλλά επίσης, επειδή είναι δυσθερμαγωγός, την παρεμπόδιση της μεταδόσεως της θερμότητας προς τις βιομηχανικές συσκευές θερμάνσεως ή εξατμίσεως νερού και τη μείωση της απόδοσεώς τους.

Για διάκριση, τα υπόλοιπα διαλυμένα άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου (θειικά, χλωριούχα, πυριτικά), που δεν απομακρύνονται με τη θέρμανση του νερού, ονομάζονται **μόνιμη** (ή μη ανθρακική) σκληρότητα. Η παρουσία τους δεν είναι συνήθως τόσο ένοχη ληφθητική για τη λειτουργία των βιομηχανικών συσκευών, όσο τα οξίνια ανθρακικά άλατα της παροδικής σκληρότητος, γιατί δεν μετατρέπονται με τη θέρμανση του νερού σε αδιάλυτα σώματα.

Η σκληρότητα του νερού εκφράζεται σε βαθμούς διαφόρων κλιμάκων (γαλλική, γερμανική, αγγλική κλίμακα) ή σε μονάδες mg/l και χιλιοστοϊσοδύναμα/l των



Σχ. 3.3α.

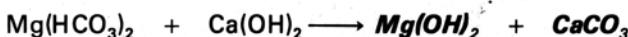
Σύγκριση αυλών υδραυλωτών ατμολεβήτων.

- α) Με λεβητόλιθο, ύστερα από τροφοδότηση με σκληρό νερό υψηλής παροδικής σκληρότητας.
 β) Διατηρημένος σε καλή κατάσταση, λόγω τροφοδοτήσεως με αποσκληρυμένο νερό.

περιεχομένων αλάτων. Σχετικά συνηθέστερη είναι η έκφραση σε γαλλικούς βαθμούς σκληρότητας ($^{\circ}\text{f}$) με αντιστοιχία $1^{\circ}\text{f} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, δηλαδή την ποσότητα των αλάτων ασβεστίου ανά λίτρο νερού, που σχηματίζουν 10 mg CaCO_3 ή ισοδύναμη ποσότητα άλλων αλάτων.

Το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας του νερού ονομάζεται **ολική σκληρότητα**. Π.χ. το νερό υδρεύσεως της Αθήνας έχει ολική σκληρότητα περίπου 20°f , από τους οποίους 16°f οφείλονται σε παροδική και 4°f σε μόνιμη σκληρότητα. Νερό με ολική σκληρότητα κάτω από 15°f περίπου θεωρείται μαλακό, ενώ πάνω από τους 40°f αρχίζει να θεωρείται σκληρό. Όχι μόνο τα σκληρά, αλλά και τα σχετικά μαλακά νερά είναι ακατάλληλα για τις περισσότερες βιομηχανικές χρήσεις. Π.χ. νερό με παροδική σκληρότητα 13°f αρχίζει να σχηματίζει λεβητόλιθο με θέρμανση μόλις στους 40°C .

Η απομάκρυνση των αλάτων από τα βιομηχανικά νερά, ανάλογα με τις υπάρχουσες ανάγκες, γίνεται κατά δύο εντελώς διαφορετικά είδη χημικών διεργασιών: την καταβύθιση και την ανταλλαγή ιόντων. Με **καταβύθιση** επιδιώκεται η μερική ή η πλήρης σχεδόν αποσκληρύνση του νερού και διεξάγεται με την προσθήκη καταλήλων χημικών αντιδραστήρων. Τα άλατα που προκαλούν την παροδική σκληρότητα καταβυθίζονται και απομακρύνονται με προσθήκη υδατικού αιωρήματος ασβέστη ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$), όπως π.χ.



ενώ τα άλατα που προκαλούν τη μόνιμη σκληρότητα του νερού καταβυθίζονται και απομακρύνονται με προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου (σόδας), π.χ.



Για την απομάκρυνση των αδιαλύτων ενώσεων που σχηματίζονται με τις αντιδράσεις της αποσκληρύνσεως, επακολουθεί μια διαδικασία διαυγάσεως του νερού σε δεξαμενές καθιζήσεως και σε φίλτρα.

3.3.2 Η αφαλάτωση του νερού.

Η σκληρότητα που παραμένει στο νερό ύστερα από κατεργασία με ασβέστη και σόδα είναι περίπου 2°f . Μηδενική σκληρότητα ή και πλήρης αφαλάτωση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί με την **ανταλλαγή ιόντων**. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.2.3, η μέθοδος βασίζεται στην ανταλλαγή των κατιόντων ή των ανιόντων ενός διαλύματος με τα κατιόντα ή τα ανιόντα ενός στερεού σώματος με το οποίο βρίσκεται σε επαφή. Για την πλήρη αποσκλήρυνση του νερού αρκεί να γίνει ανταλλαγή των περιεχομένων ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου με ιόντα νατρίου. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται είτε το ορυκτό ζεόλιθος (του γενικού τύπου $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) είτε συνθετικές οργανικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες νατρίου (που συμβολίζονται ως Na_2R), σε μορφή μικρών κόκκων, διαμέτρου 1 mm περίπου. Η ιοντοανταλλαγή εκφράζεται π.χ. από την εξίσωση,



και έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου σε διαλυμένα άλατα νατρίου που δεν δημιουργούν σκληρότητα στο νερό.

Όταν η ιοντοανταλλακτική ρητίνη κορεσθεί, όταν δηλαδή τα άτομά της νατρίου αντικατασταθούν από άτομα ασβεστίου και μαγνησίου των αλάτων του νερού, εξαντλείται η ικανότητά της για αποσκλήρυνση. Η **αναγέννηση** της ρητίνης για να γίνει πάλι χρησιμοποιήσιμη, γίνεται με διέλευση πυκνού διαλύματος μαγειρικού αλατιού (χλωριούχου νατρίου) για χρονικό διάστημα 45 λεπτών περίπου (σχ. 3.3β). Η μεγάλη συγκέντρωση των ιόντων ναντρίου στο διάλυμα του μαγειρικού αλατιού προκαλεί τώρα την αντίθετη ανταλλαγή ιόντων από την προηγουμένη. Τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου αποσπώνται από την κορεσμένη ρητίνη δίνοντας τη θέση τους σε ιόντα νατρίου,



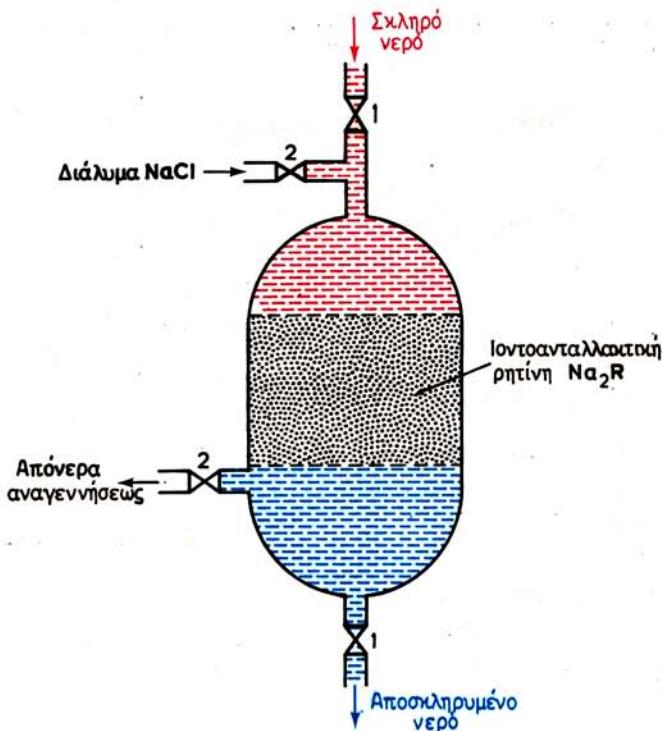
και έτσι η ρητίνη έρχεται πάλι στην αρχική της μορφή.

Με την εκλογή καταλλήλων ιοντοανταλλακτικών ρητινών είναι επίσης δυνατή η πλήρης απομάκρυνση των ιόντων των αλάτων του νερρού (**απονισμός ή αφαλάτωση**) και η μετατροπή του σκληρού ή του αλατούχου νερού σε απόλυτα καθαρό νερό, όπως το αποσταγμένο. Για την παραγωγή απονισμένου (ή αφαλατωμένου) νερού χρησιμοποιούνται διαδοχικά ρητίνες ανταλλαγής υδρογόνου και ανταλλαγής υδροξυλίων σε χωριστές συσκευές ή σε μίγμα στην ίδια συσκευή, π.χ.



Δηλαδή, αρχικά όλα τα κατιόντα των διαλυμένων αλάτων στο νερό ανταλλάσσονται στην πρώτη ρητίνη με ιόντα υδρογόνου και δίνουν διάλυμα των αντιστοίχων οξέων ή αέριο διοξείδιο του άνθρακα, π.χ.

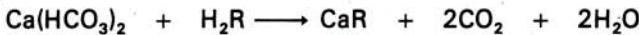




Σχ. 3.38.

Οι διαδοχικές φάσεις της αποσκληρύνσεως του νερού και της αναγεννήσεως της ιοντοανταλλακτικής ρητίνης νατρίου πραγματοποιούνται με εναλλαγή της τροφοδοσίας της συσκευής από τις σωληνώσεις σκληρού νερού και διαλύματος μαγειρικού αλατιού, με αντίστοιχο άνοιγμα των διακοπών 1 και

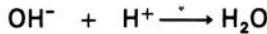
2. Στο σχήμα εικονίζεται η φάση της αποσκληρύνσεως.



Στη συνέχεια, στη ρητίνη ανταλλαγής υδροξυλίων, δεσμεύονται τα ανιόντα των οξέων και περνά στο νερό αντίστοιχο πλήθος ιόντων υδροξυλίου,



που ενώνονται με το ισοδύναμο πλήθος των ιόντων υδρογόνου, τα οποία είχαν ανταλλαγεί προηγουμένως, και σχηματίζουν μόρια νερού:

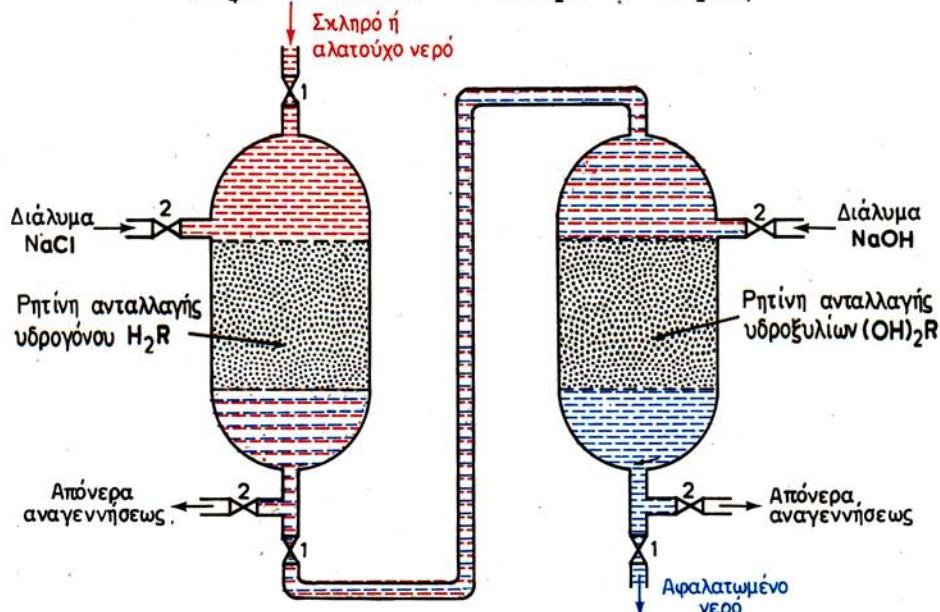
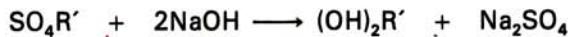


Όστε η συνολική διεργασία της αφαλατώσεως του νερού με ιοντοανταλλακτι-

κές ρητίνες μπορεί να παρασταθεί από την εξίσωση π.χ.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 3.3γ, η αναγέννηση των ρητινών της αφαλατώσεως, ύστερα από την εξάντλησή τους, γίνεται αντίστοιχα με τη διέλευση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος και καυστικού νατρίου, π.χ.



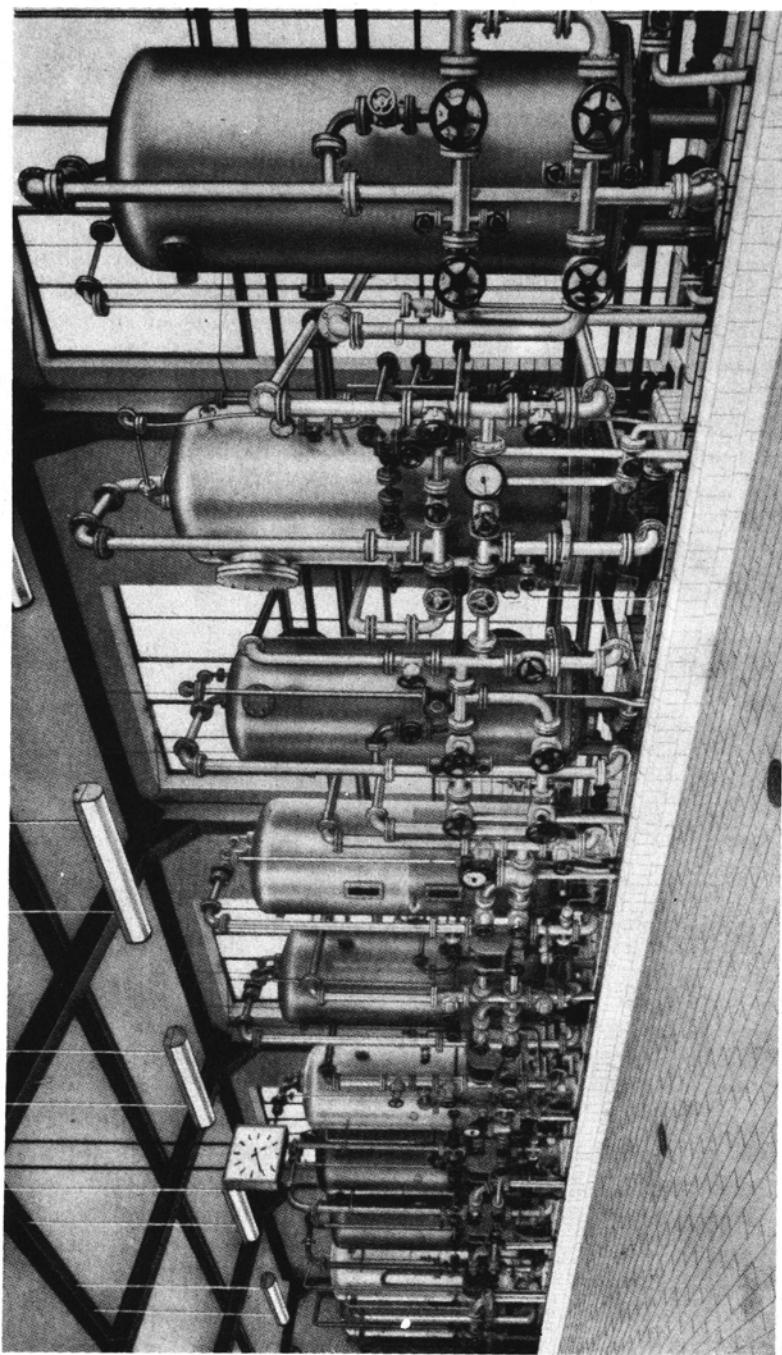
Σχ. 3.3γ.

Η αφαλάτωση του βιομηχανικού νερού και η αναγέννηση των ιοντοανταλλακτικών ρητινών υδρογόνου και υδροξυλίων. Στο σχήμα εικονίζεται η φάση της αφαλατώσεως.

Για την οικονομικότερη διεξαγωγή της αφαλατώσεως των βιομηχανικών νερών γίνεται συχνά κατάλληλος συνδυασμός διαφόρων ποιοτήτων ιοντοανταλλακτικών ρητινών σε διαδοχικές συσκευές (σχ. 3.3δ). Απόλυτα καθαρό νερό μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με θέρμανση, εξάτμιση και επανυγροποίηση των ατμών των φυσικών νερών (αποσταγμένο νερό). Λόγω όμως της μεγάλης κατανάλωσεως καισίμου που απαιτείται για τη διεργασία αυτή, το κόστος παραγωγής του αποσταγμένου νερού είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος παραγωγής του εξίσου καθαρού αφαλατωμένου νερού με τη μέθοδο των ιοντοανταλλακτικών ρητινών.

3.4 Κατεργασία των αποβλήτων και λυμάτων.

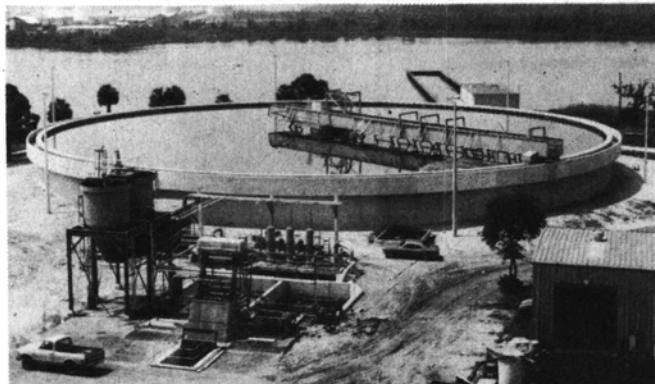
Τα χρησιμοποιημένα νερά (απόνερα) που αποβάλλονται από τις βιομηχανίες ή από τους οικισμούς είναι συνήθως ακάθαρτα και περιέχουν δύσοσμες, διαβρωτικές



Σχ. 3.36.
Σειρά συσκευών με ιοντοανταλλακτικές ρητίνες για την αφαλάτωση 40 m³/h νερού τροφοδοσίας
ατμολεβήτων.

ή δηλητηριώδεις ουσίες. Δημιουργούν επομένως συβαρά προβλήματα στις περιοχές που αποχύνονται, προκαλούν βλάβες στο δίκτυο των υπονόμων και εμποδίζουν την ανάπτυξη των φυτικών, ζωικών ή θαλασσινών οργανισμών και γενικότερα διαταράσσουν τη βιολογική ισορροπία της φύσεως. Για την αποφυγή της επικίνδυνης αυτής **ρυπάνσεως του περιβάλλοντος** είναι απαραίτητος ο καθαρισμός των απόνερων της βιομηχανίας (απόβλητα) και των οικισμών (λύματα) πριν αποχύθουν στους φυσικούς αποδέκτες (ποτάμια, ρέματα, λίμνες, θάλασσα) ή πριν ανακυκλωθούν για να ξαναχρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές ή οικιακές καταναλώσεις.

Οι διαδοχικές διεργασίες για τον καθαρισμό των βιομηχανικών αποβλήτων περιλαμβάνουν, ανάλογα με τη σύστασή τους, τη συλλογή των στερεών και υγρών που παρασύρονται, επιπλέουν ή αιωρούνται στα απόβλητα και την καταπολέμηση των ανεπιθυμήτων συστατικών τους. Αρχικά συγκρατούνται σε **σχάρες** τα μεγάλα τεμάχια των στερεών που παρασύρονται ή επιπλέουν στο νερό (ξύλα, υφάσματα, στουπιά) και υπάρχει κίνδυνος να προκαλέσουν φράξιμο στις σωληνώσεις ή βλάβες στις αντλίες (σχ. 3.4a). Στη συνέχεια τα απόβλητα περνούν από τον **λιποσυλλέκτη**, μια στενή τάφρο όπου αποχωρίζονται τα υγρά (λίπη, λάδια) που επιπλέουν στην επιφάνεια του νερού. Με τον τρόπο αυτό συμπληρώνεται ο **πρωτογενής καθαρισμός** των αποβλήτων.



Σχ. 3.4a.

Εγκατάσταση καθαρισμού βιομηχανικών αποβλήτων.

Στο κέντρο εμπρός διακρίνεται η κατακόρυφη σχάρα συγκρατήσεως των μεγάλων στερεών τεμάχιών. Ακριβώς πίσω της είναι οι λιποσυλλέκτες. Η μεγάλη κυκλική δεξαμενή ποι πίσω είναι ένας παχυντής με μηχανικό βραχίονα για την καθίζηση των στερεών αιωρημάτων των αποβλήτων.

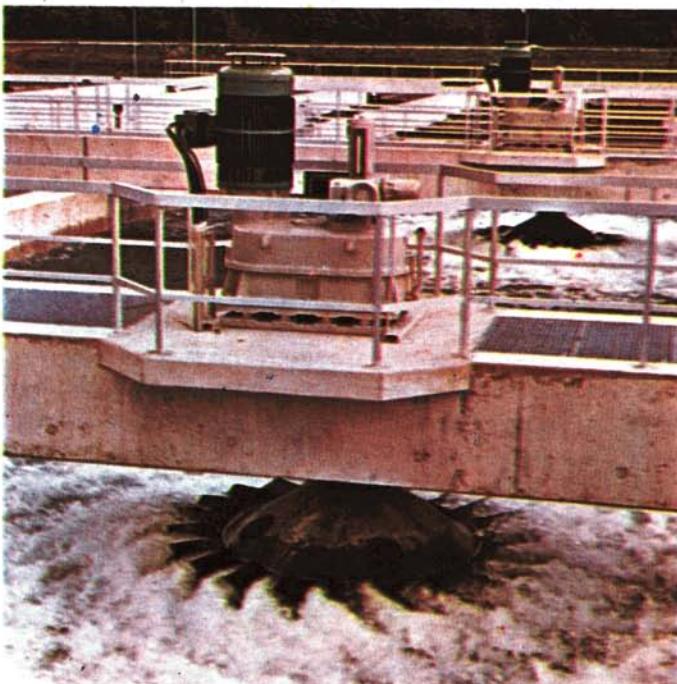
Το επόμενο στάδιο κατεργασίας των αποβλήτων ονομάζεται **δευτερογενής καθαρισμός** και περιλαμβάνει τις ειδικότερες διεργασίες, όπως π.χ. την εξουδετέρωσή τους, αν είναι αλκαλικά ή οξινά, με την προσθήκη διαλύματος οξέος ή βάσεως, την κατακράτηση των αιωρημάτων σε δεξαμενές καθίζησεως, παχυντές ή φίλτρα, την καταπολέμηση των ενοχλητικών ή δηλητηριωδών συστατικών και την καταστροφή των περιεχομένων οργανικών ουσιών και των μικροβίων.

Η μέθοδος που εφαρμόζεται συνήθως για την καταστροφή των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα βιομηχανικά απόβλητα και στα οικιακά λύματα, επιδιώκει την οξείδωσή τους από το οξυγόνο του αέρα, με τη βοήθεια μικροοργανισμών, και τη μετατροπή τους σε αβλαβές διοξείδιο του άνθρακα που φεύγει στην ατμόσφαιρα:



Εκτός από τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο των οργανικών ουσιών των αποβλήτων και των λυμάτων, που συμμετέχουν στην παραπάνω αντίδραση, περιέχονται επίσης, σε πολύ μικρές ποσότητες, διάφορα άλλα στοιχεία (π.χ. θείο, άζωτο, φωσφόρος) που μετατρέπονται σε αδιάλυτες ενώσεις και καθιζάνουν, αφήνοντας το νερό σε ικανοποιητική καθαρότητα.

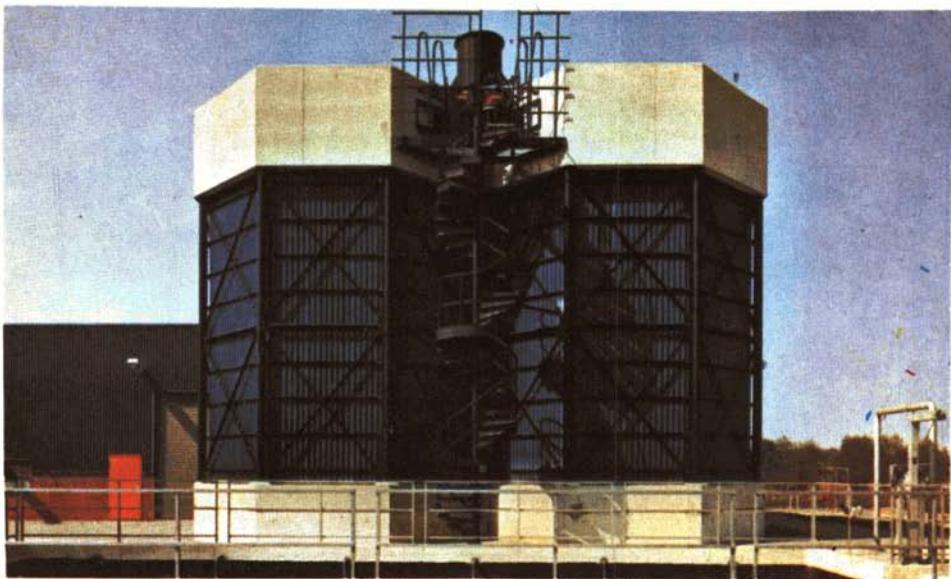
Η παραπάνω βιοχημική οξειδωτική διεργασία ονομάζεται **βιολογικός καθαρισμός** και διεξάγεται με έντονο αερισμό των αποβλήτων και των λυμάτων σε δεξαμενές όπως εκείνη που συναντήσαμε στο σχήμα 2.1γ. Ο αερισμός για την ανάμιξη του οξυγόνου του αέρα με τα απόβλητα και τα λύματα γίνεται με τη βοήθεια ισχυρών ηλεκτροκινήτων επιφανειακών αεριστήρων (σχ. 3.4β). Υπολογίζεται ότι οι αεριστήρες αυτοί μεταφέρουν στο νερό 2-ως 3 kg οξυγόνου αγάπταναλισκόμενο kWh ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχ. 3.4β.

Περιστροφικός αεριστήρας σε δεξαμενή βιολογικού καθαρισμού λυμάτων. Τα οικιακά λύματα περιέχουν κυρίως προσμίξεις οργανικής συστάσεως (υπολείμματα τροφών, ούρα και περιπτώματα, απορρυπαντικά κλπ.).

Βιολογικός καθαρισμός διεξάγεται επίσης σε φίλτρα γεμάτα με χαλίκια ή σε πύργους με πληρωτικό υλικό (σχ. 3.4γ). Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στην επιφάνεια των χαλικιών ή του πληρωτικού υλικού, σχηματίζοντας ένα γλοιούδες στρώμα και οξειδώνουν με το οξυγόνο του αέρα τις οργανικές ουσίες των αποβλήτων και των λυμάτων καθώς διέρχονται από τα φίλτρα ή καταιονίζονται στους



Σχ. 3.4γ.

Δύο πύργοι συνολικής ικανότητας βιολογικού καθαρισμού 400 m³/h βιομηχανικών αποβλήτων. Το πληρωτικό υλικό είναι κυματοειδή φύλλα από πλαστικό.

πύργους (σχ. 3.4δ). Οι διαστάσεις των δεξαμενών, των φίλτρων ή των πύργων βιολογικού καθαρισμού και ο χρόνος κατεργασίας των αποβλήτων και των λυμάτων εξαρτώνται από την ποσότητά τους και το βαθμό ρυπαρότητάς τους.

Αν τα απόβλητα ή τα λύματα περιέχουν μεγάλο αριθμό μικροβίων (π.χ. απόβλητα βυρσοδεψείων, λύματα νοσοκομείων κλπ) πρέπει να επακολουθήσει αποστείρωση με χλωρίωση. Έχει διαπιστωθεί ότι η αποτελεσματικότητα της χλωριώσεως εξαρτάται από το pH των απόνερων. Π.χ. για την αποστείρωση αλκαλικών αποβλήτων, με pH 10, απαιτείται συνήθως η επίδραση 1g Cl₂ ανά m³ αποβλήτων επί 10 λεπτά, ενώ αν τα ίδια απόβλητα είχαν περίπου εξουδετερωθεί (pH 6 ως pH 8) επιπλέον για την αποστείρωση ποσότητα 0,2 g Cl₂ ανά m³ στο ίδιο χρονικό διάστημα.

3.5 Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

- Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του νερού στη βιομηχανία και στις διάφορες άλλες δραστηριότητες;
- Πώς επηρεάζεται η ποιότητα του πόσιμου νερού από τον αερισμό του;
- Με ποιους τρόπους γίνεται η διαύγαση του πόσιμου νερού;
- Ποια είναι η ολική σκληρότητα, σε γαλλικούς βαθμούς, ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει 25 mg Mg(HCO₃)₂ και 5 mg CaSO₄ στο λίτρο; *
- Σε τι διαφέρει η αποσκλήρυνση από την αφαλάτωση του νερού;
- Πώς γίνεται η αναγέννηση της ιοντοανταλλακτικής ρητίνης νετρίου;
- Γράψτε τις χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αφαλάτωση του νερού, με χρησιμοποίηση ιοντοανταλλακτικών ρητινών.
- Ποιες είναι οι κατεργασίες του πρωτογενούς καθαρισμού των βιομηχανικών αποβλήτων;
- Ποιες χημικές διεργασίες εφαρμόζονται στην κατεργασία των αποβλήτων και λυμάτων;
- Σε ποιους αντιδραστήρες διεξάγεται ο βιολογικός καθαρισμός των αποβλήτων και λυμάτων;



Σχ. 3.4δ.

Το εσωτερικό ενός πύργου βιολογικού καθαρισμού αποβλήτων. Τα ακάθαρτα απόβλητα καταιονίζονται σε διάτρητα πλαστικά δάπεδα.

11. Υποθέστε ότι για το βιολογικό καθαρισμό μιας ποσότητας αποβλήτων απαιτείται η τροφοδοσία τους με 100 kg οξυγόνου. Ο καθαρισμός διεξάγεται σε μια δεξαμενή εξοπλισμένη με δύο αεριστήρες ισχύος 20 kW. Σε πόσο χρονικό διάστημα θα πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός, αν κάθε kWh που καταναλώνεται στους αεριστήρες, μεταφέρει στο νερό 2,5 kg οξυγόνου; *

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

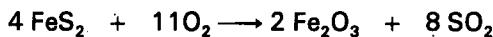
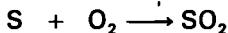
4.1 Παραγωγή θειικού οξέος.

Τα κυριότερα ανόργανα χημικά προϊόντα είναι τα οξέα (θειικό, νιτρικό, υδροχλωρικό), η καυστική και η ανθρακική σόδα, η αμμωνία και τα γεωργικά λιπάσματα. Ειδικότερα, η βιομηχανία παραγωγής των ανοργάνων οξέων και βάσεων ονομάζεται **βαριά χημική βιομηχανία**, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων στις οποίες παράγονται τα προϊόντα αυτά. Εκτός από τα δομικά υλικά (τσιμέντο, ασβέστης, γύψος, γυαλί), τα υπόλοιπα ανόργανα χημικά προϊόντα, όπως τα λειαντικά, τα λευκαντικά και τα ανόργανα χρώματα, παράγονται σε σχετικά πολύ μικρότερες ποσότητες.

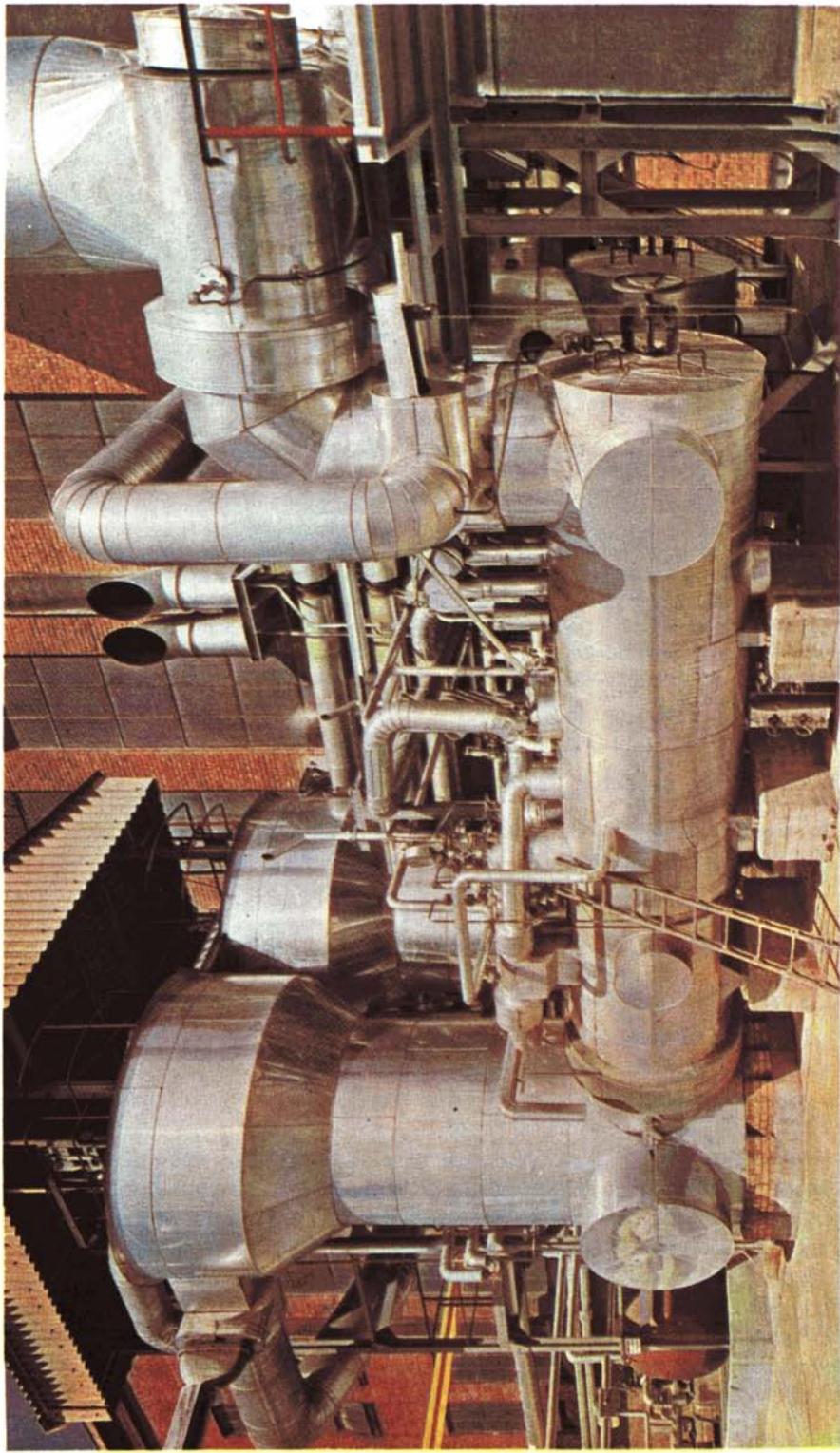
Το θειικό οξύ είναι εμφανώς το σημαντικότερο από όλα τα ανόργανα χημικά προϊόντα. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή του είναι περίπου 80 000 000 τόννοι, ενώ η παραγωγή της αμμωνίας και του καυστικού νατρίου, που έρχονται δεύτερο και τρίτο, δεν ξεπερνά τα 35 000 000 τόννους και 25 000 000 τόννους αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο μέρος του παράγομενου θειικού οξέος καταναλώνεται πάλι στα χημικά εργοστάσια, ως ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή άλλων προϊόντων και κυρίως λιπασμάτων, τεχνητών υφανσίμων υλών, συνθετικών απορρυπαντικών και ανοργάνων χρωμάτων, καθώς και για την επεξεργασία των προϊόντων του πετρελαίου, για τον καθαρισμό της επιφάνειας των μετάλλων και σε διάφορες οξειδώσεις, αφιδατώσεις, διαλυτοποιήσεις, συνθέσεις κλπ. Στην πραγματικότητα όλες οι χημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν μεγάλες ή μικρές ποσότητες θειικού οξέος.

4.1.1 To πρώτο στάδιο.

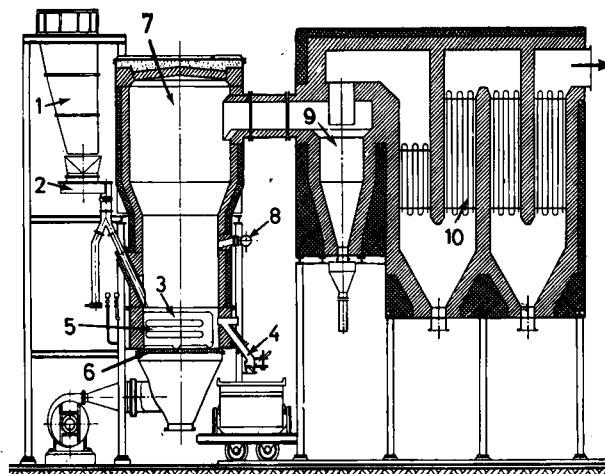
Το πρώτο στάδιο για την παραγωγή του θειικού οξέος είναι η καύση θείου ή η φρύξη σιδηροπυρίτη με το οξυγόνο του αέρα για τη λήψη διοξειδίου του θείου:



Η πρώτη αντίδραση διεξάγεται εύκολα σε κενούς κυλινδρικούς θαλάμους καύσεως με καυστήρες που τροφοδοτούνται με τήγμα θείου και αέρα (σχ. 4.1α). Δυσκολότερη είναι η φρύξη του σιδηροπυρίτη και διεξάγεται είτε σε πολυόροφες καμίνους (σχ. 2.2ια) είτε σε καμίνους ρευστοστερεής κλίνης (σχ. 4.1β).



Σχ. 4.1α. Δύο παράλληλες μονάδες καύσεως θείου και παραγωγής 10 τόνων διοξειδίου του θείου την ώρα. Αριστερά γίνεται η τήξη και ο καθαρισμός του πλήγματος του θείου με διίθιτο σε φίλτρα. Στη συνέχεια διεξάγεται η καύση του με εκτόξευση στους ορίζοντος θαλάσσιους καύσεως.



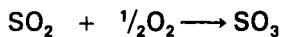
Σχ. 4.1β.

Τομή σε εγκατάσταση φρύξεως σιδηροπυρίτη.

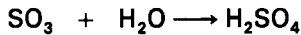
- 1) Σιλό τροφοδοσίας του σιδηροπυρίτη.
- 2) Περιστροφικός τροφοδότης.
- 3) Ζώνη της ρευστοστερεής κλίνης.
- 4) Εξαγωγή των αποφρυγμάτων και απομάκρυνσή τους με βαγονέτα.
- 5) Σωλήνες κυκλοφορίας νερού για την ψύξη της κλίνης.
- 6) Σχάρα εισαγωγής του αέρα της φρύξεως.
- 7) Ζώνη διαχωρισμού των αερίων από τα αιωρούμενα στρεπά.
- 8) Εισαγωγή αέρα για τη συμπληρωματική καύση τυχόν δικαυστης σκόνης σιδηροπυρίτη ή θείου.
- 9) Κυκλώνας συγκρατήσεως του κονιοροτού.
- 10) Ατμολέβητας για την ψύξη των παραγόμενων αερίων και την εκμετάλλευση της θερμότητάς τους.

4.1.2 Το δεύτερο στάδιο.

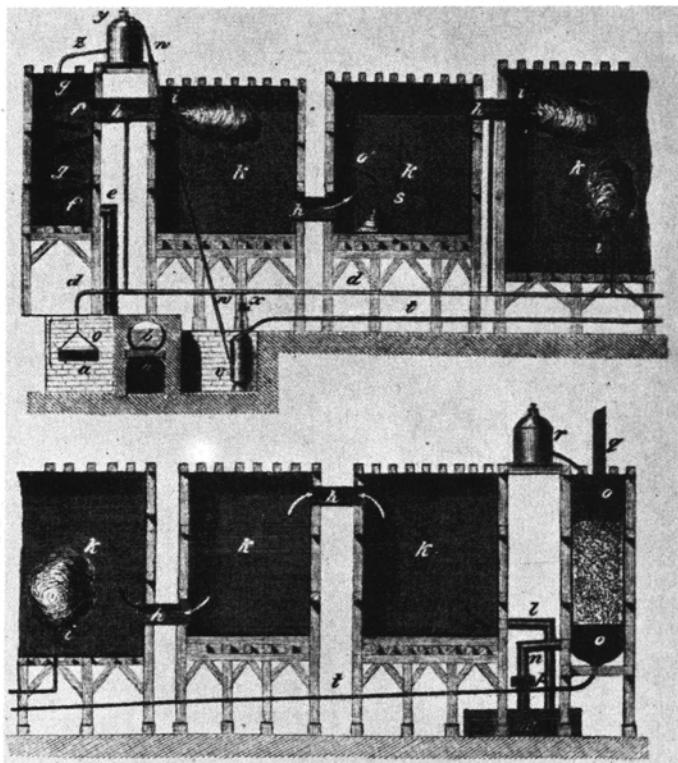
Στη συνέχεια το διοξείδιο του θείου οξειδώνεται παραπέρα για τη μετατροπή του σε τριοξείδιο του θείου,



που ενώνεται με νερό και δίνει θειικό οξύ:



Η διεργασία αυτή γινόταν παλαιότερα σε μεγάλους κυβικούς θαλάμους με εσωτερική επένδυση από φύλλα μολύβδου και με καταλύτη οξείδια του αζώτου (σχ. 4.1γ). Το σχηματιζόμενο θειικό οξύ ήταν σχετικά αραιό, περιεκτικότητας μέχρι 80% H_2SO_4 και το υπόλοιπο ήταν νερό. Σήμερα η μέθοδος αυτή έχει σχεδόν εγκαταλειφθεί εντελώς και η οξείδωση του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο διεξάγεται με την επαφή του αερίου μίγματος διοξειδίου του θείου και οξυγόνου με ένα στρεπό καταλύτη (πεντοξείδιο του βαναδίου, V_2O_5). Στη συνέχεια το τριοξείδιο του θείου ενώνεται με νερό και δίνει θειικό οξύ οποιασδήποτε επιθυμητής περιεκτικότητας, π.χ. πυκνό οξύ με 98% H_2SO_4 , μονοϋδρίτη (απόλυτο θειικό οξύ) με 100% H_2SO_4 , όλους με π.χ. 20% SO_3 διαλυμένο στο απόλυτο θειικό οξύ κλπ. (σχ. 4.1δ). Το λεπτομερές κατασκευαστικό διάγραμμα της παραγωγής θειικού οξέος με τη μέθοδο της επαφής, δείχνεται στο σχήμα 4.1ε, που το συναντήσαμε ήδη στο κεφάλαιο 1 (σχ. 1.1δ).



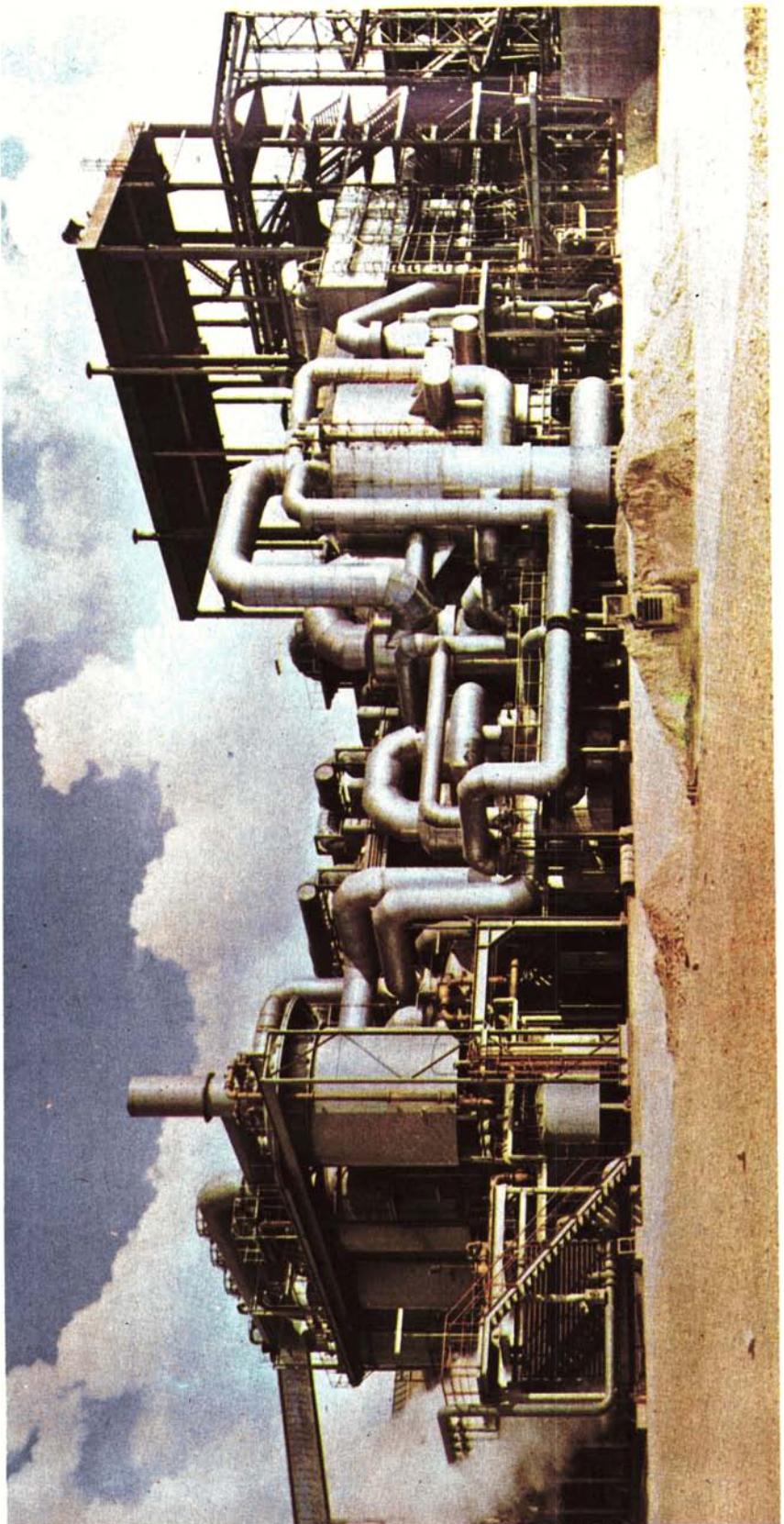
Σχ. 4.1γ.

Η μορφή των παλαιοτέρων χημικών βιομηχανιών φαίνεται στο παραπάνω σχέδιο της μεθόδου των μολυβδίνων θαλάμων από ένα γερμανικό βιβλίο χημικής τεχνολογίας του 1852. Στον πρώτο στενό-μακρο θάλαμο αριστερά γίνεται η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου από την εστία καύσεως του θείου που βρίσκεται κάτω από αυτόν και η ανάμιξη του με αέρα και με τα οξείδια του οξώτου. Στη συνέχεια το αέριο μίγμα διασχίζει πέντε διαδοχικούς θαλάμους με μολύβδινη επένδυση (ο τρίτος θάλαμος είναι τριπλάσιου δύκου από τους υπόλοιπους και εικονίζεται χωρισμένος σε δύο τμήματα, για σχεδιαστικούς λόγους) και το σχηματιζόμενο τριοξείδιο του θείου ενώνεται με νερό και μετατρέπεται σε θειικό οξύ.

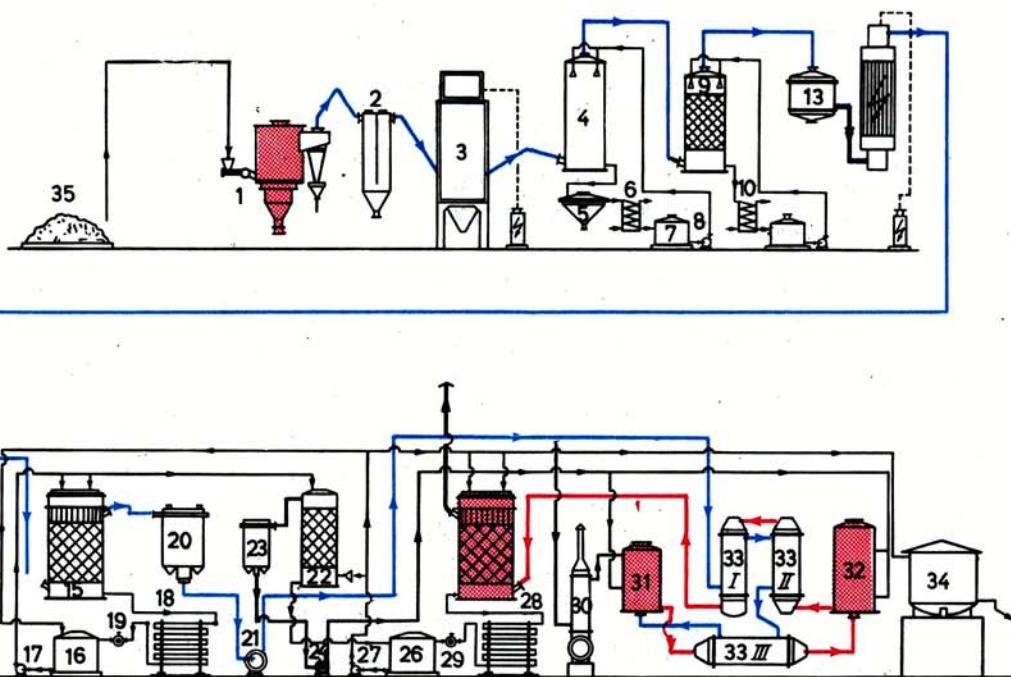
4.1.3 Ένα λεπτομερές διάγραμμα.

Παρακολουθώντας την πορεία των υλικών στο κατασκευαστικό διάγραμμα του σχήματος 4.1ε, παρατηρούμε ότι μεταξύ της καμίνου φρύξεως του σιδηροπυρίτη (ή της καύσεως του θείου) προς διοξείδιο του θείου (αρ. 1) και των μετατροπέων του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο του θείου (αρ. 31 και 32), παρεμβάλλεται ένα μεγάλο πλήθος βιομηχανικών συσκευών. Προορισμός τους είναι κυρίως ο καθαρισμός του διοξειδίου του θείου από τις προσμίξεις που θα μπορούσαν να βλάψουν τον καταλύτη των μετατροπέων. Υπάρχουν επίσης οι απαραίτητες συσκευές για τη ψύξη ή τη θέρμανση των αερίων ή υγρών, ώστε να αποκτήσουν την κατάλληλη θερμοκρασία για τη διεξαγωγή των διαφόρων διεργασιών.

Έτσι, ύστερα από τον κυκλώνα της καμίνου είναι τοποθετημένος ένας ατμολέ-



Σχ. 4.16.
Εγκατάσταση επήσιας παραγωγής 165 000 τόννων θεικού οξεώς με τη μέθοδο της επαφής. Δεξιά είναι το τμήμα μετατροπής του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο και αριστερά είναι ο πύροι απορροφήσεως του τριοξειδίου του θείου και ο σχηματισμός θεικού οξεός διαφόρων περικοπήτων.



Σχ. 4.1ε.

Το λεπτομερές κατασκευαστικό διάγραμμα ενός εργοστασίου παραγωγής θειικού οξέος από σιδηροπυρίτη με τη μέθοδο της επαφής. Χημικές διεργασίες διεξάγονται μόνο στις βιομηχανικές συσκευές που σημειώνονται με κόκκινο χρώμα. Η μπλε γραμμή δείχνει την κύρια διαδρομή του SO_2 και η κόκκινη του SO_3 .

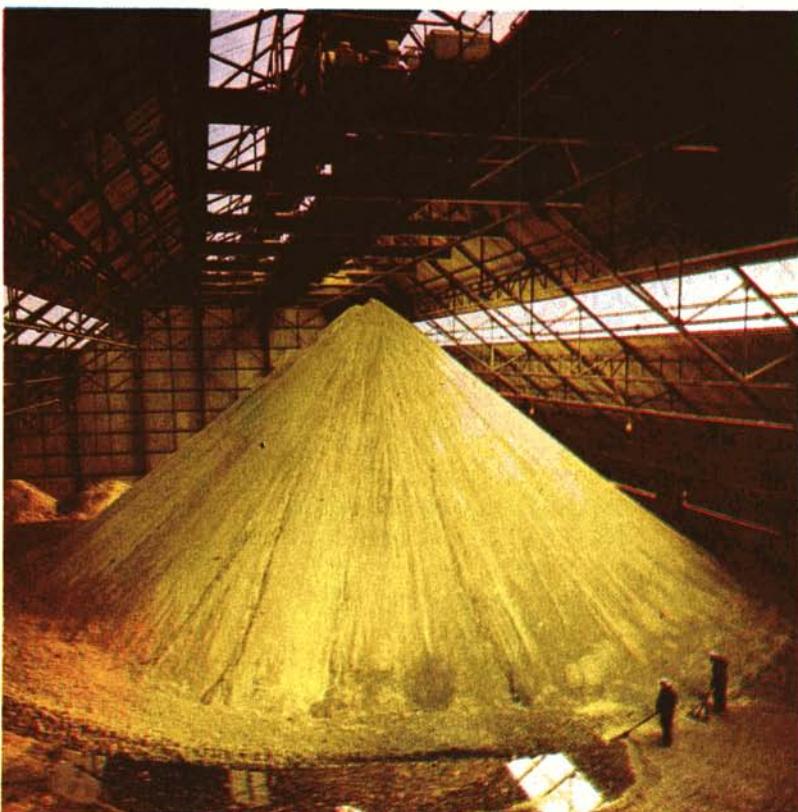
βητας για την ανάκτηση της θερμότητας των καυσαερίων (αρ. 2), μία κονιοπαγίδα, δηλαδή ένας θάλαμος κατακρατήσεως του κονιορτού (αρ. 3), και δύο διαδοχικοί πύργοι ψύξεως και καθαρισμού με καταιονισμό αραιού H_2SO_4 (αρ. 4 και 9). Οι κόκκοι των στερεών που συγκρατούνται στον πύργο αρ. 4 κατακάθονται και αποχωρίζονται από το οξύ στο δοχείο αρ. 5. Στη συνέχεια το οξύ από τους πύργους αρ. 4 και 9 ψύχεται στους ψυκτήρες αρ. 6 και 10, συγκεντρώνεται στα δοχεία αρ. 7 και 11 και επιστρέφει στους πύργους με τη βοήθεια των αντλιών αρ. 8 και 12. Τα αέρια, που είναι τώρα σχεδόν καθαρά, διέρχονται από το αεριοφυλάκιο αρ. 13 και καθαρίζονται πλήρως στο ηλεκτρόφιλτρο αρ. 14.

Ακολουθεί ξήρανση των αερίων με πλύση με πυκνό θειικό οξύ σε πύργο καταιονισμού (αρ. 15) και στη συνέχεια, στο διαχωριστή αρ. 20, γίνεται κατακράτηση των σταγόνων του οξέος που ενδεχομένως παρασύρονται με τα αέρια. Τα καθαρά, ψυχρά και ξηρά αέρια διοχετεύονται με το φυσητήρα αρ. 21 στους εναλλάκτες θερμότητας αρ. 33 I, 33 II και 33 III, και ύστερα, έχοντας αποκτήσει την ευνοϊκή θερμοκρασία των 450°C περίπου, έρχονται στον πρώτο μετατροπέα (αρ. 31), όπου το 80% του SO_2 οξειδώνεται και μετατρέπεται σε SO_3 . Στη συνέχεια τα αέρια, που η θερμοκρασία τους αυξήθηκε από την εξώθερμη αντίδραση της οξειδώσεως, ψύχονται στον εναλλάκτη αρ. 33 III και διέρχονται από το δεύτερο μετα-

τροπέα (αρ. 32), όπου η μετατροπή φθάνει τελικά στο 98%. Βοηθητικές συσκευές σ' αυτό το τμήμα της εγκαταστάσεως είναι οι αντλίες αρ. 17 και 19, ο ψυκτήρας (αρ. 18) και το δοχείο συγκεντρώσεως (αρ. 16) του οξέος από τον πύργο ξηράνσεως, μια μονάδα προετοιμασίας του οξέος ξηράνσεως των αερίων (αρ. 22, 23 και 24) και ένας προθερμαντήρας αερίων (αρ. 30) για την έναρξη της λειτουργίας των μετατροπέων, όταν οι εναλλάκτες (αρ. 33) δεν είναι ακόμη σε θέση να θερμάνουν τα αέρια.

Τα αέρια με το τριοξείδιο του θείου διέρχονται πάλι από τους εναλλάκτες θερμότητας 33 II και 33 I και διαβιβάζονται στον πύργο απορροφήσεως (αρ. 25), όπου καταιονίζεται σχετικά πυκνό θειικό οξύ και σχηματίζονται πυκνότερα προϊόντα, όπως θειικό οξύ 100% H_2SO_4 ή διαλύματα SO_3 σε H_2SO_4 (όλεουμ). Στη συνέχεια τα προϊόντα ψύχονται σε ψυγείο (αρ. 28), μεταφέρονται με αντλία (αρ. 29) σε δοχεία (αρ. 26) και από εκεί με την αντλία αρ. 27 στην εγκατάσταση ξηράνσεως ή σε δεξαμενές τελικής αποθήκευσεως (αρ. 34).

Στην Ελλάδα υπάρχουν τέσσερις βιομηχανίες παραγωγής θειικού οξέος, στον Πειραιά, τη Θεσσαλονίκη, την Πτολεμαΐδα και την Καβάλα, που λειτουργούν όλες με τη μέθοδο της επαφής και χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη είτε σιδηροπυρίτη από τη Χαλκιδική είτε θείο που εισάγεται από το εξωτερικό (σχ. 4.1στ). Η ετήσια πα-



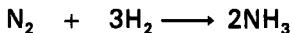
Σχ. 4.1στ.

Μεγάλος σωρός θείου στην αποθήκη πρώτων υλών ενός εργοστασίου παραγωγής θειικού οξέος στη Βόρεια Ελλάδα.

παραγωγή των βιομηχανιών αυτών είναι 800.000 τόννοι περίπου (το 1% της παγκόσμιας παραγωγής) και καλύπτει πλήρως τις ανάγκες της χώρας. Για σύγκριση σημειώνεται ότι οι Η.Π.Α. καλύπτουν το 35% της παγκόσμιας παραγωγής θειικού οξεός, η Σοβιετική Ένωση το 13%, η Ιαπωνία το 10%, η Δυτική Γερμανία το 7%, η Μ. Βρεταννία το 6%, η Ιταλία και η Γαλλία από 5% κλπ.

4.2 Παραγωγή αμμωνίας και νιτρικού οξέος.

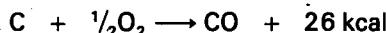
Η σύνθεση της αμμωνίας από το άζωτο του αέρα και το υδρογόνο,



είναι ο κυριότερος βιομηχανικός τρόπος για τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού άζωτου και την παραγωγή όλων των αζωτούχων χημικών προϊόντων, όπως το νιτρικό οξύ, οι εκρηκτικές ύλες, τα αζωτούχα λιπάσματα, τεχνητές υφάνσιμες ύλες κλπ. Το άζωτο που χρησιμοποιείται στη σύνθεση της αμμωνίας προέρχεται πάντοτε από τον ατμοσφαιρικό αέρα, αφού αποχωρισθεί από το οξυγόνο με ψύξη και υγροποίηση ή με καύση του. Το υδρογόνο παρασκευάζεται κατά διάφορους τρόπους, ανάλογα με τις διαθέσιμες πρωτες ύλες (γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας.

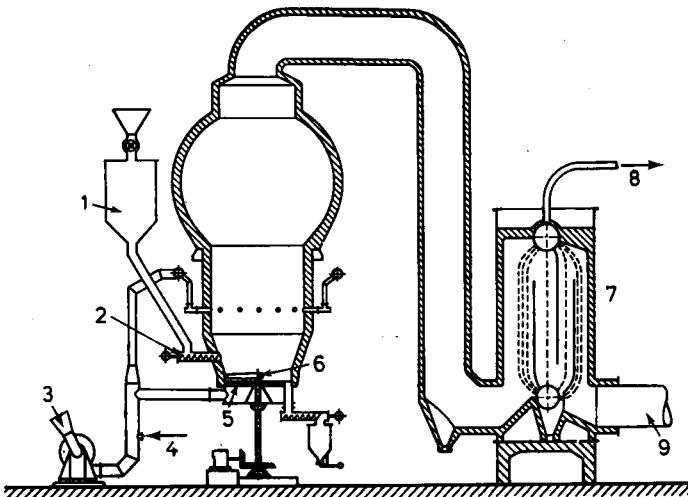
4.2.1 Οι μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής του υδρογόνου.

Από τους γαιάνθρακες (ανθρακίτη, λιγνίτη ή κώκ) το υδρογόνο παράγεται σε μίγμα με το μονοξείδιο του άνθρακα (υδραέριο) με επίδραση διαδοχικά οξυγόνου του αέρα και ατμού σε θερμοκρασία 1000°C σε μεγάλες καμίνους:



Η πρώτη αντίδραση είναι εξώθερμη και ανυψώνει τη θερμοκρασία των γαιανθράκων στους 1000°C. Η παραγωγή όμως υδραερίου με τη δεύτερη αντίδραση είναι ενδόθερμη, καταναλώνει δηλαδή θερμότητα από το περιβάλλον, με αποτέλεσμα να ψύχονται οι γαιάνθρακες και να πέφτει γρήγορα η θερμοκρασία τους κάτω από το απαραίτητο όριο για τη διεξαγωγή της (800°C περίπου). Η υπερβολική πτώση της θερμοκρασίας αποφεύγεται με την έγκαιρη διακοπή της τροφοδοσίας της καμίνου με ατμό και τη διοχέτευση πάλι αέρα, για λίγα λεπτά, μέχρι η θερμοκρασία των λιθανθράκων να ανεβεί και πάλι στους 1000°C, με την εξώθερμη αντίδραση. Στη συνέχεια διοχετεύεται πάλι ατμός, για λίγα λεπτά, ύστερα πάλι αέρας κλπ.

Εκτός από τη διαδοχική διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων, εφαρμόζεται επίσης η συνεχής μέθοδος με διοχέτευση μίγματος αέρα, καθαρού οξυγόνου και υδρατμού σε διάπυρους γαιάνθρακες θερμοκρασίας 900°C περίπου. Η διεργασία διεξάγεται σε ειδικές καμίνους ρευστοστερεής κλίνης που ονομάζονται **αεριογόνα**. Στο σχήμα 4.2a εικονίζεται το αεριογόνο που είναι κατάλληλο για την εξαερίωση γαιανθράκων χαμηλής ποιότητας, όπως οι λιγνίτες. Το αεριογόνο αυτό ονομάζεται



Σχ. 4.2α.

Εγκατάσταση συνεχούς παραγωγής υδραερίου από λιγνίτη.

- 1) Σιλό τροφοδοσίας στεγνού λιγνίτη.
- 2) Τροφοδότης με μεταφορικό κοχλία.
- 3) Φυσητήρας αέρα και καθαρού οξυγόνου.
- 4) Εισαγωγή ατμού.
- 5) Σχάρα.
- 6) Περιστρεφόμενος βραχίονας για την απομάκρυνση της τέφρας του λιγνίτη.
- 7) Ατμολέβητας.
- 8) Εξαγωγή ατμού που διαβιβάζεται στο σημείο 4.
- 9) Εξαγωγή υδραερίου.

Βίγκλερ από τον εφευρέτη Winkler. Στο αεριογόνο διεξάγονται **tautόχρονα** οι δύο παραπάνω αντιδράσεις και το υδραέριο που παράγεται περιέχει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία περίπου 2:3. Στη συνέχεια, το μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε αντίστοιχη ποσότητα υδρογόνου, αντιδρώντας με υδρατμό σε θερμοκρασία 400°C περίπου, με καταλύτη οξείδια του σιδήρου και του χρωμίου:



Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, ώστε να παραμείνει καθαρό υδρογόνο, είναι εύκολη με διάλυσή του σε ψυχρό νερό υπό πίεση (σχ. 4.2β).

Το **φυσικό αέριο** που εξάγεται από το εσωτερικό της γης (γαιαέρια), περιέχει κυρίως μεθάνιο και είναι μια πολύ σημαντική πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία. Στις χωρες που διαθέτουν πηγές φυσικού αερίου, οι οικονομικότεροι τρόποι παραγωγής υδρογόνου είναι η μερική καύση του με καταλύτη νικέλιο,



ή η αντίδραση με υδρατμό σε θερμοκρασία 800 ως 1100°C με καταλύτη πάλι νικέλιο:



Και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζεται υδραέριο πλούσιο σε υδρογόνο. Στη συνέχεια, το περιεχόμενο μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε νέα ποσότητα υδρογόνου και σε διοξείδιο του άνθρακα, όπως στην περίπτωση του υδραερίου από

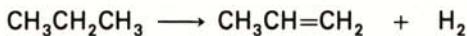


Σχ. 4.2β.

Εγκατάσταση αριαίας μετατροπής 30.000 m³ CO (υπό κανονικές συνθήκες) σε H₂ και CO₂. Πίσω δεξιά είναι δύο καταλυτικοί αντιδραστήρες για τη μετατροπή και εμπρός αριστερά τρεις πύργοι απορροφήσεως του CO₂ σε νερό υπό πίεση 30 at.

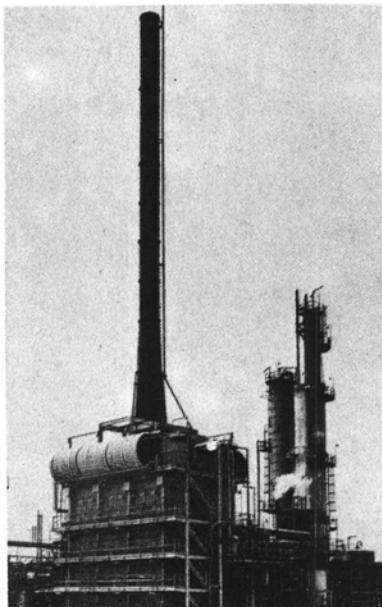
γαιάνθρακες που είδαμε παραπάνω.

Το υδρογόνο παράγεται επίσης, με διάφορους τρόπους, από τους **υδρογονάνθρακες του πετρελαίου**. Π.χ. με θέρμανση του προπανίου στους 700-800°C (πυρόλυση) σχηματίζεται προπυλένιο και ελευθερώνεται υδρογόνο:



Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως στους μεγαλύτερους μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, που με την πυρόλυση δίνουν προϊόντα μικρότερου μο-

ριακού βάρους, κατάλληλα για την παραγωγή βενζίνης, όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο (σχ. 4.2γ).



Σχ. 4.2γ.

Μονάδα πυρολύσεως των ελαφρών αερίων προϊόντων του πετρελαίου για την παραγωγή υδρογόνου σε μια βιομηχανία αμμωνίας της Βόρειας Ελλάδας.

Τέλος, στις χώρες που διαθέτουν φθηνή ηλεκτρική ενέργεια, το υδρογόνο παράγεται επίσης με **ηλεκτρόλιση του νερού**, σε συσκευές όπως του σχήματος 2.3α.

4.2.2 Η σύνθεση της αμμωνίας.

Η διεξαγωγή της συνθέσεως της αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο ήδη έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 1.4, σαν παράδειγμα εκλογής των καταλλήλων συνθηκών για την πραγματοποίηση υψηλών αποδόσεων στις χημικές διεργασίες. Στη φωτογραφία του σχήματος 4.2δ φαίνεται ένας μεγάλος αντιδραστήρας σχήματος πύργου που παράγει 1000 τόννους αμμωνία την ημέρα. Το εσωτερικό του αντιδραστήρα φαίνεται απλοποιημένο στο σχήμα 1.4δ.

Στην Ελλάδα, αμμωνία παράγεται συνθετικά σε 3 βιομηχανίες, στην Πτολεμαΐδα, στη Θεσσαλονίκη και στην Καβάλα (σχ. 4.2ε). Στην πρώτη το υδρογόνο προέρχεται από εξαερίωση του λιγνίτη της περιοχής σε αεριογόνα. Στις δύο άλλες, πρώτη ύλη για το υδρογόνο είναι οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου. Ειδικότερα, στο εργοστάσιο της Καβάλας χρησιμοποιείται φυσικό αέριο που προέρχεται από το γειτονικό υποβρύχιο κοίτασμα φυσικού αερίου και πετρελαίου του Πρίνου. Το φυσικό αέριο περιέχει κυρίως μεθάνιο, στο οποίο γίνεται πυρόλιση με υδρατμό και δίνει υδρογόνο ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$).

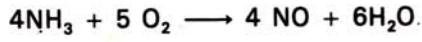
4.2.3 Η μετατροπή σε νιτρικό οξύ.

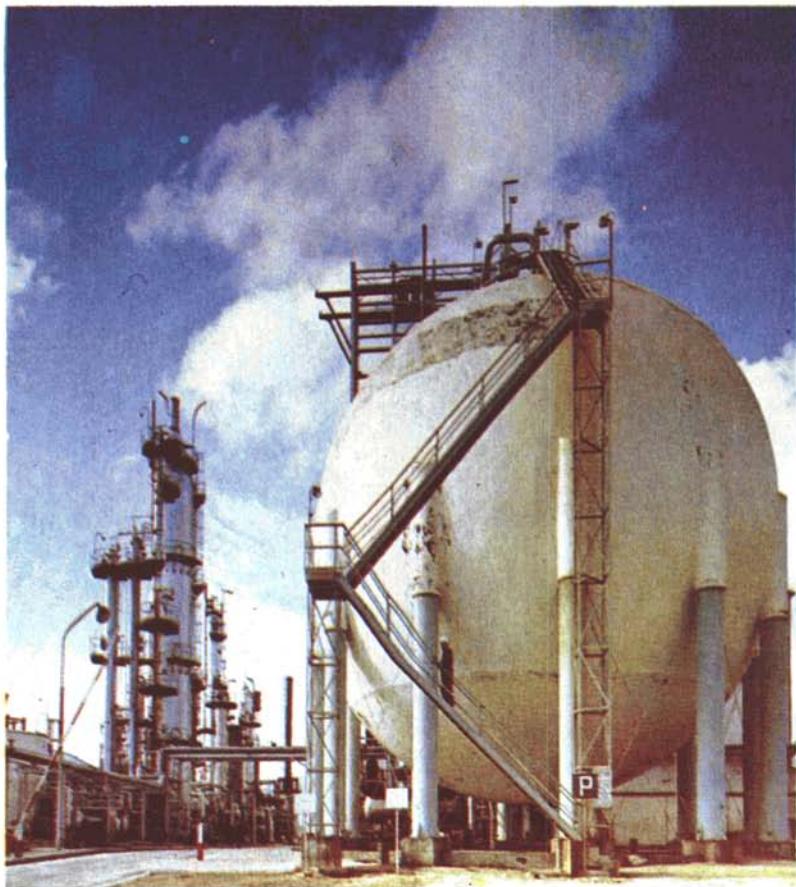
Ένα μεγάλο μέρος της παραγόμενης αμμωνίας χρησιμοποιείται για την παραγωγή νιτρικού οξέος. Αρχικά η αμμωνία οξειδώνεται σε σωληνωτό αντιδραστήρα



Σχ. 4.26.

Σωληνωτός αντιδραστήρας σε μορφή πύργου για τη σύνθεση της αμμωνίας,
προς μονοξείδιο του αζώτου,

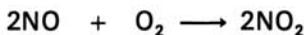




Σχ. 4.2ε.

Σφαιρική χαλύβδινη δεξαμενή χωρητικότητας 2000 m^3 για την αποθήκευση της παραγωγής 10 ημέρών σε εργοστάσιο αμμωνίας της Μακεδονίας. Η αμμωνία αποθηκεύεται σε υγρή κατάσταση, υπό ψύξη στους -34°C .

το οποίο οξειδώνεται στη συνέχεια, με νέα ποσότητα αέρα, προς διοξείδιο του αζώτου,



που απορροφάται τελικά σε νερό και μετατρέπεται κατά τα $\frac{2}{3}$ σε νιτρικό οξύ, ενώ το υπόλοιπο $\frac{1}{3}$ ανάγεται πάλι σε μονοξείδιο του αζώτου και ανακυκλώνεται στην εγκατάσταση για να ξαναοξειδωθεί:



Η πρώτη οξείδωση διεξάγεται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 900°C με καταλύτη λευκόχρυσο και έχει απόδοση 92%. Η απόδοση αυξάνει σε 96% αν ως καταλύτης χρησιμοποιηθεί κράμα λευκοχρύσου-ροδίου (90% Pt, 10% Rh). Η δίοδος του μίγματος των αερίων από τον αντιδραστήρα πρέπει να γίνει με μεγάλη ταχύτητα, γιατί στις συνθήκες αυτές η αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με το μονοξείδιο του αζώτου που σχηματίσθηκε και να ξαναδώσει άζωτο,



με αποτέλεσμα τη μεγάλη πτώση της αποδόσεως της διεργασίας.

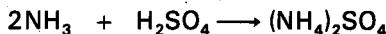
Η δεύτερη οξείδωση (του μονοξειδίου του αζώτου προς διοξείδιο) διεξάγεται εύκολα, χωρίς καταλύτη, σε θερμοκρασία 150°C . Το τρίτο στάδιο της διεργασίας, η απορρόφηση του διοξειδίου του αζώτου στο νερό και ο σχηματισμός νιτρικού οξέος, διεξάγεται υπό ψύξη σε θερμοκρασία 20°C ή και χαμηλότερη και υπό πίεση 10 at, ώστε να διευκολύνεται η διάλυση του διοξειδίου του αζώτου. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται υδατικό διάλυμα νιτρικού οξέος περιεκτικότητας 57-60% HNO_3 .

4.3 Τα χημικά λιπάσματα.

Για να αναπτυχθούν τα φυτά και να καρποφορήσουν έχουν ανάγκη από διάφορα θρεπτικά συστατικά, που τα απορροφούν από το έδαφος με τίς ρίζες τους σε μορφή υδατικού διαλύματος. Η συνεχής καλλιέργεια των αγρών έχει ως αποτέλεσμα τη βαθμιαία μείωση και ενδεχομένως την εξάντληση των αποθεμάτων του εδάφους σε θρεπτικά συστατικά, όπως οι διαλυτές αζωτούχες, φωσφορούχες και καλιούχες ενώσεις, με συνέπεια την πτώση της αποδόσεως της γεωργικής παραγωγής. Η αναπλήρωση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους, ώστε να βελτιωθεί η γονιμότητά του, γίνεται με τη **λίπανση** των αγρών, την προσθήκη δηλαδή ενώσεων κυρίως του αζώτου, του φωσφόρου και του καλίου, σε κατάλληλη μορφή και ποσότητες για να τα παραλάβουν τα φυτά.

4.3.1 Αζωτούχα λιπάσματα.

Όλα τα **αζωτούχα λιπάσματα** παρασκευάζονται, άμεσα ή έμμεσα, από την αμμωνία. Τα κυριότερα από αυτά είναι το θειικό αμμώνιο, το νιτρικό αμμώνιο και μια οργανική αζωτούχος ένωση, η ουρία. Η παραγωγή των δύο πρώτων γίνεται σχετικά εύκολα με εξουδετέρωση αέριας αμμωνίας ή υδατικού της διαλύματος (υδροξείδιου του αμμωνίου) από τα αντίστοιχα οξέα:



Π.χ. η ευκολία του τρόπου παραγωγής του θειικού αμμωνίου είναι φανερή από την απλότητα της εγκαταστάσεως του σχήματος 4.3a. Αν όμως υπάρχει στην περιοχή διαθέσιμος γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) σε χαμηλή τιμή, είναι οικονομικά πλεονεκτικότερη η παραγωγή του θειικού αμμωνίου με μια άλλη μέθοδο σε δύο στάδια, που δεν καταναλώνει θειικό οξύ.

Αρχικά αντιδρά η αμμωνία με διοξείδιο του άνθρακα και νερό και σχηματίζει ανθρακικό αμμώνιο,

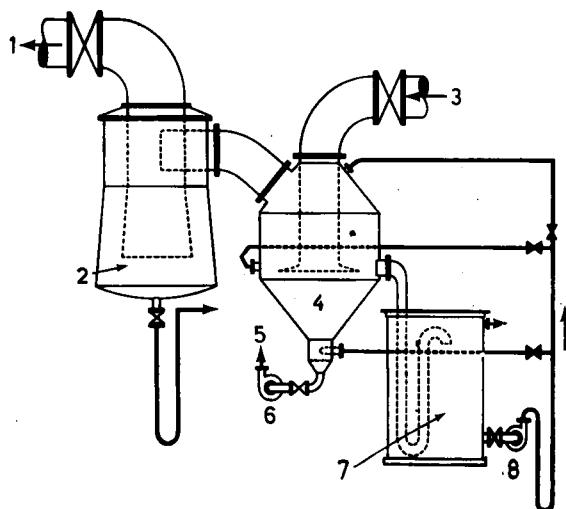


το οποίο, στη συνέχεια, μεταφέρεται σε δοχείο αντιδράσεως με αναδευτήρα, αναμιγνύεται με αιώρημα γύψου και σχηματίζει διάλυμα θειικού αμμωνίου,



ενώ το ανθρακικό ασβέστιο μένει αδιάλυτο και αποχωρίζεται σε περιστροφικά φίλτρα.

Από αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα παράγεται επίσης το οργανικό αζωτού-

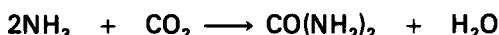


Σχ. 4.3α.

Κατασκευαστικό διάγραμμα μιας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής θειικού αμμωνίου.

1) Έξοδος των αερίων προς ανακύλωση. 2) Δοχείο συγκρατήσεως των παρασυρομένων σταγόνων του θειικού οξέος. 3) Εισαγωγή της αέριας αμμωνίας. 4) Δοχείο αντιδράσεως. 5) Εξαγωγή του θειικού αμμωνίου σε μορφή αιωρήματος. 6) Αντλία εξαγωγής του προϊόντος. 7) Δεξαμενή για τη συγκέντρωση του υγρού που υπερχειλίζει από το δοχείο αντιδράσεως. 8) Αντλία επιστροφής του υγρού στο δοχείο αντιδράσεως. Όλες οι συσκευές του διαγράμματος είναι κατασκευασμένες από κράμα Monel (68% Ni, 27% Cu, 3% Fe, 2% Mn) που αντέχει στην επίδραση του θειικού οξέος.

χο λίπασμα που αναφέραμε, η ουρία:



Η αντίδραση διεξάγεται σε αυτόκλειστα, σε θερμοκρασία 200°C και πίεση 400 at, με απόδοση 40%. Η ουρία είναι το πλουσιότερο στερέο αζωτούχο λίπασμα, γιατί περιέχει 46% άζωτο, ενώ το νιτρικό αμμώνιο περιέχει 35% και το θειικό αμμώνιο μόλις 21%.

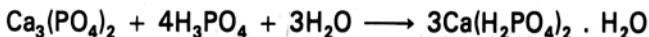
4.3.2 Φωσφορικά και καλιούχα λιπάσματα.

Για τον εμπλουτισμό του εδάφους με φωσφορούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται διαλυτά άλατα του φωσφορικού οξέος. Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή των φωσφορικών λιπασμάτων είναι το ορυκτό φωσφορίτης (φωσφορικό ασβέστιο) και το θειικό οξύ. Λεπτά αλεσμένος φωσφορίτης αναμιγνύεται υπό ψύξη στους 100°C με θειικό οξύ περιεκτικότητας 60-70% H₂SO₄, σε μεγάλες δεξαμενές με ισχυρούς αναδευτήρες (σχ. 2.2θ) και σχηματίζεται τελικά στερέο μίγμα από ένυδρο δισόξινο φωσφορικό ασβέστιο και γύψο:



Το μίγμα αυτό αλέθεται και χρησιμοποιείται ως λίπασμα με την ονομασία υπερ-φωσφορική άσβεστος. Πλουσιότερο λίπασμα σε φωσφόρο παρασκευάζεται αν αντί για θειικό οξύ επίδρασει στο φωσφορίτη φωσφορικό οξύ, σε συνθήκες όπως

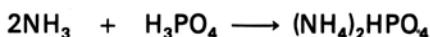
και προηγουμένως. Τώρα όμως παράγεται ένυδρο δισόξινο φωσφορικό ασβέστιο χωρίς πρόσμιξη γύψου,



που χρησιμοποιείται ως λίπασμα με την ονομασία διπλό ή ενισχυμένο υπερφωσφορικό λίπασμα. Το φωσφορικό οξύ για την παραπάνω αντίδραση παρασκευάζεται επίσης από φωσφορίτη με επίδραση πυκνού θειικού οξέος, περιεκτικότητας 90-98% H_2SO_4 :



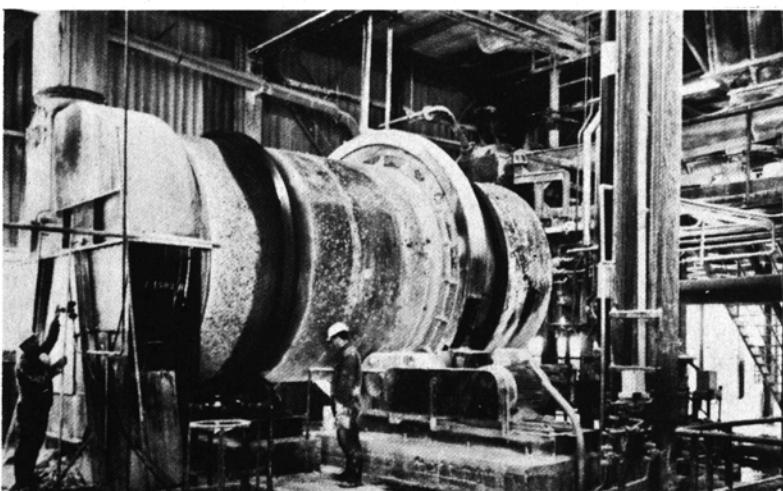
Ένα άλλο ενδιαφέρον λίπασμα, που περιέχει δύο θρεπτικά συστατικά, φωσφόρο και άζωτο, είναι το οξύνιο φωσφορικό αμμώνιο. Παρασκευάζεται όπως το θειικό αμμώνιο που είδαμε παραπάνω, αλλά αντί για θειικό οξύ για την εξουδετέρωση της αμμωνίας, χρησιμοποιείται φωσφορικό οξύ:



Τα καλιούχα λιπάσματα δεν χρειάζεται, συνήθως, να παρασκευάζονται βιομηχανικά, γιατί υπάρχουν άφθονα ορυκτά του καλίου, όπως ο συλβίνης (KCl), ο καρναλίτης ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και ο καϊνίτης ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν για τη λίπανση του εδάφους, ύστερα από θραύση και άλεση.

4.3.3 Μικτά λιπάσματα.

Για την απλοποίηση της διαδικασίας λιπάνσεως των αγρών, γίνεται συνήθως ανάμιξη των προϊόντων που αναφέρθηκαν παραπάνω και παρασκευάζονται διάφορες ποιότητες **μικτών λιπασμάτων**, με κατάλληλη σύσταση για τις ειδικότερες ανάγκες των διαφόρων καλλιεργειών (σχ. 4.3β). Στην ελληνική αγορά κυκλοφορούν



Σχ. 4.3β.

Αναμικτήρας και κοκκοποιητής για την παρασκευή μικτού λιπασμάτος σε εργοστάσιο της Ανατολικής Μακεδονίας.

20 περίπου τύποι χημικών λιπασμάτων, που χαρακτηρίζονται από την περιεκτικότητά τους σε άζωτο, φωσφόρο και κάλιο. Π.χ. το όξινο φωσφορικό αμμώνιο έχει τα χαρακτηριστικά 16–20–0, που σημαίνει ότι περιέχει 16% P_2O_5 , 20% N_2 και 0% K. Η περιεκτικότητα των λιπασμάτων σε φωσφόρο και σε κάλιο εκφράζεται συνήθως σε % P_2O_5 και % K_2O , αντίστοιχα. Π.χ. το μικτό λίπασμα 4–8–12 περιέχει 4% N_2 , 8% P_2O_5 και 12% K_2O .

Στην Ελλάδα υπάρχουν τέσσερις μεγάλες βιομηχανίες παραγωγής χημικών λιπασμάτων, στη Θεσσαλονίκη, στην Καβάλα, στον Πειραιά και στην Πτολεμαΐδα, με συνολική ετήσια παραγωγή 1 500 000 τόννων περίπου. Οι δύο πρώτες παράγουν αζωτούχα και φωσφορικά λιπάσματα, η τρίτη μόνο φωσφορικά και η τέταρτη μόνο αζωτούχα. Οι βιομηχανίες αυτές καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος των αναγκών της ελληνικής γεωργίας σε απλά και μικτά λιπάσματα (σχ. 4.3γ). Τα γεωργικά εδάφη της Ελλάδας είναι αρκετά πλούσια σε κάλιο, και έτσι η καλιούχα λίπαση με ορυκτά άλατα εισαγόμενα από το εξωτερικό γίνεται σε σχετικά μικρές ποσότητες, περίπου 20 000 τόννοι ετησίως.



Σχ. 4.3γ.

Ενσακισμένο λίπασμα, έτοιμο για φόρτωση σε πλοία. Οι σάκκοι είναι από ανθεκτικό πλαστικό και έτσι το προϊόν μπορεί να αποθηκεύεται, στο ύπαιθρο χωρίς να παθάινει αλλοίωση.

4.4 Παράγωγα του χλωριούχου νατρίου.

Το χλωριούχο νάτριο, δηλαδή το συνηθισμένο αλάτι του φαγητού, δεν χρησιμοποιείται μόνο στη μαγειρική και ως συντρητικό των τροφίμων, αλλά είναι επίσης μια πολύ σημαντική πρώτη ύλη της χημικής βιομηχανίας. Τα κυριότερα προϊόντα του είναι το καυστικό νάτριο, το χλώριο, το ανθρακικό και όξινο ανθρακικό νάτριο (ανθρακική και δισανθρακική σόδα) τα υποχλωριώδη άλατα και το θειικό νάτριο.

Το χλωριούχο νάτριο είναι άφθονο στη φύση. Στις περισσότερες βιομηχανικές χώρες προέρχεται από ορυχεία με τεράστια αποθέματα, που υπολογίζονται σε 1 τρισεκατομμύριο τόννους. Στις θερμές παραθαλάσσιες χώρες, όπως η Ελλάδα, μια φθηνή μέθοδος για την παραλαβή του χλωριούχου νατρίου είναι η έξατμιση του θαλασσινού νερού με την επίδραση της ηλιακής θερμότητας. Το θαλασσινό νερό περιέχει περίπου 3,5% διαλυμένα άλατα, από τα οποία τα $\frac{3}{4}$ περίπου είναι χλωριούχο νάτριο. Η παραλαβή του γίνεται σε μεγάλες, ρηχές εκτάσεις, τις αλυκές, όπου συγκεντρώνεται θαλασσινό νερό και αφήνεται να εξατμισθεί. Παραμένουν στον πυθμένα τα περιεχόμενα διαλυμένα άλατα, από τα οποία αποχωρίζεται το χλωριούχο νάτριο με πλύση, δίήθηση ή επανειλημμένες κρυσταλλώσεις. Υπολογίζεται ότι ανά 1000 m² επιφάνειας αλυκής, παράγονται ετησίως 5 ως 10 τόννοι χλωριούχου νατρίου, ανάλογα με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, την ένταση των ανέμων που βοηθούν την εξάτμιση του νερού και το ύψος των βροχοπτώσεων.

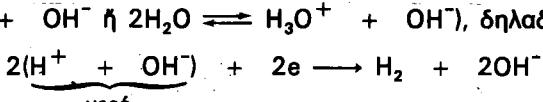
Στην Ελλάδα λειτουργούν 20 αλυκές με συνολική ετήσια παραγωγή 150 000 τόννων χλωριούχου νατρίου. Οι μεγαλύτερες αλυκές βρίσκονται στο Μεσολόγγι, τη Λέσβο και τη Μήλο. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή είναι 120 εκατομμύρια τόννοι κυρίως αρυκτού χλωριούχου νατρίου.

4.4.1 Υδροξείδιο του νατρίου και χλώριο.

Τα $\frac{2}{3}$ περίπου του χλωριούχου νατρίου που χρησιμοποιεί η χημική βιομηχανία καταναλώνονται για την ηλεκτρολυτική παραγωγή **υδροξείδιου του νατρίου** (καυστικό νάτριο ή καυστική σόδα, NaOH) και **χλωρίου**. Η ηλεκτρόλυση γίνεται σε πυκνό υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, με τάση 4 Volt. Στην άνοδο εκλύεται άεριο χλώριο, λόγω αποφορτίσεως των ιόντων χλωρίου,



και στην κάθοδο εκλύεται υδρογόνο και παραμένουν ιόντα υδροξυλίου, λόγω αποφορτίσεως ιόντων υδρογόνου, που προέρχονται από τη διάσταση του νερού ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ή $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$), δηλαδή:



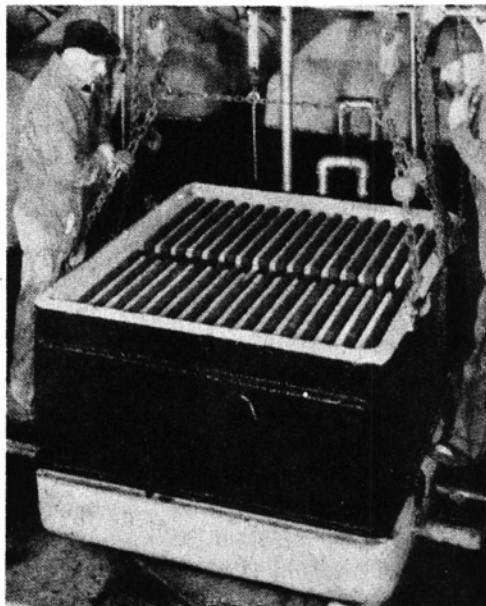
Τα ιόντα υδροξυλίου που παραμένουν στο διάλυμα, μαζί με τα ιόντα νατρίου του χλωριούχου νατρίου, σχηματίζουν διάλυμα υδροξείδιου του νατρίου. Συνολικά δηλαδή η αντίδραση της πλεκτρολύσεως μπορεί να γραφεί:



Κατά την ηλεκτρόλυση δε γίνεται παράλληλη αποφόρτιση ιόντων νατρίου στην κάθοδο, γιατί η αποφόρτιση



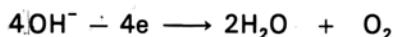
απαιτεί υψηλότερη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου από όσο η αποφόρτιση των ιόντων υδρογόνου.



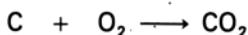
Σχ. 4.4a.

Το κάτω τμήμα της ηλεκτρολυτικής συσκευής διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Διακρίνονται οι 30 κατακόρυφες χαλύβδινες πλάκες, στα διάκενα των οποίων τοποθετούνται οι άνοδοι από πλάκες γραφίτη.

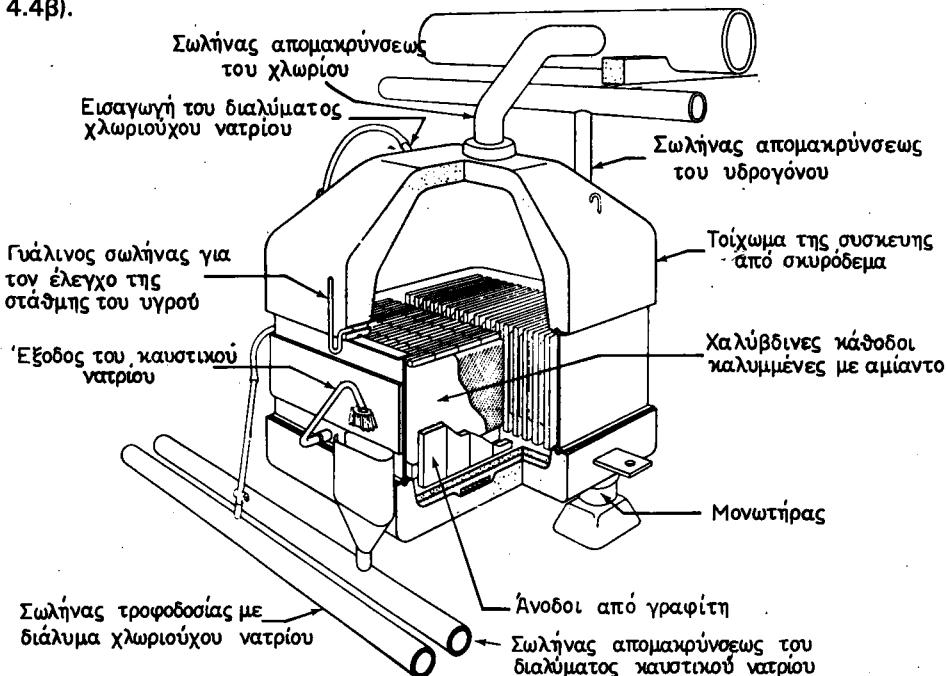
Η ηλεκτρόλυση του διαλύματος χλωριούχου νατρίου διεξάγεται σέ ειδικές συσκευές με ανόδους πλάκες από γραφίτη και καθόδους πλάκες από χάλυβα (σχ. 4.4a). Η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι 90°C και ο συντελεστής αποδόσεως του ρεύματος είναι 96%. Οι άνοδοι και οι κάθοδοι διαχωρίζονται με πορώδες διάφραγμα, που εμποδίζει την ανάμιξη των παραγομένων αερίων υδρογόνου και χλωρίου και το σχηματισμό εκρηκτικού μίγματος. Το διάφραγμα είναι από ίνες αμιάντου και επιτρέπει τη δίοδο των ιόντων νατρίου και χλωρίου του διαλύματος, όχι όμως και των μορίων του παραγόμενου υδρογόνου και χλωρίου. Επίσης τα ογκώδη ιόντα υδροξυλίου εμποδίζονται από το διάφραγμα να κινηθούν προς τις ανόδους, όπου θα μπορούσε να γίνει αποφόρτιση και σχηματισμός οξυγόνου,



με αποτέλεσμα όχι μόνο την πτώση της αποδόσεως αλλά και την καύση του υλικού κατασκευής των ανόδων, δηλαδή του γραφίτη.



Αν αντίθετα η ηλεκτρολυτική συσκευή λειτουργεί κανονικά, με διαφράγματα σε καλή κατάσταση, οι άνοδοι αντέχουν για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από 12 μήνες. Ανθεκτικά επίσης υλικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή της υπόλοιπης συσκευής, ανάλογα με τη διαβρωτικότητα των διαφόρων προϊόντων. Π.χ. το κάλυμμα της συσκευής είναι από οπλισμένο σκυρόδεμα (μπετόν), ο σωλήνας απομακρύνσεως του χλωρίου είναι από κεραμικό υλικό και οι σωλήνες απομακρύνσεως του υδρογόνου και του υδροξειδίου του νατρίου είναι από σίδηρο (σχ. 4.4β).



Σχ. 4.4β.

Η ηλεκτρολυτική συσκευή του σχήματος 4.4α, συμπληρωμένη με το επάνω τμήμα της. Είναι επίσης σχεδιασμένοι οι αγωγοί προσαγωγής του διαλύματος χλωριούχου νατρίου και απομακρύνσεως των προϊόντων της ηλεκτρολύσεως.

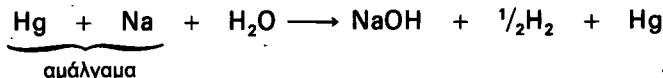
Εφαρμόζεται επίσης συχνά μια άλλη μέθοδος ηλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου, χωρίς διαφράγματα, με ανόδους πάλι από γραφίτη αλλά με ρευστή κάθοδο από υδράργυρο που καλύπτει τον πυθμένα της συσκευής. Η τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 5 Volt, δηλαδή υψηλότερη από την προηγούμενη μέθοδο. Στις ανόδους εκλύεται πάλι χλώριο από την αποφόρτιση των ιόντων χλωρίου του διαλύματος, στην επιφάνεια όμως του υδραργύρου, που αποτελεί την κάθοδο, δεν αποφορτίζονται τώρα ιόντα υδρογόνου αλλά ιόντα νατρίου, που μετατρέπονται σε άτομα μεταλλικού νατρίου,



και ενώνονται αμέσως με τον υδράργυρο σχηματίζοντας ρευστό κράμα (αμάλγαμα) συστάσεως 99,8% Hg, 0,2% Na. Η ενέργεια άλλωστε που εκλύεται κατά τον

σχηματισμό του αμαλγάματος είναι η αιτία που ευνοείται η αποφόρτιση των ιόντων νατρίου και όχι των ιόντων υδρογόνου, σε αντίθεση με την προηγούμενη μέθοδο.

Στη συνέχεια, το αμάλγαμα μεταφέρεται σε γειτονικά δοχείο, όπου, με την επίδραση νερού, το περιεχόμενο νάτριο σχηματίζει καυστικό νάτριο και ελευθερώνει υδρογόνο, ενώ ο υδράργυρος αναγεννάται και επιστρέφει στην ηλεκτρολυτική συσκευή:



Η θερμοκρασία διέξαγωγής της ηλεκτρολύσεως είναι 70°C και ο συντελεστής αποδόσεως του ρεύματος είναι συνήθως 94%. Η μέθοδος αυτή δίνει καθαρότερο και πικνότερο υδροξείδιο του νατρίου, το κόστος όμως της παραγωγής είναι κάπως υψηλότερο από τη μέθοδο με το διάφραγμα, όπως φαίνεται από τη σύγκριση του πίνακα 4.4.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4.1

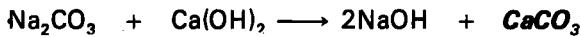
**Σύγκριση του κόστους ηλεκτρολύσεως διαλύματος 1000 kg NaCl,
για την παραγωγή 530 kg NaOH και 470 kg Cl₂**

Παράγοντες του κόστους παραγωγής	Συσκευές με διάφραγμα	Συσκευές με υδράργυρο
Ηλεκτρική ενέργεια	1 400 δρχ	1 600 δρχ
Ατμός θερμάνσεως	460 δρχ	140 δρχ
Εργατικά	400 δρχ	520 δρχ
Διάφορα βοηθητικά υλικά	120 δρχ	30 δρχ
Επισκευές και συντήρηση των συσκευών	360 δρχ	400 δρχ
Αμοιβή στους εφευρέτες για την άδεια χρησιμοποιήσεως της μεθόδου	20 δρχ	90 δρχ
Διάφορα γενικά έξοδα	400 δρχ	400 δρχ
Απόσβεση του κεφαλαίου κατασκευής της εγκαταστάσεως	1 100 δρχ	1 220 δρχ
Συνολικό κόστος	4 260 δρχ	4 400 δρχ

Μέχρι πριν από 5-10 χρόνια εφαρμοζόταν επίσης σε μεγάλη κλίμακα και μια εντελώς διαφορετική μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής του υδροξειδίου του νατρίου με πρώτες ύλες την ανθρακική σόδα (Na_2CO_3) και τον ασβέστη (CaO). Με τον ασβέστη σχηματίζόταν αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου,



που σε θερμοκρασία 100°C αντιδρούσε με διάλυμα ανθρακικού νατρίου σε σιδερένια δοχεία με ισχυρούς αναδευτήρες:



Το διάλυμα τού σχηματιζόμενου υδροξειδίου του νάτριου αποχωρίζόταν από το αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο με διίθηση σε φιλτροπρέσσες.

Η παραπάνω όμως μέθοδος τείνει να εγκαταλείφθει εντελώς. Η βαθμιαία αύξηση της ζητήσεως του χλωρίου τα τελευταία 30 χρόνια ως αποστειρωτικό για το νερό, ως λευκαντικό στην υφαντουργία και τη χαρτοποίια ή για την παραγωγή άλ-

λων χημικών προϊόντων (πλαστικά, εντομοκτόνα, διαλύτες, συνθετικό καουτσούκ κλπ) είχε ως αποτέλεσμα τη μεγάλη ανάπτυξη της ηλεκτρολυτικής παρασκευής του. Παράλληλα όμως με το χλώριο παράγεται, όπως είδαμε παραπάνω, και υδροξείδιο του νατρίου. Οι ποσότητες μάλιστα του υδροξειδίου του νατρίου, που παράγονται με τον τρόπο αυτό, καλύπτουν πλήρως τη ζήτησή του (ως τη σημαντικότερη βάση της χημικής βιομηχανίας) και έτσι έπεσε πρακτικά σε αχρηστία η μέθοδος παραγωγής από ανθρακική σόδα και ασβέστη.

Στην Ελλάδα υπάρχουν δύο βιομηχανίες ηλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου με ετήσια παραγωγή 30 000 τόννων υδροξειδίου του νατρίου και 27 000 τόννων χλωρίου. Οι ποσότητες αυτές καταναλώνονται για την παραγωγή άλλων χημικών προϊόντων.

Εκτός από την ηλεκτρόλυση διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου εφαρμόζεται επίσης η ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου νατρίου με προϊόντα μεταλλικό νάτριο και αέριο χλώριο. Τη μέθοδο την συναντήσαμε ήδη στο Κεφάλαιο 1 (παράγρ. 1.2.6), ως παράδειγμα ηλεκτρολυτικής αντιδράσεως (σχ. 1.2δ).

4.4.2 Όξινο και ουδέτερο ανθρακικό νάτριο.

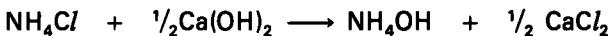
Το χλωριούχο νάτριο είναι επίσης η πρώτη ύλη, μαζί με τον ασβεστόλιθο, για τη βιομηχανική παραγωγή του **όξινου ανθρακικού νατρίου** (δισανθρακικού νατρίου) και στη συνέχεια του **ανθρακικού νατρίου** (ανθρακική σόδα). Η γενικά εφαρμαζόμενη μέθοδος Σολβέϋ (Solvay) διεξάγεται σε διαδοχικά στάδια, το πρώτο από τα οποία είναι ο σχηματισμός όξινου ανθρακικού αμμωνίου με επίδραση αέριου διοξειδίου του άνθρακα σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας:



Η αντίδραση γίνεται σε θερμοκρασία 64°C σε πύργο με επάλληλα δάπεδα, όπου τα δύο αντιδρώντα σώματα κινούνται κατ' αντίρροή (σχ. 2.2στ). Το σχηματιζόμενο όξινο ανθρακικό αμμώνιο αντιδρά με άλμη (πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου) και δίνει δυσδιάλυτο όξινο ανθρακικό νάτριο που αποχωρίζεται με φυγοκέντρηση:

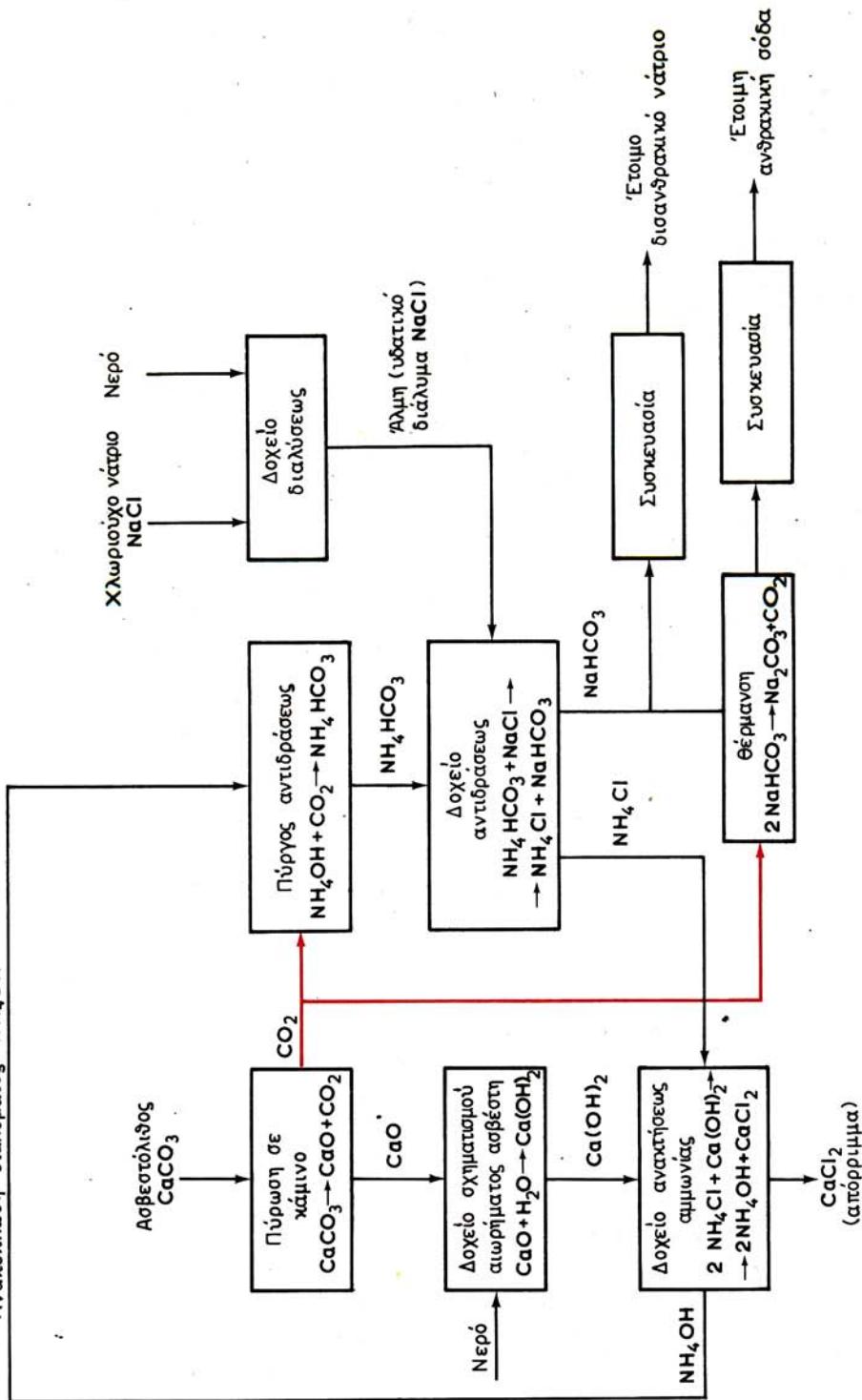


Στο διάλυμα παραμένει το χλωριούχο αμμώνιο που μεταφέρεται σε άλλο δοχείο αντιδράσεως, αναμιγνύεται με περίσσεια αιώρηματος υδροξειδίου του ασβεστίου και ξαναδίνει διάλυμα αμμωνίας,



στην ποσότητα ακριβώς που είχε καταναλωθεί για την παρασκευή του όξινου ανθρακικού αμμωνίου. Το διάλυμα της αμμωνίας ανακυκλώνεται στον πύργο αντιδράσεως και έτσι δεν απαιτείται κατανάλωση νέας ποσότητας αμμωνίας για τη συνέχιση της διεργασίας, εκτός από την αναπλήρωση των μικρών αναποφεύκτων απωλειών της εγκαταστάσεως. Εξάλλου, ο ασβέστης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του υδροξειδίου του ασβεστίου της παραπάνω αντιδράσεως προέρχεται από τη θερμική διάσπαση ασβεστολίθου σε φρεατώδη κάμινο (σχ. 2.2ιβ) με παράπορο το διοξείδιο του άνθρακα που καταναλώνεται στην αντίδραση παρα-

Ανασύκλωση διαλύματος NH_4OH



Σχηματικό διάγραμμα μιας από τις παραλλαγές της μεθόδου Solvay για την παραγωγή ανθρακικής σόδας.

σκευής του όξινου ανθρακικού αμμωνίου (σχ. 4.4γ). Δηλαδή για την όλη διεργασία δεν απαιτούνται άλλες ύλες εκτός από τον ασβεστόλιθο και το χλωριούχο νάτριο.

Το όξινο ανθρακικό νάτριο που αποχωρίζεται στην κυρίως αντίδραση της διεργασίας είτε χρησιμοποιείται στη φαρμακευτική, την αρτοποιία και την ζαχαροπλαστική είτε, κατά το μέγιστο μέρος, θερμαίνεται σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία και μετατρέπεται σε ουδέτερο ανθρακικό νάτριο και διοξείδιο του άνθρακα,



που ανακυκλώνεται στον πύργο αντιδράσεως. Το ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες στην παραγωγή του γυαλιού, στη σαπωνοποίia, στη βαφική των υφασμάτων, στην αποσκλήρυνση του νερού κλπ.

Ένα ακόμα άλας νατρίου που παράγεται από το χλωριούχο νάτριο είναι το **Θειικό νάτριο**. Σχηματίζεται ως παραπροϊόν κατά την παραγωγή υδροχλωρίου από την επίδραση θειικού οξέος σε χλωριούχο νάτριο,



και τον τρόπο παρασκευής του τον συναντήσαμε ήδη στην παράγραφο 2.2, ως παράδειγμα προβληματικού θερμικού αντιδραστήρα (σχ. 2.2i). Το θειικό νάτριο χρησιμοποιείται κυρίως στη χαρτοποίia και ως πρόσθετο στις απορρυπαντικές σκόνες για την αραίωση των δραστικών συστατικών τους. Τα συνηθισμένα απορρυπαντικά του εμπορίου περιέχουν από 40% μέχρι 80% Na_2SO_4 .

4.5 Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

1. Να αναφέρετε ένα πλεονέκτημα της μεθόδου της επαφής, για την παραγωγή θειικού οξέος, σε σύγκριση με τη μέθοδο των μολυβδίνων θαλάμων.
2. Μετατρέψτε το κατασκευαστικό διάγραμμα του σχήματος 4.1ε σε διάγραμμα ροής υλικών για την παραγωγή θειικού οξέος.
3. Υποθέτοντας ότι η παροχή (m^3/h) του οξυγόνου του αέρα στην εξώθερμη φάση είναι ίση με την παροχή υδρατμού στην ενδόθερμη φάση της παραγωγής του υδραερίου, και ότι δεν συμβαίνουν θερμικές απώλειες (π.χ. για τη θέρμανση των αερίων και του αζώτου του αέρα), να υπολογίστε την απαιτούμενη χρονική διάρκεια της εξώθερμης φάσεως, ώστε η ενδόθερμη φάση να διαρκεί 5 min.*
4. Γράψτε τις χημικές αντιδράσεις της διαδοχικής οξειδώσεως της αμμωνίας και της απορροφήσεως του προϊόντος στο νερό για την παραγωγή νιτρικού οξέος.
5. Γιατί δεν χρειάζεται συνήθως να γίνεται βιομηχανική παραγωγή καλιούχων λιπασμάτων;
6. Με ποια χαρακτηριστικά θα συμβολίζεται, ως μικτό λίπασμα, το νιτρικό κάλιο (KNO_3) καθαρότητας 99%; *
7. Γιατί τοποθετούνται διαφράγματα στις ηλεκτρολυτικές συσκευές των διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου;
8. Γιατί τείνει να εγκαταλειφθεί η μέθοδος παραγωγής του καυστικού νατρίου με πρώτες ύλες τη σόδα και τον ασβέστη;
9. Γράψτε τις χημικές αντιδράσεις παραγωγής της σόδας, με πρώτες ύλες τον ασβεστόλιθο και το κοινό αλάτι.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

5.1 Ασβεστοποιία.

Στην κατασκευή των κτιρίων, των γεφυρών, των δρόμων, των φραγμάτων και γενικότερα στην οικοδομική και στα τεχνικά έργα, χρησιμοποιείται ένα πλήθος από φυσικά υλικά, όπως η πέτρα, το μάρμαρο, η άμμος, το ξύλο ή από τεχνητά προϊόντα, όπως μέταλλα, χρώματα, πλαστικά, άσφαλτος. Από αυτά όμως ως κυρίως βιομηχανικά δομικά υλικά χαρακτηρίζονται τα μη μεταλλικά ανόργανα προϊόντα που προέρχονται σχεδόν αποκλειστικά από ορυκτές πρώτες ύλες, δηλαδή ο ασβέστης, ο γύψος, το τσιμέντο, το γυαλί, τα τούβλα, τα κεραμικά. Τα προϊόντα αυτά αποτελούνται κυρίως από ενώσεις του ασβεστίου και του πυριτίου.

Ένα από τα σημαντικότερα δομικά υλικά, με πολλές επίσης άλλες χρήσεις ιδίως στη χημική βιομηχανία, είναι ο **ασβέστης** (οξείδιο του ασβεστίου). Παράγεται με θερμική διάσπαση τεμαχίων ασβεστολίθου σε φρεατώδεις καμίνους σε θερμοκρασία 1000°C ,



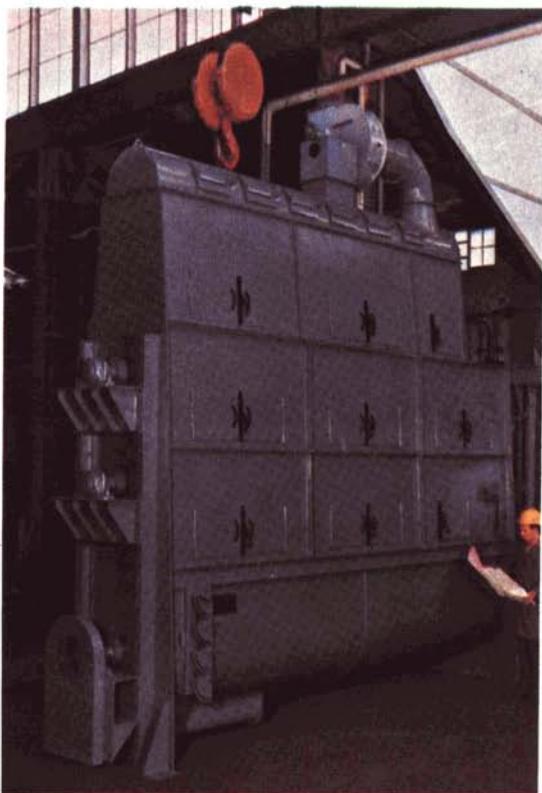
που η λειτουργία τους έχει περιγραφεί στην παράγραφο 2.2 (σχ. 2.2ιβ). Η πύρωση μπορεί να γίνει επίσης σε περιστροφικές καμίνους ή σε καμίνους ρευστοστερεής κλίνης. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να προηγηθεί άλεση του ασβεστολίθου, για να εξασφαλισθεί η καλή ανάμιξή του με το καύσιμο, που συνήθως είναι πετρέλαιο ή κάρβουνο. Η αναλογία βάρους ασβεστολίθου προς καύσιμο είναι περίπου 9:1.

Στα εξερχόμενα αέρια από τις καμίνους παραγωγής του ασβέστη (ασβεστοκάμνιο) περιέχεται μεγάλο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα (30-35%) που συλλέγεται σε πύργους απορροφήσεως, όπως του σχήματος 4.2β, και χρησιμοποιείται στην παραγωγή αεριούχων αναψυκτικών ποτών, στην πλήρωση πυροσβεστήρων κλπ. Χρησιμοποιείται επίσης ως πρώτη ύλη στην παραγωγή άλλων χημικών προϊόντων, όπως π.χ. του ανθρακικού νατρίου που έιδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Η αντίδραση του οξειδίου του ασβεστίου με το νερό είναι εξώθερμη,



και προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του μίγματος που αναβράζει. Γιαυτό η προσθήκη νερού στο υδροξείδιο του ασβεστίου ονομάζεται **σβήσιμο** του ασβέστη και ο πολτός του σχηματιζόμενου υδροξειδίου του ασβεστίου (ή υδρασβέστου) ονομάζεται **σβησμένος ασβέστης** (σχ. 5.1α). Για διάκριση, το άνυδρο οξείδιο του ασβεστίου, εκτός από ασβέστης καλείται επίσης ειδικότερα δισβηστος ή ψημένος ασβέστης. Η υδράσβεστος είτε χρησιμοποιείται αμέσως ύστερα από την παρασκευή της είτε ξηραίνεται, αλέθεται και συσκευάζεται σε σάκκους (σχ. 5.1β).



Σχ. 5.1α.

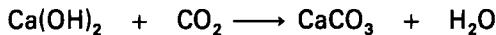
Τριόροφη συσκευή για το σβήσιμο του ασβέστη και την παραγωγή 10 t/h υδρασβέστου. Το νερό εισάγεται με καταιονισμό στο επάνω μέρος και συγχρόνως κατακρατεί τη σκόνη του ασβέστη που παρασύρεται από τον αέρα. Η τροφοδοσία του ασβέστη γίνεται στο μεσαίο όροφο, στην πίσω πλευρά της συσκευής, και αναμιγνύεται με το νερό καθώς κατέρχεται προς τα κάτω. Στην αριστερή πλευρά διακρίνονται τα έδρανα των αξόνων των τριών οριζοντίων αναμικτήρων της συσκευής. Η εξαγωγή της υδρασβέστου, γίνεται από τη σκάφη στο κάτω εμπρός μέρος. Η θερμοκρασία της διεργασίας είναι 80-90°C.



Σχ. 5.1β.

Γενική άποψη μιας μεγάλης σύγχρονης εγκαταστάσεως ασβεστοποιίας. Αριστερά είναι τα σιλό αποθηκεύσεως του ασβεστολίθου και οι φρεατώδεις ασβεστοκάμινοι. Δεξιά είναι το τμήμα παραγωγής, συσκευασίας σε σάκκους και αποθηκεύσεως της υδρασβέστου.

Η κυριότερη χρήση του ασβέστη στην οικοδομική είναι η παρασκευή **κονιάματων**, δηλαδή συνδετικών μιγμάτων που συγκολλούν μεταξύ τους και συγκρατούν τα δομικά στοιχεία, όπως οι πέτρες και τα τούβλα. Για την παρασκευή του κοινού κονιάματος (λάσπη, ασβεστοκονίαμα) η υδράσβεστος αναμιγνύεται με άμμο σε αναλογία βάρους περίπου 1:5 και προστίθεται νερό μέχρι να σχηματισθεί ένας παχύς πολτός. Με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα στο υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζεται στερεό ανθρακικό ασβέστιο,



ενώ συγχρόνως το νερό εξατμίζεται και έτσι το κονίαμα μετατρέπεται σε μια σκληρή, ανθεκτική μάζα. Η άμμος του κονιάματος είναι **αδρανές** συστατικό, δεν μετέχει δηλαδή ενεργά στη χημική διεργασία της σκληρύνσεως. Η προσθήκη της άμμου γίνεται για να διευκολύνεται η εισχώρηση του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα στο εσωτερικό της μάζας του κονιάματος, ώστε να αντιδράσει με όλη την ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου και όχι με το εσωτερικό μόνο στρώμα. Με τη στερεοποίηση του κονιάματος οι κόκκοι της άμμου ενσωματώνονται στο σχηματιζόμενο ανθρακικό ασβέστιο και δίνουν ένα συμπαγές στερεό.

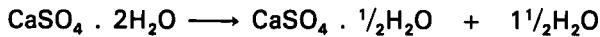
Τα κονιάματα, όπως το παραπάνω, που σκληραίνουν με την επίδραση του αέρα, ονομάζονται **αερικά κονιάματα**. Π.χ. το μαρμαροκονίαμα σχηματίζεται αν στη θέση της άμμου του κοινού κονιάματος προστεθεί ίση περίπου ποσότητα μαρμαρόσκονης.

Άλλη χρήση της υδρασβέστου στην οικοδομική είναι σε επιχρίσματα τοίχων (ασβέστωμα). Αποτελεί μάλιστα το φθηνότερο μέσο επιχρίσεως. Στη χημική βιομηχανία ο ασβέστης και η υδράσβεστος χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στην παρασκευή του γυαλιού και της σόδας, στην κατεργασία της ζάχαρης και του χαρτιού, στην αποσκλήρυνση του νερού και γενικά ως φθηνή βάση στις χημικές διεργασίες.

5.2 Παραγωγή γύψου.

Εκτός από τα αερικά κονιάματα, που αναφέρθηκαν παραπάνω, υπάρχει μια άλλη ζημαντική κατηγορία κονιάματων, τα **υδραυλικά κονιάματα**, με την ιδιότητα να σκληραίνουν όταν βρίσκονται σε επαφή με το νερό. Το μίγμα του **πλαστικού γύψου** με το νερό αποτελεί κονίαμα που μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκει και στη μία και στην άλλη κατηγορία, αφού σκληραίνει στον αέρα, αλλά η σκλήρυνση οφείλεται στην επίδραση του νερού. Συνήθως, πάντως, κατατάσσεται στα αερικά κονιάματα.

Ο πλαστικός γύψος είναι ένυδρο θειικό ασβέστιο με αναλογία συστατικών $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Λόγω της στοιχειομετρικής αντιστοιχίας μισού μορίου νερού στο χημικό του τύπο, ο πλαστικός γύψος ονομάζεται επίσης **ημιυδρίτης**. Παρασκευάζεται με μερική αφυδάτωση λεπτής σκόνης ένυδρου φυσικού ορυκτού γύψου (διυδρίτης),



σε δοχεία αντιδράσεως (βραστήρες), όπως περίπου οι φρεατώδεις κάμινοι, που λειτουργούν όμως σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου $130^\circ - 170^\circ\text{C}$). Η θερμοκρασία της διεργασίας δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 200°C , γιατί τότε προκαλείται πλήρης αφυδάτωση του γύψου και ο γύψος δεν έχει πια την ιδιότητα να

σκληραίνει με νερό (νεκρός γύψος ή ανυδρίτης, CaSO_4). Επομένως είναι ακατάλληλος για την παρασκευή κονιάματος.

Οι βραστήρες του γύψου είναι κυλινδρικά δοχεία ύψους συνήθως 3 ως 9,5 m και διαμέτρου 1,4 ως 4 m. Η ημερήσια παραγωγή τους φθάνει μέχρι 100 τόννους πλαστικού γύψου (πίνακας 5.2.1). Οι τιμές του πίνακα θα χρειαστούν για τη λύση μιας ασκήσεως στο τέλος του κεφαλαίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2.1

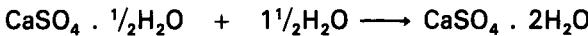
Η ημερήσια παραγωγή πλαστικού γύψου σε διάφορα μεγέθη βιομηχανικών βραστήρων, με προξηρανση της πρώτης ύλης

Εξωτερική διάμετρος του βραστήρα	Συνολικό ύψος του βραστήρα	Ημερήσια παραγωγή
1,40 m	3,00 m	10 t
1,50 m	3,35 m	12,5 t
1,70 m	3,75 m	16 t
1,90 m	4,25 m	20 t
2,15 m	4,75 m	25 t
2,35 m	5,30 m	32 t
2,80 m	6,70 m	50 t
4,00 m	9,50 m	100 t

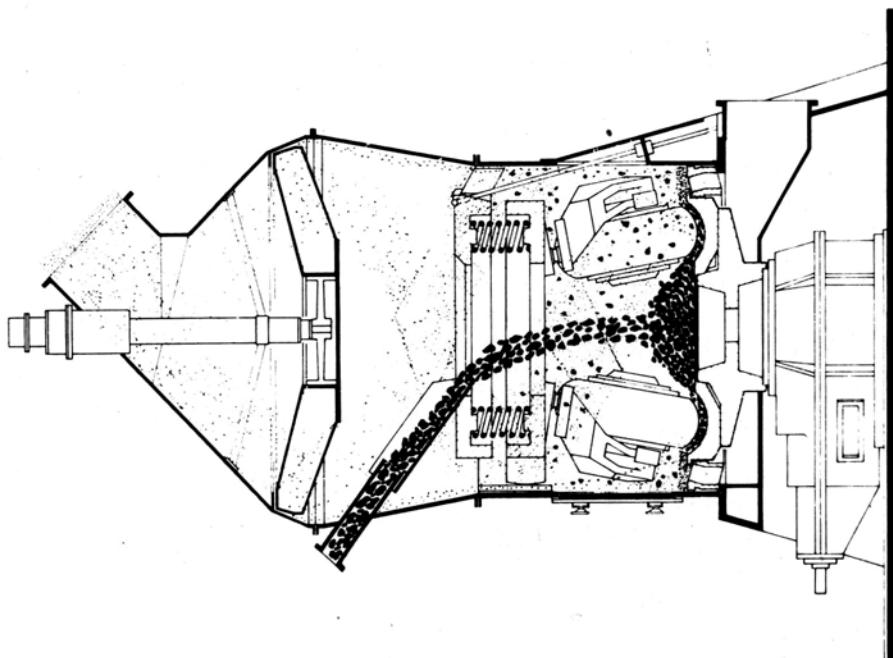
Η αντίδραση της μερικής αφυδατώσεως στο βραστήρα διαρκεί 3-4 ώρες αν το ορυκτό είναι στη φυσική του κατάσταση ή $2\frac{1}{2}$ ώρες αν έχει προηγούμενως προξηρανθεί. Για την αύξηση, επομένως, της ωριαίας αποδόσεως των βραστήρων, ο ορυκτός γύψος αλέθεται και συγχρόνως ξηραίνεται σε ειδικούς μύλους, ώστε να απαλλαγεί από τη φυσική υγρασία του (σχ. 5.2a).

Υστέρα από τη μερική αφυδάτωση και την εξαγωγή του από τον βραστήρα, ο πλαστικός γύψος είτε αναμιγνύεται με ίση σχεδόν ποσότητα νερού σε αναμικτήρες όπως του σχήματος 5.1a, για την παρασκευή του κονιάματος, είτε αποθηκεύεται σε σιλό και συσκευάζεται σε σάκκους ή δοχεία στη μορφή του ημιυδρίτη (σχ. 5.2β). Εκτός από τους κυλινδρικούς βραστήρες, για την αφυδάτωση του ορυκτού γύψου χρησιμοποιούνται επίσης περιστροφικά ξηραντήρια (όμοια με τις περιστροφικές καμίνους) ή αυτόκλειστα με αναδευτήρες.

Ο πλαστικός γύψος σχηματίζει με νερό έναν πολτό που γρήγορα στερεοποιείται και σκληραίνει (σε μισή ώρα περίπου), καθώς δημιουργείται πάλι η κρυσταλλική ένυδρη μορφή του γύψου με τα δύο μόρια νερού:

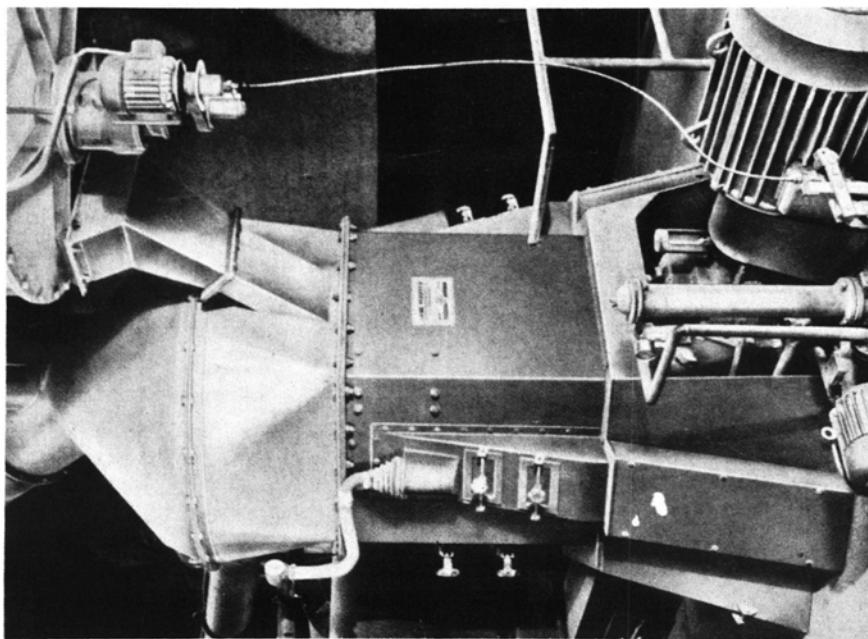


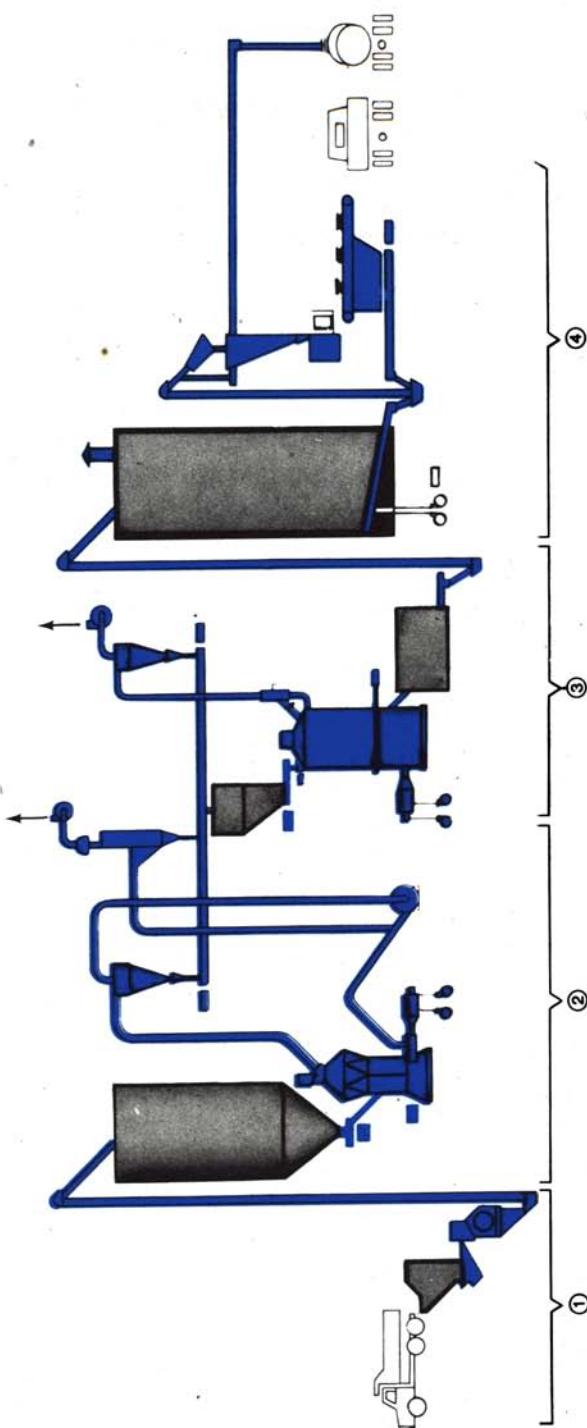
Σ' αυτήν ακριβώς την ιδιότητα οφείλεται η χρησιμοποίηση του κονιάματος του πλαστικού γύψου σε διάφορες εφαρμογές, όπως η κατασκευή γυψοσανίδων για τη συναρμολόγηση τοίχων και οροφών σε προκατασκευασμένες οικοδομές, η κατασκευή διακοσμητικών οικοδομικών στοιχείων, καθώς και στην οδοντιατρική και την ορθοπεδική για την σταθεροποίηση των επιδέσμων και την ακινητοποίηση μελών που έχουν υποστεί κατάγματα. Στην Ελλάδα υπάρχουν πολλές βιομηχανίες που επεξεργάζονται ορυκτό γύψο από κοιτάσματα στην Κρήτη, στα Επιπάνησα και αλλού. Η συνολική ετήσια παραγωγή τους είναι περίπου 80 000 τόννοι πλαστικού γύψου.



Σχ. 5.2α.

Φωτογραφία και τομή ενός μύλου με κατακόρυφες μυλόπτερες γιά δίλεση και ξήρανση λατομικών ορυκτών όπως ο γύψος και ο ασβεστόλιθος. Οι μυλόπτερες μένουν σε σταθερές θέσεις ενώ περιστρέφεται το δάπεδο του μύλου. Τα Θερμά αέρια εισάγονται περιφεριακά στο δάπεδο του μύλου και εκτός από την ξήρανση του υλικού εκτελούν επίσης τη μεταφορά του προς τα έξω, μέσω του μεγάλου σωλήνα στην κορυφή του μύλου. Η μεταφορά αυτή διευκολύνεται από το ρεύμα που δημιουργεί ο περιστρεφόμενος πτερυγιοφόρος δίζονας στο επάνω μέρος του μύλου.





Σχ. 5.2β.

Κατασκευαστικό διάγραμμα μιας εγκαταστάσεως παραγωγής πλαστικού γύψου.

- 1) Παραλαβή και πρόδρομη στοιχείωση του ορυκτού γύψου.
 - 2) Αποθήκευση σε σιλό, αλεση και προξήρανση του γύψου.
 - 3) Αφυδάτωση.
 - 4) Αποθήκευση.
- Σε διάφορα σημεία της εγκαταστάσεως είναι τοποθετημένοι κυκλώνες για τη συγκράτηση της λεπτής σκόνης του υλικού.

5.3 Παραγωγή τσιμέντου.

Το κυριότερο συστατικό των υδραυλικών κονιαμάτων και συγχρόνως το σημαντικότερο βιομηχανικό δομικό υλικό είναι το **τσιμέντο**. Η συνηθισμένη ποιότητα τσιμέντου είναι το τσιμέντο τύπου πόρτλαντ, επειδή δίνει προϊόντα των οποίων η όψη μοιάζει με τα πετρώματα που εξορύσσονται στα λατομεία του νησιού Πόρτλαντ στην Αγγλία.

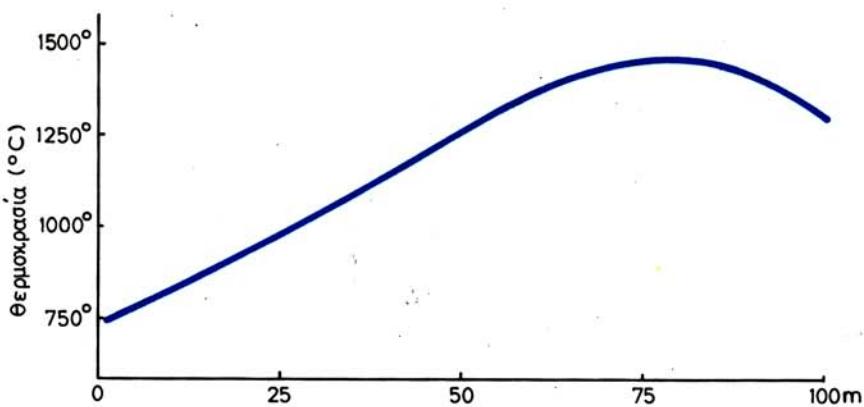
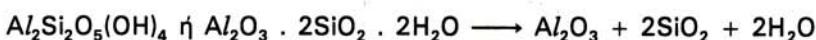
5.3.1 Η φαρίνα και το κλίνκερ.

Το τσιμέντο πόρτλαντ παρασκευάζεται με πύρωση μίγματος 75% ασβεστολίθου (ανθρακικό ασβέστιο) και 25% αργίλου (ένυδρο πυριτικά αργίλιο) ή κοινού χαλικοχώματος, σε περιστροφική κάμινο και θερμοκρασία 1450-1550°C. Οι κάμινοι είναι μεγάλου μήκους (συνήθως περίπου 100 m) και για να τις διασχίσει το υλικό της τροφοδοσίας απαιτείται χρονικό διάστημα 2 ως 4 ωρών. Η θέρμανση γίνεται με εκτόξευση πετρελαίου ή σκόνης κάρβουνου στο στόμιο εξαγωγής της καμίνου (σχ. 2.2ιδ).

Η θερμοκρασία στο εσωτερικό της καμίνου αυξάνει από το στόμιο τροφοδοσίας των πρώτων υλών προς το στόμιο εξαγωγής (σχ. 5.3α). Αρχικά και μέχρι τους 1000°C περίπου γίνεται θερμική διάσπαση των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα, ο ασβεστόλιθος διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα,



και η άργιλος σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου:



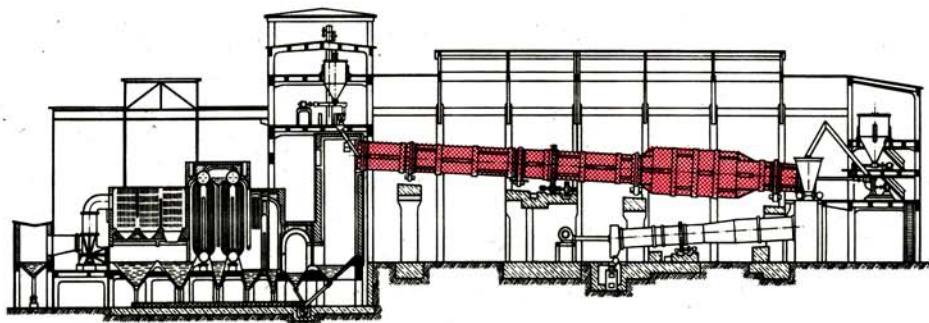
Σχ. 5.3α.

Η μεταβολή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό μιας περιστροφικής καμίνου παραγωγής τσιμέντου μήκους 100 m.

Στη συνέχεια, κατά τη διαδρομή του υλικού προς τη θερμότερη ζώνη της καμίνου, τα στερεά οξείδια αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν τα πυριτικά και αργιλικά άλατα του ασβεστίου, που αποτελούν τα συστατικά του τσιμέντου. Π.χ. το πυριτικό τριασβέστιο (Ca_3SiO_5 ή $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), το πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4 ή

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), το αργιλικό τριασβέστιο ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_8$ ή $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) κλπ. Άναλογα με τη σύνθεση του μίγματος τροφοδοσίας και τη σύσταση των πρώτων υλών, η περιεκτικότητα του προϊόντος της καμίνου σε διάφορα οξείδια είναι 62-66% CaO , 20-24% SiO_2 , 4-8% Al_2O_3 και μικρές προσμίξεις από τις ακαθαρσίες των πρώτων υλών, όπως 2-3% Fe_2O_3 , 1-2% MgO κλπ.

Για να διευκολυνθεί η επαφή και η χημική αντίδραση μεταξύ των στερεών οξειδίων στην κάμινο, απαιτείται να έχει προηγηθεί θραύση και άλεση των πρώτων υλών, ώστε να μετατραπούν σε πολύ λεπτή σκόνη, τη **φαρίνα**, με κόκκους διαμέτρου μικρότερης από 0,001 mm περίπου. Το προϊόν της πυρώσεως, που εξέρχεται θερμό από το στόμιο εξαγωγής της καμίνου, σχηματίζει μίκρους σκληρούς βώλους, διαμέτρου 3 ως 8 mm. Τό υλικό αυτό ονόμαζεται όστρακο ή **κλίνκερ**. Στο σχήμα 5.3β περιλαμβάνεται το κεντρικό μέρος ενός εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου, που αποτελείται από την περιστροφική κάμινο και τα τμήματα τροφοδοσίας της, καθαρισμού των καυσαερίων και ψύξεως του κλίνκερ.

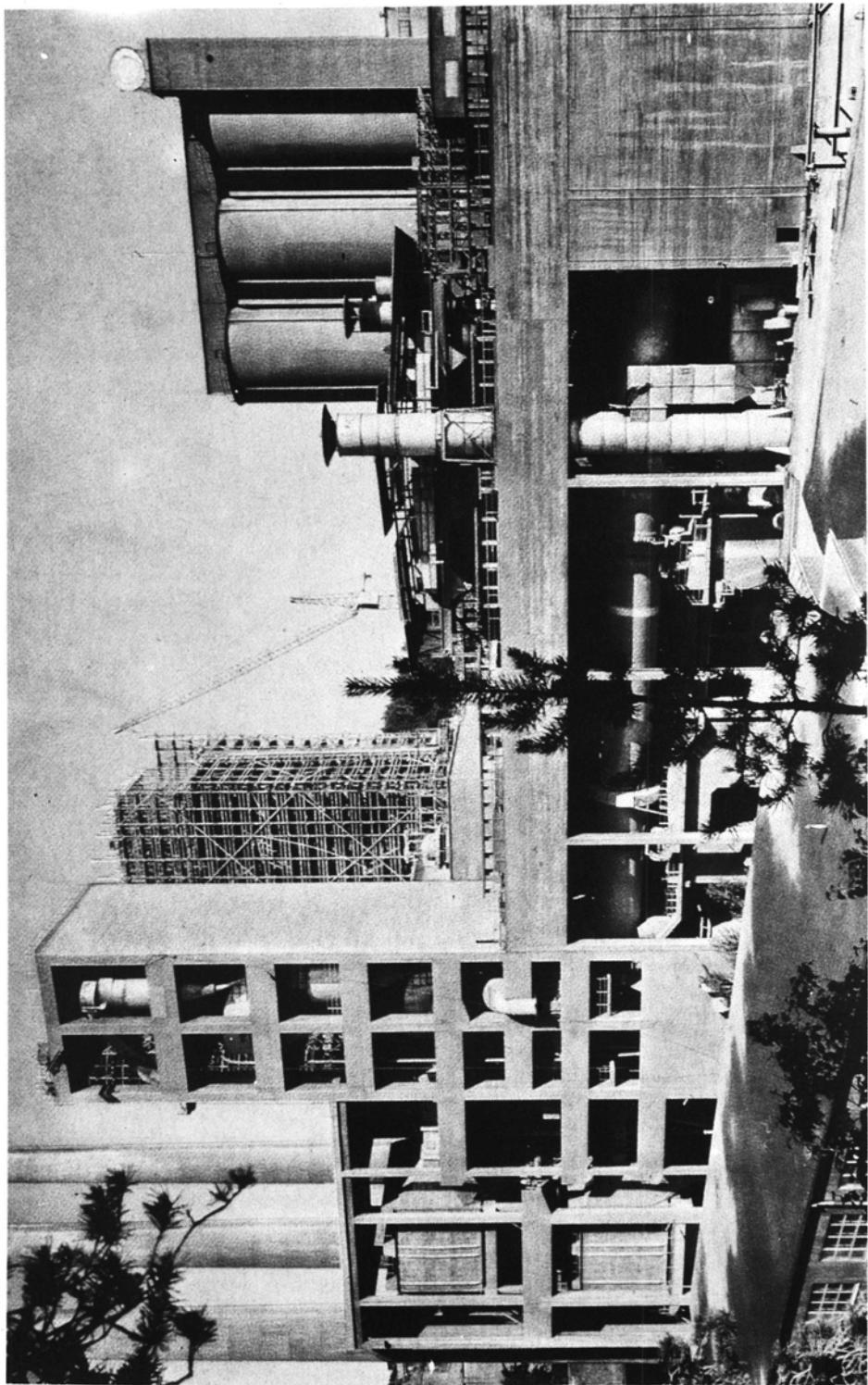


Σχ. 5.3β.

Το κεντρικό μέρος ενός εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου. Τα θερμά αέρια, ύστερα από την έξοδό τους από την περιστροφική κάμινο διέρχονται από έναν ατμολέβητα και η θερμότητά τους χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού. Στη συνέχεια, πριν οδηγηθούν στην καπνοδόχο, πλένονται με νερό για τη συγκράτηση της σκόνης και την αποφυγή ρυπάνσεως του περιβάλλοντος. Το κλίνκερ ψύχεται στον περιστροφικό ψυκτήρα, κάτω από την κάμινο, και μεταφέρεται για άλεση.

Στη συνέχεια, το κλίνκερ αλέθεται σε σφαιρόμυλους σε λεπτή σκόνη, αναμιγνύεται με διάφορα πρόσθετα (π.χ. περίπου 3% γύψο και 10% θηραική γη) και το τελικό γκριζοπράσινο προϊόν, το τσιμέντο, αποθηκεύεται σε μεγάλα σιλό (σχ. 5.3γ). Κατόπιν συσκευάζεται σε σάκκους των 50 kg ή αποστέλλεται στα εργοτάξια, στους τόπους ανεγέρσεως των οικοδομών ή κατασκευής των τεχνικών έργων, σε χαλύβδινα σιλό, περιεκτικότητας 20 ως 75 τόννων, που μεταφέρονται με φορτηγά και γερανοφόρα αυτοκίνητα.

Η παραγωγή της φαρίνας, του κλίνκερ και του τσιμέντου έχει περιγραφεί με λεπτομέρειες στην παράγραφο 1.1, ως παράδειγμα διεξαγωγής φυσικών και χημικών διεργασιών (σχ. 1.1β και 1.1γ). Μια από τις σημαντικότερες φυσικές διεργασίες στα εργοστάσια τσιμέντου είναι η άλεση. Συγκεκριμένα, είδαμε ότι άλεση εφαρμόζεται σε δύο στάδια της παραγωγής: στη μετατροπή των πρώτων υλών σε φαρίνα και στη μετατροπή του κλίνκερ σε σκόνη τσιμέντου. Χαρακτηριστικό της σημασίας της αλέσεως είναι οτι οι σφαιρόμυλοι της φαρίνας και του τσιμέντου απορροφούν



Σχ. 5.3γ.

Γενική άποψη εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου.

Στο υψηλό πολυύραφο κτίριο, αριστερά από την περιστροφική κάμινο, είναι τα μηχανήματα Θραύσεως, αλέσεως και αναμίξεως των πρώτων υλών και σχηματισμού της φαρίνας. Η συγκρότηση της σκόνης γίνεται στα δύο ηλεκτρόφιλα, που διακρίνονται αριστερά, στο χωματόλ κτίριο, μπροστά από τις καπνοδόχες. Δεξιά στο βάθος είναι τρία μεγάλα κυλινδρικά σιλό για την αποθήκευση του έτοιμου προϊόντος.

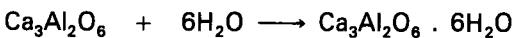
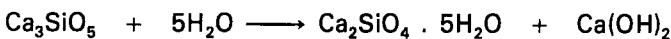
πάνω από το 65% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται στα εργοστάσια τσιμέντου. Η μεγαλύτερη πάντως δαπάνη στη διαμόρφωση του κόστους παραγωγής του τσιμέντου προέρχεται από την κατανάλωση του πετρελαίου θερμάνσεως των περιστροφικών καμίνων (πίνακας 5.3.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3.1

Παράδειγμα διαμορφώσεως του κόστους παραγωγής του τσιμέντου

Παράγοντες κόστους	Συμμετοχή %
Καύσιμα (πετρέλαιο)	30
Απόσβεση του κεφαλαίου	17
Πρώτες ύλες	16
Ηλεκτρική ενέργεια	15
Βοηθητικά υλικά και συντήρηση	10
Εργαστικά	7
Γενικά έξοδα	5

Όπως και στην περίπτωση του πλαστικού γύψου, η στερεοποίηση και η σκλήρυνση του τσιμέντου με την προσθήκη νερού οφείλεται στη μετατροπή των περιεχομένων ενώσεων σε ένυδρα κρυσταλλικά άλατα, όπως π.χ.:



Το χρώμα του τσιμέντου, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι γκριζοπράσινο, προέρχεται από προσμίξεις οξειδίων του σιδήρου, παρασκευάζεται από καθαρότερες πρώτες ύλες, καθώς και με ανάμιξη διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2).

5.3.2 Τα προϊόντα του τσιμέντου.

Το υδραυλικό κονίαμα που παρασκευάζεται συνήθως με το τσιμέντο ονομάζεται **σκυροκονίαμα** και αποτελείται από τσιμέντο, άμμο, σκύρα (χαλίκια) και νερό. Ο πολτός που σχηματίζεται από την ανάμιξη των παραπάνω υλικών στερεοποιείται σε 4 ως 6 ώρες στον αέρα ή μέσα στο νερό. Το δραστικό συστατικό του σκυροκονιάματος (η **κονία**) είναι μόνο το τσιμέντο, ενώ η άμμος και τα σκύρα είναι τα **αδρανή**.

Η προσθήκη του γύψου στο τσιμέντο, που αναφέρθηκε παραπάνω, γίνεται για να επιβραδύνει την πήξη του σκυροκονιάματος και να δώσει τον απαιτούμενο χρόνο για τη μεταφορά και τη διαμόρφωσή του όσο είναι ακόμα σε εύπλαστη μορφή.

Η δράση του γύψου οφείλεται στην καθυστέρηση που προκαλεί στη διάχυση του νερού μέσα στη μάζα του σκυροκονιάματος. Εξάλλου η προσθήκη της θηραϊκής γης (ορυκτό πλούσιο σε διοξειδίο του πυριτίου) ή άλλων φθηνών υλικών που συμμετέχουν επίσης στη στερεοποίηση, γίνεται για τη μείωση του κόστους του προϊόντος.

Το στερεό που σχηματίζεται με την πήξη του σκυροκονιάματος ονομάζεται **σκυρόδεμα** (μπετόν) και έχει μεγάλη μηχανική αντοχή, ιδίως όταν το τσιμέντο περιέχει

σε μεγάλο ποσοστό πυριτικό τριασβέστιο, γιατί το ένυδρο $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό. Η διαδικασία της σκληρύνσεως του σκυροδέματος είναι αργή και διαρκεί μεγάλο χρονικό διάστημα. Η πλήρης αντοχή του αποκτάται 12 περίπου μήνες ύστερα από την πήξη ή και περισσότερο.

Όταν απαιτείται να έχει το σκυροδέμα αυξημένη αντοχή, τοποθετούνται χαλύβδινες ράβδοι ή πλέγματα στα καλούπια που χύνεται και στερεοποιείται το σκυροκονίαμα. Με την πήξη, ενσωματώνεται ο χαλύβδινός αυτός οπλισμός και το ενισχυμένο συμπαγές σώμα που σχηματίζεται ονομάζεται **οπλισμένο σκυρόδεμα** (μπετόν αρμέ).

Ενισχυμένα προϊόντα κατασκευάζονται επίσης με προσθήκη αμιάντου στο τσιμέντο. Ο αμιάντος, που είναι ορυκτό ένυδρο πυριτικό άλας του ασβεστίου και του μαγνησίου, αντέχει ικανοποιητικά στην επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών, των οξέων και άλλων διαβρωτικών σωμάτων. Είναι δηλαδή ένα πυρίμαχο και οξύμαχο υλικό. Στη φύση βρίσκεται σε μορφή συσσωματωμάτων από ίνες μεγάλης μηχανικής αντοχής.

Με την ανάμιξη ινών αμιάντου, τσιμέντου και νερού σχηματίζεται πολτός που στερεοποιείται σε καλούπια και δίνει τα προϊόντα του **αμιαντοτσιμέντου**. Οι ίνες του αμιάντου ενισχύουν την αντοχή του αμιαντοτσιμέντου, όπως ο χαλύβδινος οπλισμός στο μπετόν αρμέ. Τα κυριότερα προϊόντα από αμιαντοτσιμέντο είναι επίπεδες πλάκες για την κατασκευή χωρισμάτων στις οικοδομές, σωλήνες για αρδεύσεις, αποχετεύσεις, προστασία καλωδίων κλπ. και κυματοειδή φύλλα για την επικάλυψη στεγών (σχ. 5.3δ).

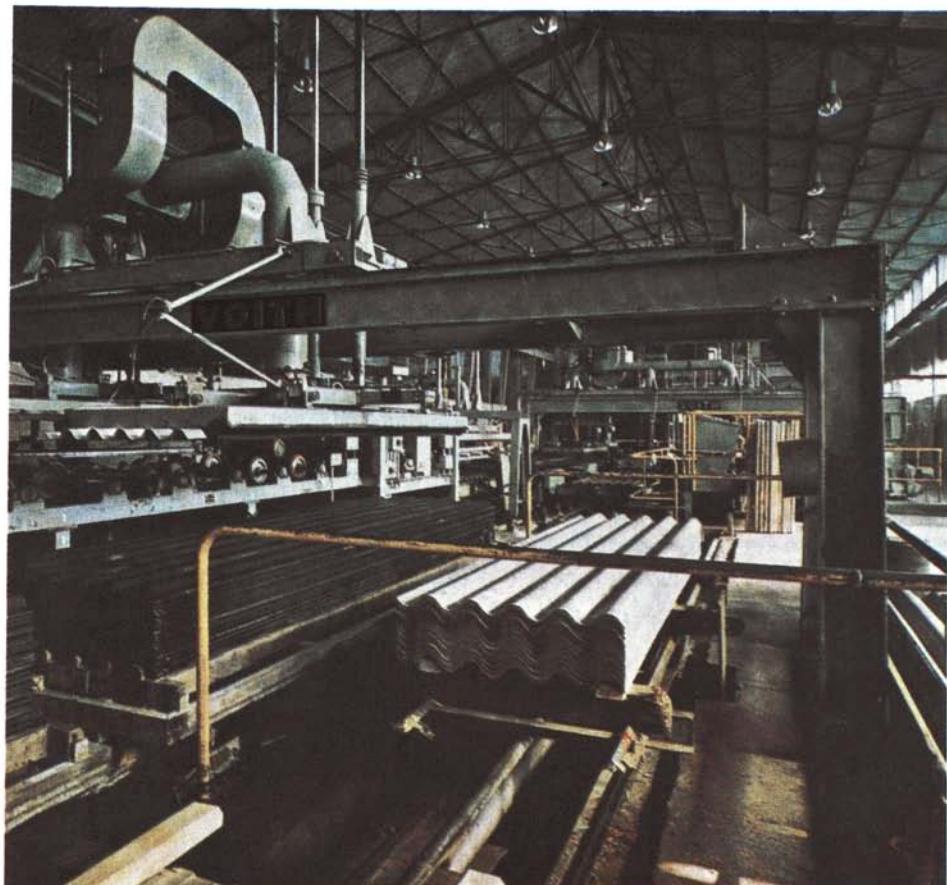
5.3.3 Η Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία.

Το τσιμέντο παράγεται σε τεράστιες ποσότητες στον κόσμο, συμβαδίζοντας με την οικοδομική δραστηριότητα και την κατασκευή τεχνικών έργων. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή τσιμέντου είναι περίπου 900 εκατομμύρια τόννοι, από τους οποίους 150 εκατομμύρια παράγονται στη Σοβιετική Ένωση και 120 εκατομμύρια στις Η.Π.Α. Στον πίνακα 5.3.2 αναγράφεται η ετήσια παραγωγή τσιμέντου στις κυριότερες παραγωγές χώρες της Ευρώπης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3.2
Ετήσια παραγωγή τσιμέντου στις Ευρωπαϊκές χώρες

Χώρα	Παραγωγή
Ιταλία	40.000.000 t
Δυτ. Γερμανία	36.000.000 t
Γαλλία	33.000.000 t
Ισπανία	26.000.000 t
Μ. Βρετανία	18.000.000 t
Τουρκία	14.000.000 t
Ελλάδα	12.000.000 t
Πολωνία	11.000.000 t
Ανατ. Γερμανία	9.000.000 t
Βέλγιο	8.000.000 t
Αυστρία	7.000.000 t

Στην Ελλάδα υπάρχουν άφθονες πρώτες ύλες για την παραγωγή τσιμέντου (α-



Σχ. 5.3δ.

Εργοστάσιο παραγωγής κυματοειδών φύλλων αμιαντοσιμέντου.

σβεστόλιθος, άργιλος, γύψος). Το πετρέλαιο όμως για τη θέρμανση των καμίνων, που όπως είδαμε έχει τη μεγαλύτερη συμμετοχή στο κόστος παραγωγής του τσιμέντου, εισάγεται από το εξωτερικό.

Όπως δείχνει ο πίνακας 5.3.2, η Ελλάδα είναι μια από τις μεγάλες παραγωγές χώρες τσιμέντου στην Ευρώπη. Διαπιστώνομε μάλιστα ότι η Ελλάδα παίρνει την πρώτη θέση αν η σύγκριση γίνει σε σχέση με τον πληθυσμό της κάθε ευρωπαϊκής χώρας. Πολλά μεγάλα εργοστάσια λειτουργούν στην Αττική, στη Θεσσαλονίκη, στο Βόλο, στη Χαλκίδα, στην Πάτρα, ενώ συνεχώς ιδρύονται καινούργια. Περίπου 30% της ελληνικής παραγωγής τσιμέντου εισάγεται στο εξωτερικό και κυρίως στις Αραβικές χώρες και στην Αφρική.

5.4 Υαλουργία.

Στις κάθετες βιομηχανίες, συνήθως, τα τελικά προϊόντα δεν παράγονται στην ίδια βιομηχανική μονάδα που κατεργάζεται τις πρώτες ύλες, αλλά μεσολαβεί μια σειρά από ενδιάμεσα προϊόντα. Π.χ. οι αμιαντοσιμέντοσωλήνες κατασκευάζονται σε διαφορετική μονάδα από το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου, οι μεταλλικές κατασκευές εκτελούνται χωριστά από τις μεταλλουργίες εξαγωγής των μετάλλων

κλπ. Η υαλουργία, όμως, αποτελεί εξαίρεση, γιατί είναι μια κάθετη βιομηχανία, óπου τα τελικά προϊόντα, τα γυάλινα δηλαδή αντικείμενα, κατασκευάζονται στην îδια μονάδα που παράγει και το υλικό κατασκευής τους, δηλαδή το γυαλί.

5.4.1 Οι ποιότητες του γυαλιού.

Η σπουδαιότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή του γυαλιού είναι η πυριτική (ή χαλαζιακή) άμμος, όπως είναι η άμμος της Θάλασσας, η οποία όταν είναι καλής ποιότητας αποτελείται από καθαρό διοξείδιο του πυριτίου. Οι άλλες πρώτες ύλες είναι διαφορετικές, ανάλογα με τη χρήση και τις ιδιότητες των γυάλινων προϊόντων. Στον πίνακα 5.4.1 βλέπομε ότι για την παραγωγή των κοινών γυάλινων ειδών (ποτήρια, μπουκάλια, ηλεκτρικοί λαμπτήρες) και των υαλοπινάκων των παραθύρων χρησιμοποιούνται ασβεστόλιθος, σόδα (ανθρακικό νάτριο) και αργιλοπυριτικά σρικτά. Τα όργανα των χημικών εργαστηρίων, οι γυάλινες βιομηχανικές συσκευές, τα θερμόμετρα υψηλών θερμοκρασιών και τα γυάλινα μαγειρικά σκεύη πυρέξ κατασκευάζονται από βοριοπυριτικό γυαλί, που αντέχει σε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας και είναι περισσότερο δύστηκτο από το κοινό γυαλί. Για τα οπικά γυαλιά και τα κρυστάλλινα επιτραπέζια ή διακοσμητικά αντικείμενα χρησιμοποιείται ποτάσσα (ανθρακικό κάλιο) και μίνιο (οξείδιο του μολύβδου).

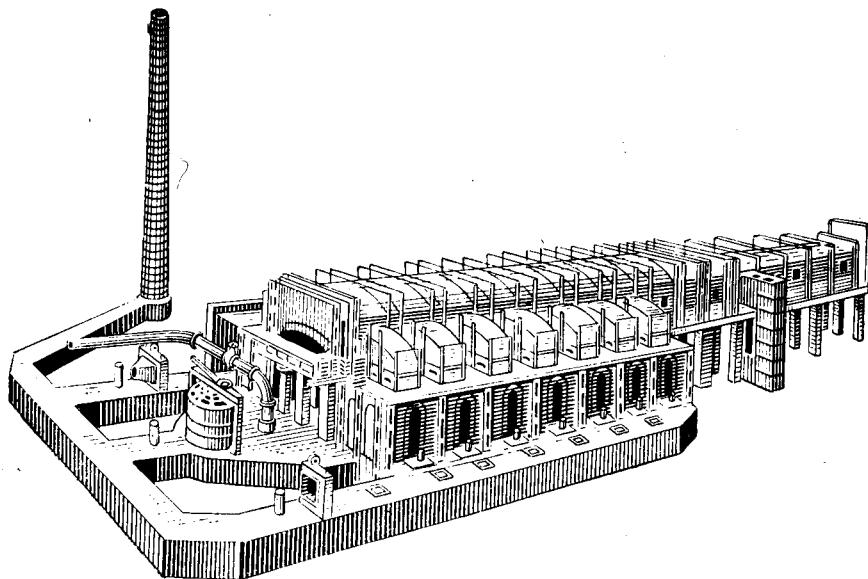
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.1

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή των κυριοτέρων ποιοτήτων γυαλιού

Πρώτες ύλες	Κοινό γυαλί	Γυαλί παραθύρων	Βοριοπυριτικό γυαλί	Κρύσταλλο
Άμμος, SiO_2	60%	60%	72%	55%
Ασβεστόλιθος, CaCO_3	16%	16%	—	—
Σόδα, Na_2CO_3	20%	20%	—	—
Ποτάσσα, K_2CO_3	—	—	—	9%
Μίνιο, Pb_3O_4	—	—	—	36%
Αλβίτης, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	4%	—	7%	—
Ορθόκλαστο, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	—	4%	—	—
Βόρακας, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	—	—	21%	—

5.4.2 Η παραγωγή του γυαλιού.

Ύστερα από τη θραύση, άλεση, ζύγιση και ανάμιξή τους, οι πρώτες ύλες μεταφέρονται στην κάμινο τήξεως και θερμαίνονται σε θερμοκρασία περίπου 1500°C για την παραγωγή του κοινού γυαλιού και του κρυστάλλου και σε θερμοκρασία περίπου 1700°C για την παραγωγή του δύστηκτου βοριοπυριτικού γυαλιού. Οι κάμινοι της υαλουργίας αποτελούνται, συνήθως, από μια μεγάλη ρηχή λεκάνη, χωρητικότητας μέχρι 1000 τόννων περίπου, η οποία θερμαίνεται με την καύση πετρελαίου στο χώρο πάνω από την επιφάνεια του φορτίου (σχ. 5.4a). Τα θερμά καυσαέρια της καμίνου, πριν αποσταλούν στην καπνοδόχο, διοχετεύονται μέσα από ένα θάλαμο κτισμένο με πυρίμαχα τούβλα και τον θερμαίνουν. Όταν ύστερα από ένα χρονικό διάστημα ο θάλαμος θερμανθεί αρκετά, μετατοπίζονται οι σύρτες στην έξοδό του και τα καυσαέρια διοχετεύονται σε άλλον όμοιο θάλαμο, ενώ μέσα από τον πρώτο θάλαμο διέρχεται τώρα και προθερμαίνεται ο αέρας καύσεως του πετρελαίου. Η διέλευση του αέρα προκαλεί την ψύξη του θαλάμου και όταν η θερ-



Σχ. 5.4α.

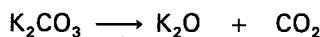
Το κτίριο της καμίνου τήξεως του γυαλιού σε εργοστάσιο υαλουργίας.

Τα καυσαέρια απομακρύνονται προς την καπνοδόχο από το κάτω μέρος της καμίνου. Η εξαγωγή του τίγματος του γυαλιού και η μορφοποίηση των προϊόντων γίνεται στον επάνω όροφο του κτιρίου.

μοκρασία του πέσει κάτω από τους 700°C περίπου γίνεται αναστροφή της κυκλοφορίας του αέρα και των αερίων. Δηλαδή μετατοπίζονται πάλι οι σύρτες στις προηγούμενες θέσεις τους και τα καυσαέρια στέλνονται να ξαναθερμάνουν τον πρώτο θάλαμο, ενώ ο αέρας προθερμαίνεται περνώντας από τον δεύτερο.

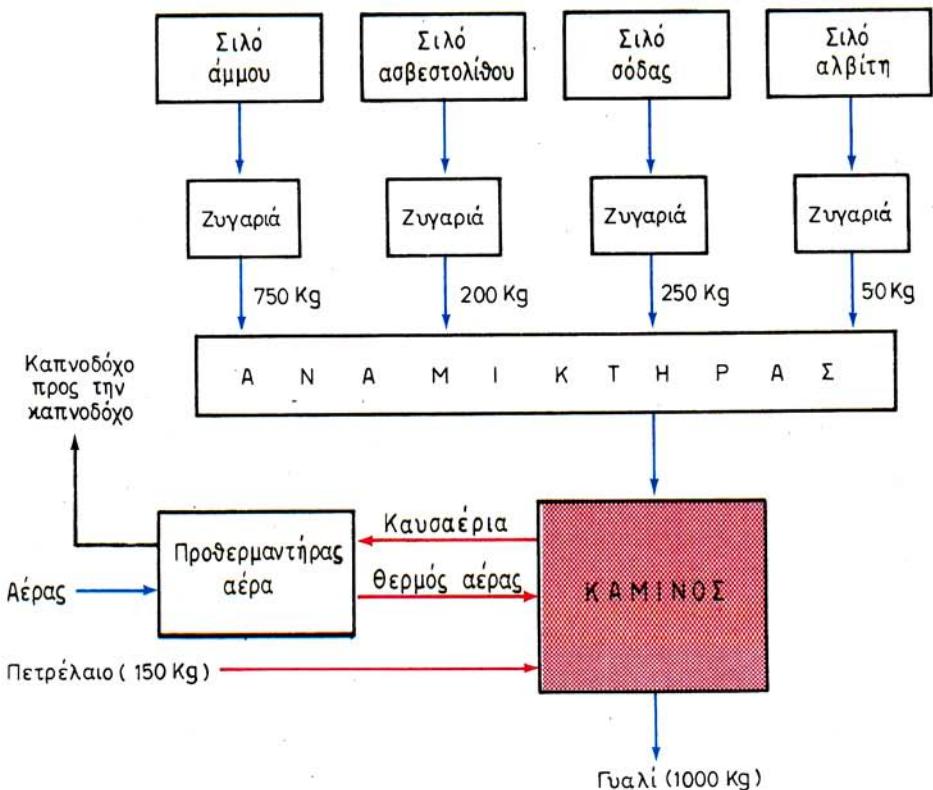
Η εναλλακτική αυτή λειτουργία των θαλάμων προθερμάνσεως του αέρα συνεχίζεται αδιάκοπα και έτσι ο αέρας καύσεως φθάνει στην κάμινο προθερμασμένος πάντα σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Με τον τρόπο αυτό ανακτήσεως της θερμότητας των καυσαερίων και μεταδόσεώς της στον αέρα καύσεως, εξασφαλίζεται συγχρόνως εξοικονόμηση ενέργειας και υψηλή θερμοκρασία στην κάμινο.

Οι ανθρακικές ενώσεις, που τροφοδοτούνται στην κάμινο, διασπώνται με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας,



και στη συνέχεια τα οξείδια των μετάλλων που σχηματίσθηκαν αντιδρούν με την άμμο και δίνουν το τίγμα του γυαλιού. Π.χ. το κοινό γυαλί αντιστοιχεί περίπου στην σύσταση $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$. Το διοξείδιο του άνθρακα, που εκλύεται από τις παραπάνω θερμικές διασπάσεις, σχηματίζει φυσαλίδες και διαφεύγει έξω από το τίγμα.

Χάρη στη συνεχή λειτουργία της καμίνου και στην ανάκτηση θερμότητας, η κατάνλωση του πετρελαίου για την τήξη ενός τόννου γυαλιού δεν ξεπερνά συνήθως



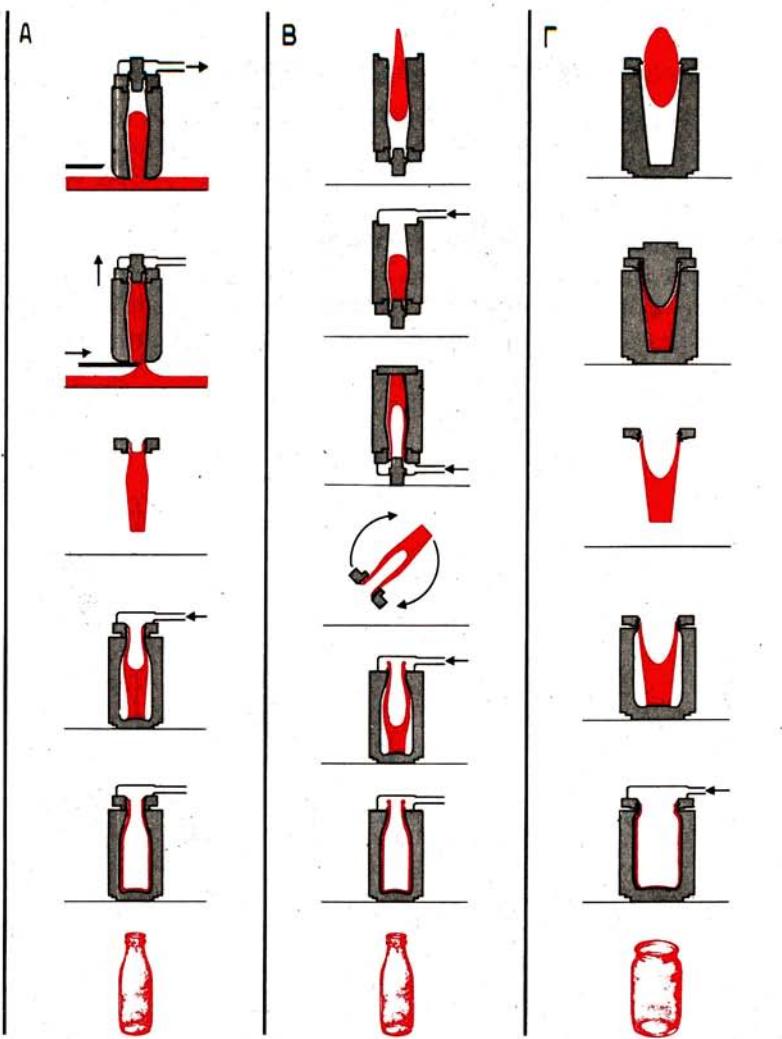
Σχ. 5.4β.

Διάγραμμα ροής υλικών και ενέργειας για την παραγωγή ενός τόννου τήγματος γυαλιού κοινής ποιότητας.

τα 150 kg (σχ. 5.4β). Υπάρχουν επίσης κάμινοι υαλουργίας, μικρού σχετικά μεγέθους, οι οποίες αντί να θερμαίνονται με καύση πετρελαίου, θερμαίνονται με ηλεκτρικές αντιστάσεις. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στις καμίνους αυτές είναι περίπου 1100 kWh ανά τόννο γυαλιού.

5.4.3 Η διαμόρφωση των γυάλινων αντικειμένων.

Η παραγωγή των γυάλινων αντικειμένων γίνεται με μορφοποίηση και ψύξη του τηγμένου γυαλιού σε καλούπια. Κάθε φορά, μια καθορισμένη δόση τήγματος γυαλιού τοποθετείται στο αντίστοιχο καλούπι και με εμφύσηση πιεσμένου αέρα απόκτα το επιθυμητό σχήμα, ψύχεται και στερεοποιείται. Στο σχήμα 5.4γ φαίνονται τρία απλοποιημένα παραδείγματα παραγωγής γυάλινων φιαλών, με τη χρησιμοποίηση δύο διαδοχικών καλουπιών. Το πρώτο καλούπι διαμορφώνει το λαιμό και το στόμιο της φιάλης, ενώ η υπόλοιπη μάζα του γυαλιού είναι ακόμα ημιστερεοποιημένη και παίρνει το τελικό της σχήμα ύστερα από τη μεταφορά της στο δεύτερο καλούπι, που επακολουθεί αμέσως. Η διαφορά των τριών παραδειγμάτων είναι στον τρόπο παραλαβής και κατεργασίας της δόσεως στο πρώτο καλούπι. Στην περίπτωση Α γίνεται αναρρόφηση και αποκοπή της δόσεως από το τήγμα της καμίνου με τη βοήθεια κενού. Στην περίπτωση Β η δόση ρίχνεται στο καλούπι αυτόμα-



Σχ. 5.4γ.

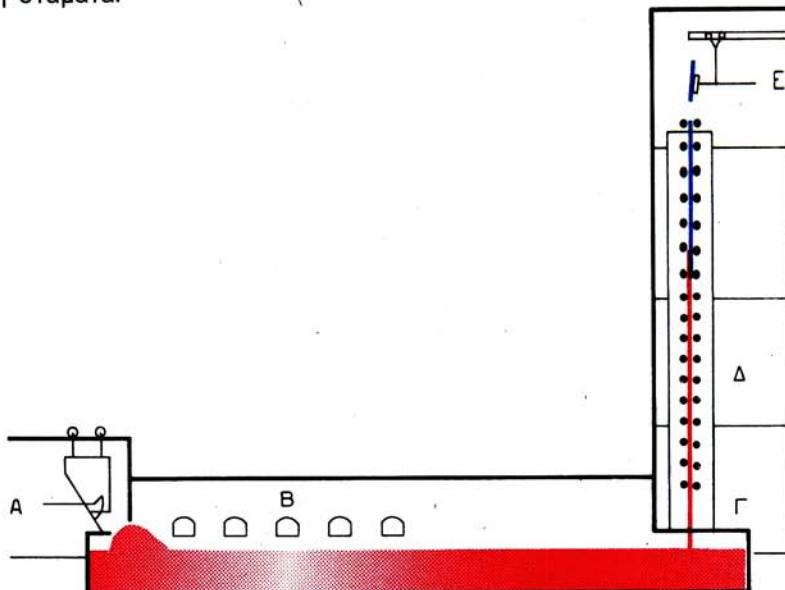
Οι φάσεις παραγωγής γυάλινων φιαλών σε δύο διαδοχικά καλούπια.

τα από πάνω, εμφυσάται πιεσμένος αέρας στο λαιμό και στον πυθμένα, και η ημιδιαμορφωμένη φιάλη αναστρέφεται πριν τοποθετηθεί στο δεύτερο καλούπι. Από πάνω επίσης ρίχνεται η δόση και στην περίπτωση της παραγωγής ευρυστόμων φιαλών (βάζων) του παραδείγματος Γ, η αρχική όμως διαμόρφωση στο πρώτο καλούπι γίνεται με την πίεση ενός εμβόλου και όχι με αέρα.

Τα καλούπια των υαλουργικών μηχανών παρουσιάζουν σημαντική φθορά στην επιφάνειά τους λόγω των θερμικών καταπονήσεων. Οι καταπονήσεις αυτές προκαλούνται από τις συνεχείς και μεγάλες εναλλαγές της θερμοκρασίας τους μεταξύ των 1000-1100°C της τηγμένης δόσεως του γυαλιού και των 600°C του διαμορφωμένου αντικειμένου. Αν και είναι κατασκευασμένα από ειδικό πυρίμαχο χυτοσίδηρο, τα καλούπια αυτά δεν αντέχουν συνήθως σε χρησιμοποίηση για την παραγωγή περισσοτέρων από 500.000 αντικείμενα περίπου.

5.4.4 Η παραγωγή των υαλοπινάκων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η παραγωγή υαλοπινάκων. Η συνηθισμένη μέθοδος είναι να αφήνεται να πέσει κάπως η θερμοκρασία στη μια άκρη της καμίνου (περίπου στους 1000°C) με αποτέλεσμα να αυξάνει το ιξώδες του τήγματος. Συγκεκριμένα, το τηγμένο γυαλί γίνεται αρκετά παχύρρευστο, ώστε να είναι δυνατό να ανασύρεται από περιστρεφόμενα ψυχόμενα ράουλα σε μορφή λεπτού φύλλου (σχ. 5.4δ). Κατά τη διαδρομή του προς τα πάνω το γυάλινο φύλλο ψύχεται βαθμιαία, γίνεται στερεό και σκληρό και τελικά κόβεται σε μεγάλα επίπεδα τεμάχια. Συγχρόνως, στην άλλη άκρη της καμίνου εισάγεται η αντίστοιχη ποσότητα πρώτων υλών, ώστε η λεκάνη της καμίνου να είναι πάντα γεμάτη και η παραγωγή να μη σταματά.

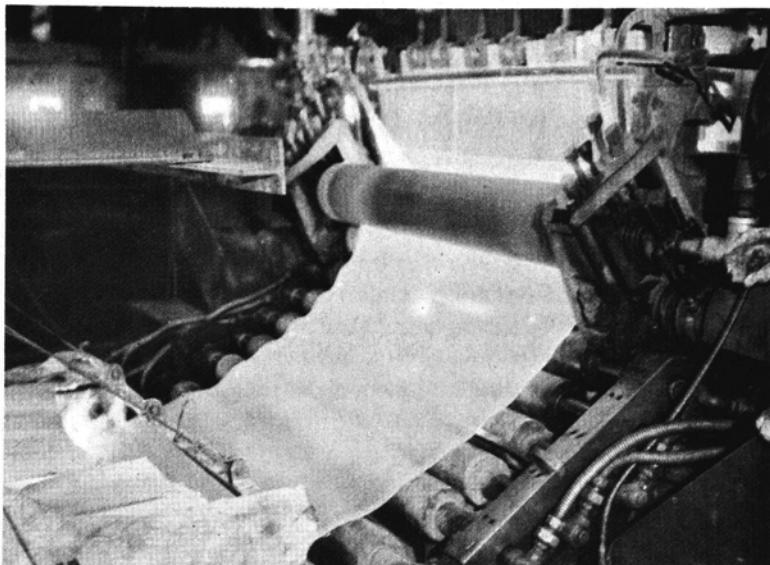


Σχ. 5.4δ.

Πλάγια όψη μιας εγκαταστάσεως παραγωγής υαλοπινάκων.

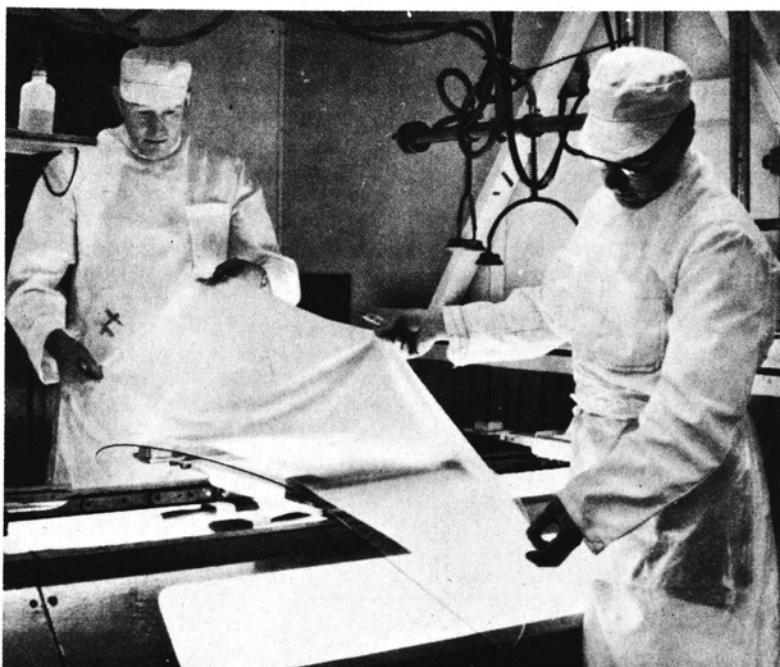
Α) Βαγονέτο τροφοδοσίας της καμίνου με πρώτες ύλες. Β) Καυστήρες πετρελαίου στη θερμότερη ζώνη της καμίνου (1500°C). Γ) Ζώνη μειωμένης θερμοκρασίας (1000°C). Δ) Ανύψωση του συνεχούς γυαλίνου φύλλου. Ε) Κοπή και μεταφορά των υαλοπινάκων. Το πλάτος του γυαλίνου φύλλου είναι συνήθως 2 m περίπου και το ύψος της διαδρομής του 10 m.

Η μέθοδος της **συνεχούς χυτεύσεως** είναι μια τροποποίηση της παραπάνω μέθοδου παραγωγής υαλοπινάκων, όπου το ψυχόμενο γυαλί δεν κινείται προς τα πάνω αλλά οριζόντια ή προς τα κάτω (σχ. 5.4ε). Το παχύρρευστο τήγμα του γυαλιού χύνεται σε ένα στενό χώρο, ανάμεσα σε μια ψυχόμενη επιφάνεια και ένα περιστρεφόμενο ράουλο, που αφήνουν μεταξύ τους μια σχισμή. Καθώς το γυαλί διαρρέει αργά από τη σχισμή, σχηματίζει ένα λεπτό φύλλο που το παραλαμβάνουν άλλα ψυχόμενα ράουλα μέχρι την τελική στερεοποίησή του σε επίπεδη μορφή και την κοπή του σε τεμάχια. Η μέθοδος είναι κατάλληλη και για την παραγωγή υαλοπινάκων ενισχυμένων με μεταλλικό πλέγμα. Μέσα στη σχισμή αποχύσεως του τηγμένου γυαλιού προωθείται, με την ίδια ταχύτητα, ένα πλέγμα από λεπτά σύρματα. Το γυαλί περιβάλλει το πλέγμα, στερεοποιείται ενσωματώνοντάς το, και ο υαλοπινάκας αποκτά αυξημένη αντοχή.



Σχ. 5.4ε.

Παραγωγή υαλοπινάκων με τη μέθοδο της συνεχούς χυτεύσεως. Το γυάλινο φύλλο κυλάει πάνω στα ψυχόμενα ράουλα.



Σχ. 5.4στ.

Στρώσιμο του λεπτού πλαστικού φύλλου στο γυαλί, για την κατασκευή ενός ανεμοθώρακα ασφάλειας. Οι εργαζόμενοι φορούν ποδιές και όκούφους για να διατηρείται καθαρή η ατμόσφαιρα του εργαστηρίου. Δεν πρέπει να προσκολλώνται σκόνες ή τρίχες στο πλαστικό φύλλο επηρεάζοντας έτσι τη διαύγεια του ανεμοθώρακα.

5.4.5 Το γυαλί ασφάλειας.

Ένα άλλο είδος ενισχυμένου γυαλιού, που χρησιμοποιείται κυρίως στους ανεμοθώρακες (παρ-μπριζ) των αυτοκινήτων, κατασκευάζεται με συγκόλληση δυο όμοιων φύλλων γυαλιού, με τη βοήθεια ενός λεπτού αλλά ανθεκτικού φύλλου διαφανούς πλαστικού, σε μορφή σάντουιτς (σχ. 5.4στ). Αν σε περίπτωση ισχυρής προσκούσεως, το διπλό (ή μαλλον τριπλό) αυτό γυαλί σπάσει, τα θραύσματα δεν διασκορπίζονται αλλά συγκρατούνται από το πλαστικό φύλλο και έτσι δεν προκαλούν τραυματισμό στον οδηγό ή τους επιβάτες του αυτοκινήτου. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι ο ανεμοθώρακας παραμένει στη θέση του και η ορατότητα διατηρείται, ώστε να μη χάνει ο οδηγός τον έλεγχο της κατευθύνσεως του αυτοκινήτου. Γιαυτό το λόγο το παραπάνω προϊόν ονομάζεται **γυαλί ασφάλειας**. Διεθνώς ονομάζεται επίσης τρίπλεξ λόγω της σύνθετης υποστάσεως του από τρία επάλληλα φύλλα (γυαλί-πλαστικό-γυαλί).

5.5 Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

1. Ποιος είναι ο λόγος της προσθήκης άμμου στο κοινό κονίαμα;
2. Σε τι διαφέρει ο τρόπος δράσεως των αερικών και των υδραυλικών κονιαμάτων;
3. Σε ένα εργοστάσιο παραγωγής πλαστικού γύψου μελετάται η προσθήκη νέων βραστήρων για την αύξηση της ημερήσιας παραγωγής κατά 100 τόννους. Η αίθουσα του εργοστασίου, που προορίζεται για την εγκατάσταση των βραστήρων, έχει σχετικά χαμηλή οροφή και δεν είναι δυνατή η τοποθέτηση συσκευών μεγαλύτερου ύψους από 5 m. Επίσης, λόγω στενότητας χώρου, δεν είναι δυνατή η μεταφορά συσκευών διαμέτρου μεγαλύτερης από 2 m. Χρησιμοποιήστε τον πίνακα 5.2.1 για να εκλέξετε το μέγεθος και το ελάχιστο απαιτούμενο πλήθος βραστήρων για την επιθυμητή αύξηση της παραγωγής. Επίσης, υπολογίστε την ημερήσια παραγωγή πλαστικού γύψου που αντιστοιχεί στη μονάδα όγκου του κάθε βραστήρα και προσδιορίστε ποιο είναι το αποδοτικότερο, ως προ την άποψη αυτή, μέγεθος από τους βραστήρες του πίνακα. *
4. Γιατί συγχρόνως με την άλεση παρατηρείται και ξήρανση του φυσικού γύψου;
5. Γιατί απαιτείται να προηγηθεί λεπτή άλεση των πρώτων υλών του τοιμέντου πριν τραφοδοτηθούν στην περιστροφική κάμινο;
6. Ποιοι είναι οι λόγοι της προσθήκης γύψου και θηραϊκής γης στο τοιμέντο;
7. Ποια είναι η ομοιότητα στη συμπεριφορά του αμιαντοτιμέντου και του οπλισμένου σκυροδέματος;
8. Υποθέστε ότι η τιμή του πετρελαίου είναι 10 000 δρχ/τόννος και καθορίστε μέχρι ποια τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας οι ηλεκτρικές κάμινοι της υαλουργίας μπορούν να είναι ανταγωνιστικές με τις καμίνους που θερμαίνονται με πετρέλαιο. *
9. Πώς προέρχεται η ονομασία τρίπλεξ για τα γυαλιά ασφάλειας;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

6.1 Μεταλλευτική και μεταλλουργική παραγωγή.

6.1.1 Τα μέταλλα.

Στη φύση υπάρχουν 83 μεταλλικά στοιχεία. Οκτώ όμως μόνον από αυτά βρίσκονται σε αρκετή αφθονία και παράγονται με σχετικά χαμηλό κόστος, που να επιτρέπει τη χρησιμοποίησή τους σε μεγάλες ποσότητες στις μεταλλικές κατασκευές και σε άλλες εφαρμογές: ο σίδηρος, το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο κασσίτερος και το μαγνήσιο (πίνακας 6.1.1). Σε πολύ μικρότερες, αλλά πάντως αξιόλογες ποσότητες, χρησιμοποιούνται επίσης το χρώμιο, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, το αντιμόνιο, τα πολύτιμα μέταλλα άργυρος και χρυσός και ορισμένα άλλα ακόμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1.1
Η παραγωγή και τα αποθέματα των μετάλλων μεγάλης χρήσεως

Μέταλλο	Παγκόσμια ετήσια παραγωγή	Αποθέματα του μετάλλου στα γνωστά μεταλλεύματα
Σίδηρος	750 000 000 τόννοι	100 δισεκατομμύρια τόννοι
Αλουμίνιο	12 000 000 τόννοι	1 δισεκατομμύριο τόννοι
Χαλκός	8 000 000 τόννοι	300 εκατομμύρια τόννοι
Ψευδάργυρος	5 000 000 τόννοι	100 εκατομμύρια τόννοι
Μόλυβδος	4 000 000 τόννοι	100 εκατομμύρια τόννοι
Νικέλιο	700 000 τόννοι	70 εκατομμύρια τόννοι
Κασσίτερος	300 000 τόννοι	4 εκατομμύρια τόννοι
Μαγνήσιο	250 000 τόννοι	Υπάρχουν τεράστιες ποσότητες αλάτων μαγνησίου διαλυμένων στο θαλασσινό νερό.

Το κόστος των διαφόρων μετάλλων διαμορφώνεται ανάλογα με την αφθονία, τη ζήτηση και τις δαπάνες παραγωγής τους. Οι τιμές του πίνακα 6.1.2 μας βοηθούν να σχηματίσουμε μια ιδέα σχετικά με τις μεγάλες διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα πολύτιμα μέταλλα (Ag, Au, Pt) και σε εκείνα των μεγάλων εφαρμογών. Είναι αυτονόητο ότι ένα μέταλλο, όπως άλλωστε και κάθε προϊόν βρίσκει εφαρμογές και καταναλώνεται όταν δεν υπάρχουν άλλα φθηνότερα υλικά που να έχουν τις απαι-

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1.2

Oι πρές των σπουδαιοτέρων μετάλλων στη διεθνή αγορά

Μέταλλο	Τιμή	Μέταλλο	Τιμή
Σίδηρος (χυτοσίδηρος)	30 δρχ/kg	Νικέλιο	700 δρχ/kg
Σίδηρος (χάλυβας)	40 δρχ/kg	Χρώμιο	800 δρχ/kg
Μόλυβδος	100 δρχ/kg	Τιτάνιο	900 δρχ/kg
Ψευδάργυρος	100 δρχ/kg	Κασσίτερος	1500 δρχ/kg
Μαγγάνιο	160 δρχ/kg	Μολυβδανίο	2000 δρχ/kg
Αλουμίνιο	170 δρχ/kg	Κοβάλτιο	4000 δρχ/kg
Χαλκός	200 δρχ/kg	Άργυρος	30 δρχ/g
Αντιμόνιο	400 δρχ/kg	Χρυσός	1300 δρχ/g
Μαγνήσιο	500 δρχ/kg	Λευκόχρυσος	1500 δρχ/g

τούμενες ιδιότητες για μια ορισμένη χρήση. Π.χ. για μια απλή μεταλλική κατασκευή (ένα υποστήριγμα, μια στέγη, ένα δοχείο, μια καπνοδόχο, μια σκάλα κλπ.) δεν θα χρησιμοποιηθεί βέβαια νικέλιο, όταν η κατασκευή αυτή μπορεί να γίνει εξίσου ανθεκτική και γενικότερα ικανοποιητική με χρησιμοποίηση σιδήρου. Εδώ παρατηρούμε ότι τα μεταλλουργικά προϊόντα παρουσιάζουν συνήθως μια διαφορά, ως προς τις χρήσιμες ιδιότητες, σε σύγκριση με τα άλλα χημικά προϊόντα που γνωρίσαμε σε προηγούμενα κεφάλαια. Δηλαδή, η σημασία των περισσοτέρων χημικών προϊόντων εξαρτάται συνήθως από τις χημικές τους ιδιότητες (π.χ. η δραστικότητα και η άξινη ή αλκαλική συμπεριφορά στα ανόργανα χημικά προϊόντα, η ένωση με το νερό ή το διοξείδιο του άνθρακα στα συστατικά των δομικών υλικών κλπ), ενώ αντίθετα στα μέταλλα η αξία τους καθορίζεται κυρίως από τις φυσικές τους ιδιότητες (μηχανική αντοχή, σκληρότητα, ηλεκτρική άγωγιμότητα κλπ).

6.1.2 Τα μεταλλεύματα.

Πρώτες ύλες για την παραγωγή των μετάλλων είναι τα **μεταλλεύματα**, δηλαδή ορυκτά που περιέχουν αυτούσια μέταλλα ή ενώσεις τους σε αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα και κατάλληλη μορφή, ώστε να συμφέρει οικονομικά η κατεργασία τους για την εξαγωγή των μετάλλων (σχήματα 6.1α και 6.1β). Συνήθως, ύστερα από την εξόρυξη των μεταλλευμάτων από τη γη, ακολουθεί μια διαδικασία **εμπλουτισμού** τους, με απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των αχρήστων προσμίξεων. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η περιεκτικότητα των χρησίμων συστατικών του μεταλλεύματος και διευκολύνεται η εξαγωγή του μετάλλου (σχ. 6.1γ).

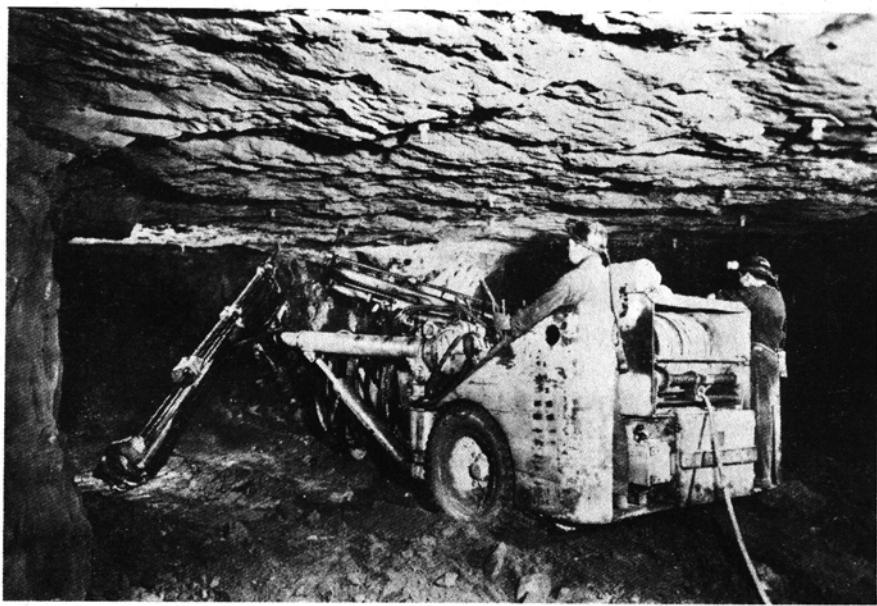
Η απαιτούμενη ελάχιστη περιεκτικότητα για να χαρακτηρισθεί ένα ορυκτό ως μεταλλεύμα, κατάλληλο για οικονομικά αποδοτική μεταλλουργική κατεργασία, εξαρτάται από την τιμή πωλήσεως του μετάλλου. Π.χ. τα μεταλλεύματα του σιδήρου πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 30% Fe για να συμφέρει η κατεργασία τους. Για τα σχετικά ακριβότερα μέταλλα, το ποσοστό είναι αντίστοιχα χαμηλότερο. π.χ. 3% Cu στα ορυκτά του χαλκού και 1% Ni στα ορυκτά του νικελίου. Ένα ακραίο παράδειγμα είναι ο πολύτιμος χρυσός, αφού θεωρείται εκμεταλλεύσιμο μεταλλεύμα ακόμα και η χρυσοφόρος άμμος με περιεκτικότητα 0,5g Au ανά τόννο, δηλαδή 0,00005% Au.

Οι ποσότητες των μεταλλευμάτων που περιέχονται στο υπέδαφος της γης δεν



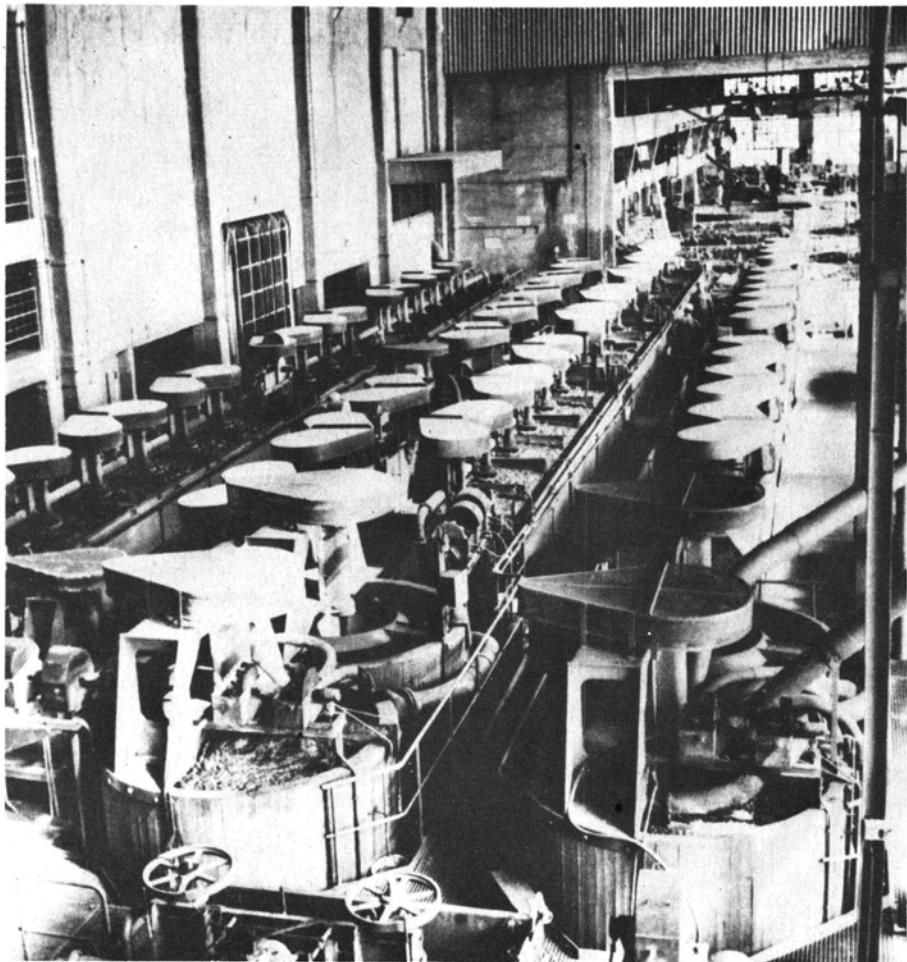
Σχ. 6.1α.

Ορυχείο επιφανειακής εξόρυξεως βωξίτη (μεταλλεύματος του αλουμινίου) στην Κεντρική Ελλάδα.



Σχ. 6.1β.

Υπόγεια εξόρυξη σιδηρομεταλλεύματος σε στοά ορυχείου με χρησιμοποίηση διατρητικού οχήματος.



Σχ. 6.1γ.

Συσκευές επιπλεύσεως σε μεγάλη εγκατάσταση εμπλουτισμού μικτών θειούχων μεταλλευμάτων μολύβδου και ψευδαργύρου στη Βόρειο Ελλάδα, ημερήσιας δυναμικότητας 1200 τόννων. Η περιεκτικότητα σε μόλυβδο αυξάνει από 3,5% σε 65% και του ψευδαργύρου από 5% σε 55%.

είναι απεριόριστες. Ειδικότερα, βλέπομε στον πίνακα 6.1.1 ότι τα γνωστά αποθέματα μεταλλευμάτων για την εξαγωγή ορισμένων μετάλλων είναι πολύ περιορισμένα. Υπολογίζομε εύκολα ότι αν δεν αυξηθούν τα γνωστά αποθέματα με την ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων και αν διατηρηθεί ο σημερινός ρυθμός παραγωγής, τα μεταλλεύματα π.χ. του μολύβδου θα επαρκέσουν για 25 μόνο χρόνια, του ψευδαργύρου για 20 χρόνια και του κασσιτέρου για 13 σχεδόν χρόνια. Η γρήγορη έξαντληση των μεταλλευμάτων, καθώς άλλωστε και των άλλων φυσικών πόρων, δημιουργεί σοβαρά προβλήματα για τη μελλοντική τεχνική ανάπτυξη της ανθρωπότητας, και μάλιστα σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα.

Στα μεταλλεύματα, τα μέταλλα βρίσκονται συνήθως σε οξειδωμένη μορφή (οξείδια, άλατα) και επομένως οι διεργασίες για την εξαγωγή τους είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αναγωγικές. Οι διεργασίες αυτές είτε διεξάγονται σε υψηλές

Θερμοκρασίες με τη χρησιμοποίηση άνθρακα ή άλλων αναγωγικών σωμάτων είτε σε υδατικά διαλύματα είτε με ηλεκτρόλυση και άλλες ηλεκτρικές μεθόδους. Αντίστοιχα, οι μεταλλουργικοί κλάδοι που εφαρμόζουν τις παραπάνω μεθόδους, αποτελούν την **πυρομεταλλουργία**, την **υδρομεταλλουργία** και την **ηλεκτρομεταλλουργία**.

6.1.3 Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας.

Το υπέδαφος της Ελλάδας είναι αρκετά πλούσιο σε μεταλλεύματα. Επίσης η μεταλλουργική βιομηχανία της χώρας είναι αναπτυγμένη σε σημαντικό βαθμό, με κυριότερα προϊόντα το αλουμίνιο, το νικέλιο και τον χάλυβα.

Το σπουδαιότερο από τα ελληνικά μεταλλεύματα είναι ο βωξίτης, κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή του αλουμινίου. Τα αποθέματα βωξίτη στην ορεινή περιοχή Οίτης – Γκιώνας – Παρνασσού – Ελικώνα υπολογίζονται σε ένα δισεκατομμύριο τόννους περίπου, και αντιστοιχούν στο 5% των παγκοσμίων αποθεμάτων για το σημαντικό αυτό μετάλλευμα. Οι ποσότητες βωξίτη που εξορύσσονται κάθε χρόνο στα ελληνικά ορυχεία είναι περίπου 3 000 000 τόννοι. Δηλαδή, τα γνωστά αποθέματα θα επαρκέσουν για πάρα πολλά χρόνια, ενώ είναι λογικό να αναμένεται ότι θα ανακαλυφθούν στο μέλλον και νεα κοιτάσματα βωξίτη. Ο ορυκτός πλούτος της χώρας περιλαμβάνει επίσης αξιόλογα αποθέματα μεταλλευμάτων νικελίου, σιδήρου, μολύβδου, ψευδαργύρου, χρωμίου, μαγγανίου και άλλων μετάλλων. Η αξία των ελληνικών μεταλλευμάτων και μεταλλουργικών προϊόντων που εξάγονται στο εξωτερικό, φθάνει στο 25% περίπου της συνολικής αξίας των ελληνικών εξαγωγών.

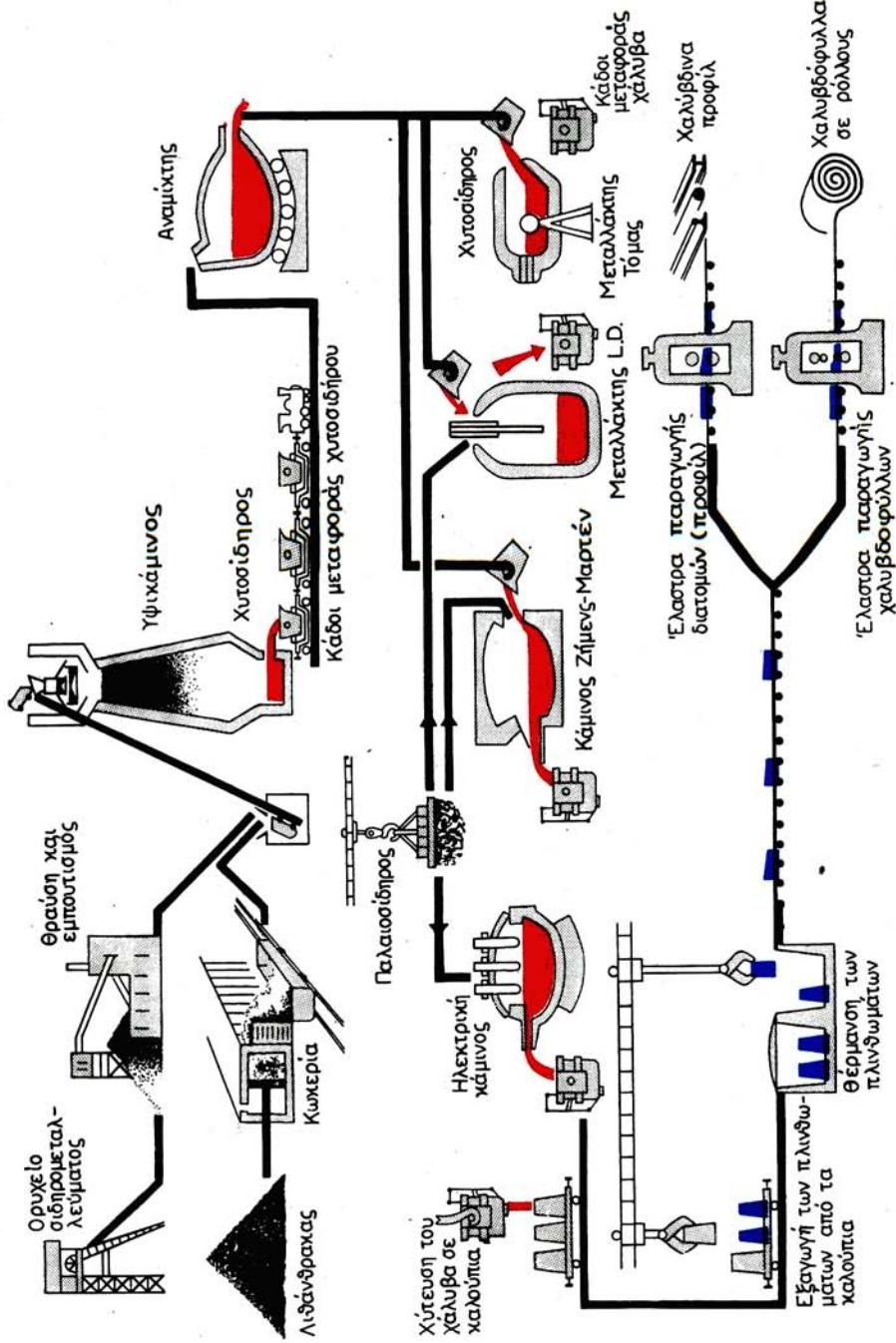
6.2 Χαλυβουργία.

6.2.1 Σίδηρος και χάλυβες.

Αναφέρθηκε παραπάνω ότι ο σίδηρος είναι το μέταλλο με τις μεγαλύτερες εφαρμογές. Στην πραγματικότητα όμως, στις περισσότερες εφαρμογές του, ο σίδηρος δεν χρησιμοποιείται στην καθαρή μεταλλική μορφή του, αλλά ως το κύριο συστατικό του χάλυβα (ατσάλι), που είναι από κάθε άποψη το σημαντικότερο από όλα τα μεταλλουργικά προϊόντα. Μάλιστα, όταν μιλάμε συνήθως για σιδηρές κατασκευές και σιδερένια αντικείμενα, στην πραγματικότητα πρόκειται για χάλυβα και όχι για καθαρό σίδηρο.

Ο **κοινός χάλυβας** αποτελείται ουσιαστικά από σίδηρο (συνήθως πάνω από το 98%) με προσμίξεις άνθρακα σε πολύ μικρές ποσότητες (μέχρι 1,5%). Είναι δηλαδή κράμα σιδήρου και άνθρακα. Ανάλογα με την ποιότητά του, ο χάλυβας μπορεί επίσης να περιέχει μικρές προσμίξεις από ακαθαρσίες που προέρχονται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του. Οι προσμίξεις αυτές είναι συνήθως θείο (μέχρι 0,1%), φωσφόρος (μέχρι 0,1%), πυρίτιο (μέχρι 0,6%) και μαγγάνιο (μέχρι 1,2%). Πάντως στον καλής ποιότητας χάλυβα, οι προσμίξεις S, P, Si και Mn δεν επιτρέπεται να ξεπερνούν το μισό περίπου από τα μέγιστα αυτά όρια.

Ειδικοί χάλυβες είναι κράματα, που εκτός από σίδηρο και άνθρακα περιέχουν σε σημαντικό ποσοστό και άλλα μέταλλα, όπως νικέλιο, χρώμιο, μολυβδίνιο ή και αιχνημένες ποσότητες πυριτίου και μαγγανίου, πολύ μεγαλύτερες από τις προσμίξεις που βρίσκονται συνήθως στον κοινό χάλυβα. Π.χ. ο ανοξείδωτος χάλυβας περιέχει



Σχ. 6.2α.

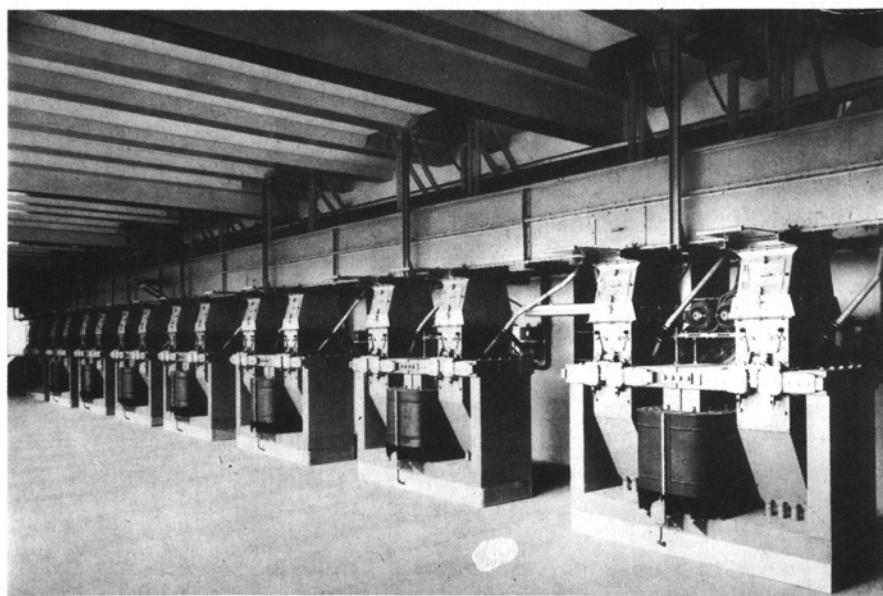
Συνολικό κατασκευαστικό διάγραμμα μιας βιομηχανίας παραγωγής χυτοσιδήρου και χάλυβα μέχρι τα τελικά έτοιμα προϊόντα.

συνήθως 18% Cr, 8% Ni και 0,1% C. Χάλυβας με 12% Mn και 1% C είναι πολύ ανθεκτικός στις κρούσεις και στη φθορά από τριβή. Οι χάλυβες που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των πυρήνων των μετασχηματιστών περιέχουν περίπου 3% Si και 0,01% C.

Τα μεταλλεύματα που αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή του χάλυβα οποιασδήποτε ποιότητας, είναι κυρίως ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο λειμωνίτης ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4). Συνήθως η χαλυβουργία περιλαμβάνει δύο διαδοχικά παραγωγικά στάδια. Πρώτα παρασκευάζεται με αναγωγή των μεταλλευμάτων ο χυτοσίδηρος, που περιέχει μεγάλο ποσοστό προσμίξεων και ακαθαρσιών, και ύστερα ο χυτοσίδηρος μετατρέπεται σε χάλυβα με απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των ξένων αυτών σωμάτων (σχ. 6.2α).

6.2.2 Ο εμπλουτισμός του σιδηρομεταλλεύματος.

Έχει διαπιστωθεί ότι όταν γίνει θραύση και άλεση του σιδηρομεταλλεύματος, οι κόκκοι του σιδηρούχου ορυκτού είναι συνήθως μεγαλύτεροι από τους κόκκους των αχρήστων γαιωδών προσμίξεων (άμμος, άργιλος κλπ.). Έτσι πριν από τις αναγωγικές μεταλλουργικές διεργασίες προηγείται σχεδόν πάντα θραύση, άλεση και κοσκίνισμα του μεταλλεύματος για την απομάκρυνση των προσμίξεων και τον εμπλουτισμό του σε οξείδιο του σιδήρου. Συχνά εφαρμόζονται και άλλοι κατάλληλοι τρόποι εμπλουτισμού. Στο μαγνητίτη, για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται μαγνητικοί διαχωριστές που ξεχωρίζουν το μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe_3O_4 , από τις μη μαγνητικές άχρηστες προσμίξεις (σχ. 6.2β).

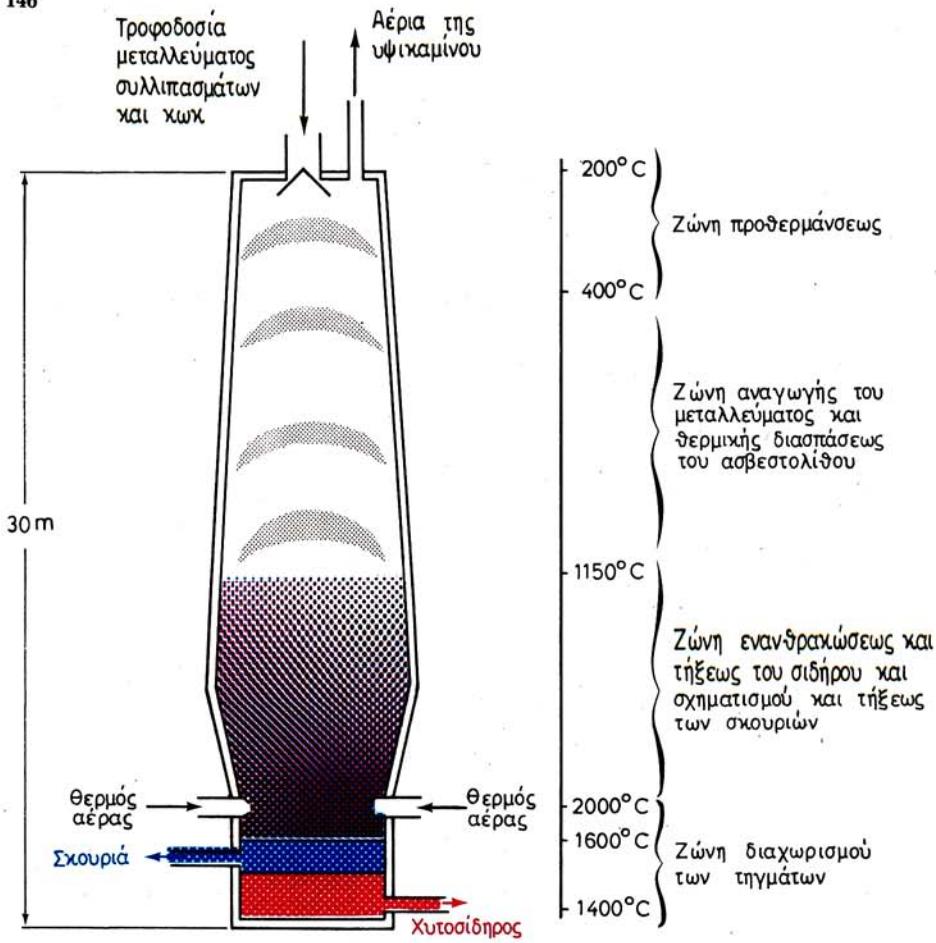


Σχ. 6.2β.

Μαγνητικοί διαχωριστές για τον εμπλουτισμό 1500 τόννων σιδηρομεταλλεύματος ανά 24ωρο. Η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε σίδηρο αυξάνει, για παράδειγμα, από 30% σε 60%.

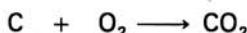
6.2.3 Η λειτουργία της υψηλαμάνου.

Η αναγωγική κατεργασία των μεταλλευμάτων διεξάγεται σε ειδικές φρεατώ-

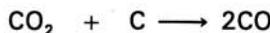


Κατανομή θερμοκρασιών και αντίστοιχες διεργασίες κατά το ύψος μιας υψικαμίνου παραγωγής χυτοσίδηρου.

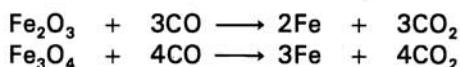
δεις καμίνους μεγάλου ύψους, τις **υψικαμίνους** (σχ. 6.2γ). Από την κορυφή της, η υψικάμινος τροφοδοτείται συνεχώς με διαδοχικά στρώματα μεταλλεύματος και άνθρακα σε μορφή κωκ, ενώ στο κάτω μέρος της διαβιβάζεται θερμός αέρας (800-850°C), που προκαλεί την καύση ενός μέρους του άνθρακα προς διοξείδιο



και ανεβάζει τη θερμοκρασία της περιοχής αυτής της καμίνου στους 1800-2000°C. Σε υψηλές όμως θερμοκρασίες, πάνω από 900°C, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά αμέσως με τον άνθρακα και μετατρέπεται σε μονοξείδιο



το οποίο ανάγει τα οξείδια του σιδήρου προς μεταλλικό σίδηρο:



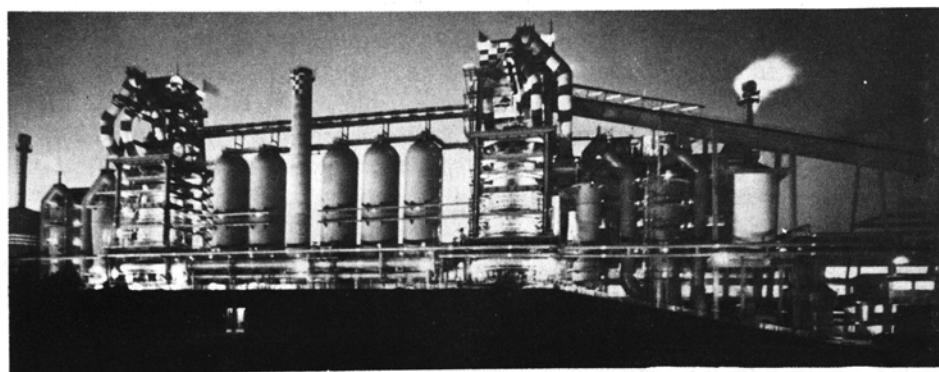
που τήκεται και συγκεντρώνεται υγρός στη βάση της καμίνου. Κατά τη διαδρομή του στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών του κάτω μέρους της υψικαμίνου, ο κατερχόμενος σίδηρος **ενανθρακώνεται**, δηλαδή διαλυτοποιεί και παραλαμβάνει

ένα σημαντικό ποσοστό άνθρακα από το κωκ με το οποίο έρχεται σε επαφή. Συγχρόνως διαλύονται στο σίδηρο και διάφορα αλλά στοιχεία από τις προσμίξεις που περιέχει το μετάλλευμα και το κωκ, όπως θείο, φωσφόρο, πυρίτιο και μαγγάνιο. Η πολύ ακάθαρτη αυτή μορφή του σιδήρου ονομάζεται **χυτοσίδηρος**. Το χρονικό διάστημα από την τροφοδότηση των πρώτων υλών στην κορυφή της υψηλαμίνου μέχρι την κάθοδό τους στο κάτω μέρος και το σχηματισμό του χυτοσιδήρου είναι 12-14 ώρες περίπου.

Το διοξείδιο του άνθρακα, που σχηματίζεται κατά τις αναγωγικές αντιδράσεις που είδαμε παραπάνω, καθώς ανέρχεται προς το πάνω μέρος της καμίνου, αντιδρά με νέες ποσότητες άνθρακα, ξανασχηματίζει μονοξείδιο του άνθρακα.



και ανάγει νέες ποσότητες οξειδίων του σιδήρου. Οι αντιδράσεις όμως αυτές είναι ενδόθερμες και η θερμοκρασία, στην περιοχή αυτή της καμίνου, πέφτει κάτω από τους 900°C, με αποτέλεσμα να μην αντιδρά πια το διοξείδιο του άνθρακα και έτσι τα αέρια που βγαίνουν από την κορυφή της καμίνου να περιέχουν περίπου 10-12% CO₂. Περιέχουν όμως επίσης 24-27% CO και επομένως είναι χρήσιμα ως καύσιμα αέρια για την παραγωγή θερμότητας σε διάφορα τμήματα της χαλυβουργίας και κυρίως για την προθέρμανση του αέρα, που, όπως είπαμε παραπάνω, διαβιβάζεται στο κάτω μέρος της υψηλαμίνου για την καύση του άνθρακα. Η προθέρμανση αυτή γίνεται σε μεγάλους κυλινδρικούς πύργους (προθερμαντήρες, κάουπερ) που είναι τοποθετημένοι δίπλα στην υψηλαμίνο (σχ. 6.2δ).



Σχ. 6.2δ.

Συγκρότημα δύο υψηλαμίνων σε ελληνική χαλυβουργία.

Ανάμεσά τους διακρίνονται πέντε κάουπερ που τις τροφοδοτούν με θερμό αέρα και η καπνοδόχος που καταλήγουν τελικά τα καυσαέρια. Στις άκρες δεξιά και αριστερά είναι οι διατάξεις τροφοδοσίας της κάθε υψηλαμίνου με τις στρεεές πρώτες ύλες.

Η βαθμιαία ψύξη των ανερχομένων αερίων της υψηλαμίνου συνεχίζεται μέχρι να φθάσουν στο επάνω μέρος της, όπου η θερμοκρασία πέφτει τελικά στους 200°C περίπου. Στο τελευταίο αυτό τμήμα της διαδρομής των αερίων, η θερμοκρασία τους είναι ανεπαρκής για την αναγωγή των οξειδίων του σιδηρομετάλλευματος. Η θερμότητά τους χρησιμοποιείται πάντως για την προθέρμανση του υλικού της τροφοδοσίας της καμίνου (σιδηρομετάλλευμα, συλλιπάσματα, κωκ) και για

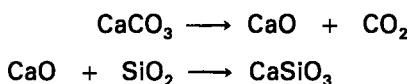
την ξήρανσή του, ώστε να είναι απαλλαγμένο από υγρασία καθώς κατέρχεται στις κατώτερες ζώνες της.

6.2.4 Η παραγωγή του μεταλλουργικού κωκ.

Ο άνθρακας που χρησιμοποιείται στις υψηλαρμίνους πρέπει να είναι μεγάλης αντοχής, ώστε να παραμένει σε τεμάχια, να μη συνθλίβεται και να μη μετατρέπεται σε σκόνη, καθώς υφίσταται τις ισχυρές πιέσεις που εξασκούν τα στρώματα του φορτίου της υψηλαρμίνου. Αυτό είναι απαραίτητο για να διατηρούνται διάκενα ανάμεσα στα τεμάχια του άνθρακα και έτσι να διευκολύνεται η κυκλοφορία και η άνοδος του αέρα και των σχηματιζομένων αερίων στο εσωτερικό της καμίνου. Κατάλληλη ποιότητα άνθρακα για το σκοπό αυτό είναι το **μεταλλουργικό κωκ**, που παρασκευάζεται με πύρωση λιθάνθρακα σε κλειστούς θαλάμους, σε θερμοκρασία 1000°C . Οι βιομηχανικές μονάδες παραγωγής του κωκ από λιθάνθρακα ονομάζονται **κωκερίες**. Συγχρόνως με το κωκ, στις κωκερίες εξάγονται από τον λιθάνθρακα ένα υγρό απόσταγμα που ονομάζεται **λιθανθρακόπισσα** και μεγάλες ποσότητες αερίων με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες, υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Τα αέρια αυτά χρησιμοποιούνται ως καύσιμη ύλη στη βιομηχανία ή διοχετεύονται με σωληνώσεις σε γειτονικές πόλεις και διανέμονται στα σπίτια όπως το φωταέριο. Στο διάγραμμα του σχήματος 6.2ε βλέπομε τη διακίνηση των παραγομένων καυσίμων αερίων, δηλαδή των αερίων της κωκερίας και των αερίων της υψηλαρμίνου, μέσα και έξω από το εργοστάσιο της χαλυβουργίας.

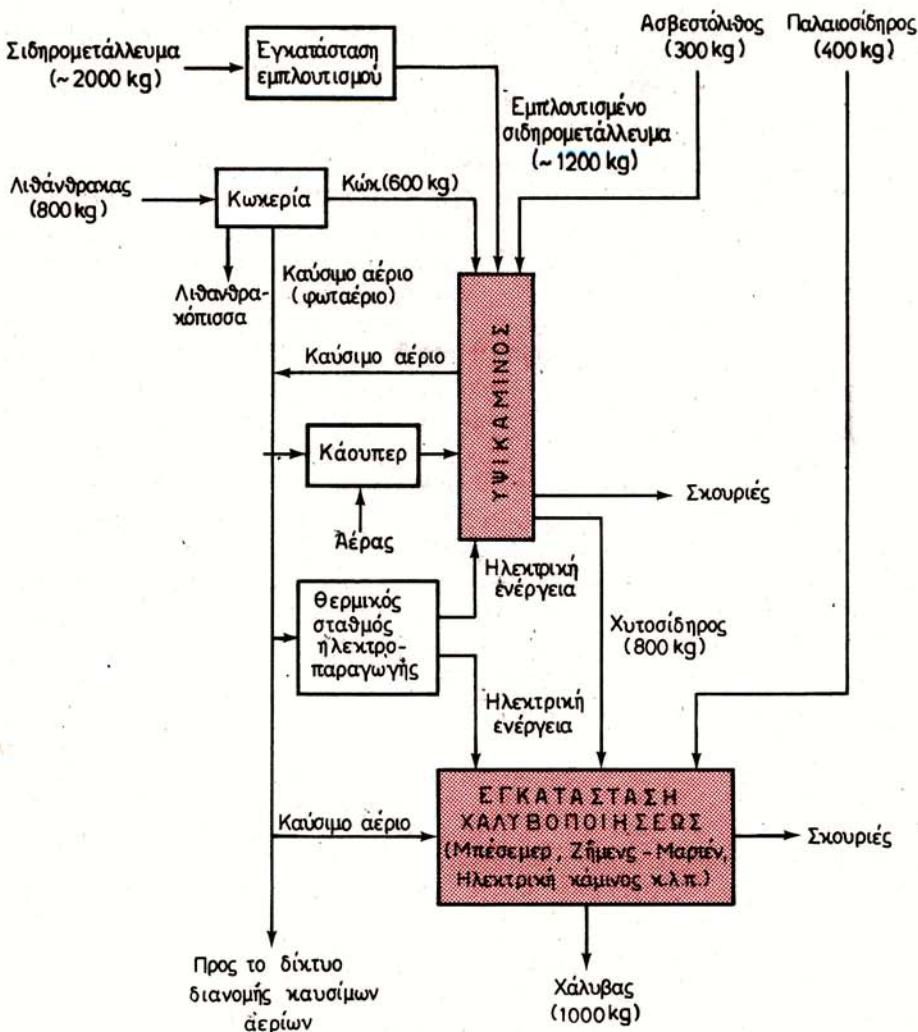
6.2.5 Ο ρόλος των συλλιπασμάτων.

Μαζί με το μεταλλεύμα και το κωκ, από την κορυφή της υψηλαρμίνου εισάγεται και μια ποσότητα ασβεστολίθου ή άλλων βοηθητικών υλών (**συλλιπάσματα**) για τη δέσμευση και απομάκρυνση των αχρήστων ή βλαβερών προσμίξεων του μεταλλεύματος. Π.χ. οι πυριτικές προσμίξεις των μεταλλεύμάτων αντιδρούν με το οξείδιο του ασβεστίου, που σχηματίζεται από τη θερμική διάσπαση του ασβεστολίθου στο εσωτερικό της καμίνου και μετατρέπονται σε πυριτικό ασβέστιο:



Έτσι οι δύστηκτες προσμίξεις του μεταλλεύματος (π.χ. το σημείο τήξεως του διοξείδιου του πυριτίου είναι 1610°C) μετατρέπονται σε ενώσεις χαμηλότερου σημείου τήξεως (το πυριτικό ασβέστιο τήκεται στους 1200°C περίπου). Οι σχετικά εύτηκτες αυτές ενώσεις, που σχηματίζονται από την αντίδραση των συλλιπασμάτων με τις προσμίξεις του μεταλλεύματος, ονομάζονται **σκουριάτα**. Οι σκουριές είναι πολύ ελαφρότερα σώματα από το σίδηρο. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα των σκου-

* Η ίδια λέξη χρησιμοποιείται επίσης, όπως γνωρίζομε, για το καστανόχρωμο προϊόν της οξειδώσεως του σιδήρου, που καλύπτει την επιφάνεια των σιδερένιων αντικειμένων όταν εκτεθούν στον αέρα και στην υγρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως στις φωτογραφίες του σχήματος 1.4α. Πρόκειται βέβαια για διαφορετικά σώματα. Επειδή όμως έχουν την ίδια ονομασία, μπορεί να δημιουργηθεί σύγχυση. Η σκουριά των σιδερένιων αντικειμένων είναι ένυδρα οξείδιο με χημικό τύπο περίπου $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Οι σκουριές της χαλυβουργίας είναι μίγματα διαφόρων πυριτικών ενώσεων, κυρίως του ασβεστίου, του μαγνησίου και του αργιλίου.



Σχ. 6.2ε.

Διάγραμμα ροής υλικών για την παραγωγή ενός τόνου χάλυβα.

Στο παράδειγμα του διαγράμματος, η τροφοδοσία χυτοσιδήρου και παλαιοσιδήρου στην εγκατάσταση χαλυβοποιήσεως είναι σε αναλογία 2:1.

ριών είναι περίπου $2,5 \text{ g/cm}^3$, ενώ του σιδήρου είναι $7,86 \text{ g/cm}^3$. Έτσι τα τήγματα των σκουριών και του χυτοσιδήρου, που συγκεντρώνονται στη βάση της υψηλαμίνου, σχηματίζουν δυο διαφορετικά στρώματα, με τις σκουριές να επιπλέουν στο χυτοσιδήρο. Ο διαχωρισμός των δύο τηγμάτων είναι εύκολος, με τη χρησιμοποίηση στομίων εξαγωγής που βρίσκονται σε διαφορετικό ύψος στο τοίχωμα της καμίνου. Το στόμιο εξαγωγής των σκουριών είναι περίπου 1m ψηλότερα από το στόμιο εξαγωγής του χυτοσιδήρου.

Στον πίνακα 6.2.1 βλέπομε ότι οι ποσότητες των σκουριών που σχηματίζονται στην υψηλαμίνο είναι πολύ σημαντικές. Βλέπομε επίσης ότι από τα σώματα που διακινούνται στην υψηλαμίνο, τη μεγαλύτερη μάζα δεν την έχει το σιδηρομετάλ-

λευμα ή ο χυτοσίδηρος, όπως ίσως νομίζαμε, αλλά ό αέρας που εισάγεται στο κάτω μέρος της καμίνου και τα αέρια που βγαίνουν από την κορυφή της.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.1

Παράδειγμα ισοζυγίου μάζας για την παραγωγή 1 τόννου χυτοσιδήρου σε μια υψηλάνινο Οι ποσότητες των σωμάτων με τα οποία τροφοδοτείται η υψηλάνινος, δύος άλλωστε και κάθε χημικός αντιδραστήρας, ισούνται με τη συνολική ποσότητα των προϊόντων που εξάγονται, ύστερα από την συμπλήρωση της διεργασίας

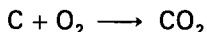
Φορτίο		Προϊόντα	
Σιδηρομετάλλευμα	2000 kg	Χυτοσίδηρος	1000 kg
Κωκ	900 kg	Σκουριές	700 kg
Ασβεστόλιθος	300 kg	Αέρια της υψηλάνινου	4500 kg
Θερμός αέρας	3000 kg		
Σύνολο	6200 kg	Σύνολο	6200 kg

Ισοζύγια μάζας, όπως του πίνακα 6.2.1, ισχύουν σε όλους τους αντιδραστηρες και στηρίζονται στην αρχή της διατηρήσεως της μάζας. Τα αντίστοιχα **ισοζύγια ενέργειας**, στους αντιδραστήρες που γίνεται ενέργειακή ανταλλαγή, στηρίζονται στην αρχή διατηρήσεως της ενέργειας.

Για τα παραπροϊόντα της υψηλάνινου επιδιώκεται να γίνεται η καλύτερη δυνατή αξιοποίηση. Έτσι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα εξερχόμενα αέρια καίγονται στους προθερμαντήρες (κάουπερ) και θερμαίνουν τον αέρα που εισάγεται στην υψηλάνινο (σχ. 6.2ε). Επίσης, οι σκουριές μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην οδοποιία, στην οικοδομική ως μονωτικό της θερμότητας και του ήχου, ως πρόσθετο στο τσιμέντο κλπ.

6.2.6 Ο καθαρισμός του χυτοσιδήρου.

Είδαμε παραπάνω ότι ο χυτοσίδηρος που εξάγεται από την υψηλάνινο περιέχει ένα μεγάλο ποσοστό προσμίξεων. Κυρίως περιέχει 3,0-4,5% C, μέχρι 1% S, μέχρι 2% P, μέχρι 3,5% Si και μέχρι 4% Mn. Το μεγάλο ποσοστό των προσμίξεων αυτών έχει βλαβερή επίδραση στις ιδιότητες του χυτοσιδήρου. Π.χ. είναι πολύ εύθραυστος και σκληρός, με αποτέλεσμα να είναι ακατάλληλος για οποιαδήποτε σχεδόν χρήση. Μια μικρή βελτίωση των ιδιοτήτων του χυτοσιδήρου γίνεται συχνά με διαβίβαση αέρα ή ανάμιξη του τήγματος με αιματίτη (σχ. 6.2στ) για την οξείδωση ενός μέρους του άνθρακα και των άλλων προσμίξεων:



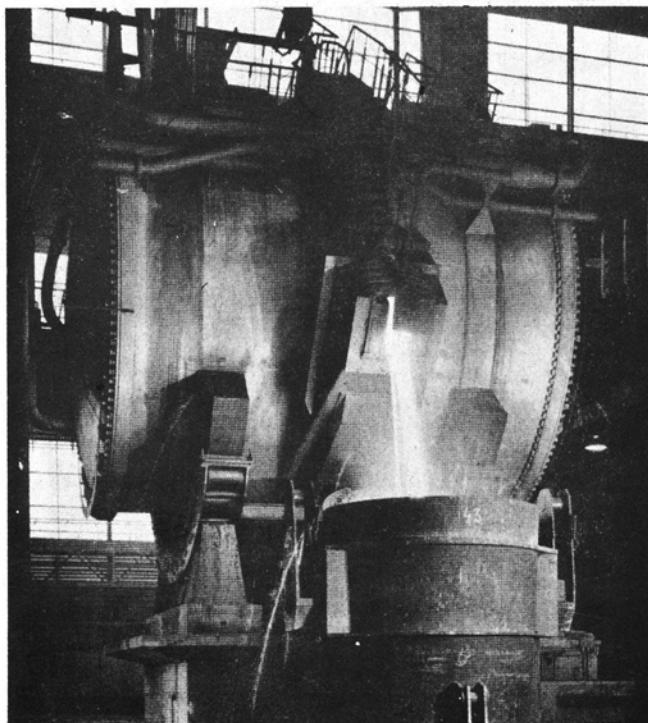
Ο κατεργασμένος αυτός χυτοσίδηρος (μαντέμι) περιέχει περίπου 2,5% C. Εξακολουθεί να είναι αρκετά εύθραυστος και δύσχρηστος, είναι όμως κατάλληλος για την κατασκευή βαριών χυτών αντικειμένων, όπως βάσεις μηχανημάτων, σχάρες υπονόμων, σωλήνες κλπ.

6.2.7 Η χαλυβοποίηση του χυτοσιδήρου.

Ουσιαστική βελτίωση των ιδιοτήτων του χυτοσιδήρου γίνεται στη συνέχεια με

τη μετατροπή του σε χάλυβα. Αυτό απαιτεί την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των προσμίξεων και τη διατήρηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα σε καθορισμένα όρια, ανάλογα με την ποιότητα του παραγόμενου χάλυβα. Π.χ. όταν ο χάλυβας περιέχει μέχρι 0,3% C είναι σχετικά μαλακός και πλαστικός, κατάλληλος για την κατασκευή ελασμάτων (χαλυβδόφυλλα, λαμαρίνες), καρφών, συριμάτων. Λίγο περισσότερο άνθρακα περιέχει ο χάλυβας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των μπετόβεργων της οικοδομικής (ράβδοι οπλισμένου σκυροδέματος, μπετόν αρμέ) και των σιδηροδοκών των μεταλλικών κατασκευών (γέφυρες, σκελετοί κτιρίων ή πλοίων). Όταν η περιεκτικότητα σε άνθρακα ξεπερνά τα 0,6%, ο χάλυβας παρουσιάζει μεγάλη σκληρότητα και χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή σιδηροτροχιών, ελατήριών και εργαλείων (πριόνια, λίμες, σφυριά, κοπίδια).

Η μετατροπή του χυτοσίδηρου σε χάλυβα διεξάγεται με διάφορες μεθόδους. Γενικό πάντως χαρακτηριστικό είναι ότι οι μέθοδοι χαλυβοποιήσεως είναι ασυνεχείς, ενώ η λειτουργία της υψηλαμίνου είναι, όπως είδαμε, συνεχής. Επίσης, οι διεργασίες για την παραγωγή του χάλυβα διεξάγονται σε υψηλή θερμοκρασία, ώστε το υλικό να είναι σε κατάσταση τήγματος. Επομένως δεν συμφέρει να αφεθεί να ψυχθεί ο τηγμένος χυτοσίδηρος και να στερεοποιηθεί, γιατί θα έπρεπε τότε να δαπανηθεί νέα ποσότητα θερμικής ενέργειας για την επανάτηξή του και τη συνέχιση της κατεργασίας χαλυβοποιήσεως. Γιαυτό ο χυτοσίδηρος διατηρείται τηγμένος στον αναμίκτη (σχ: 6.2στ) μέχρι τη μεταφορά του με κάδους στις καμίνους μετατροπής του σε χάλυβα. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η σπατάλη θερμικής ενέργειας.



Σχ. 6.2στ.

Απόχυση κατεργασμένου χυτοσίδηρου, ύστερα από την ανάμιξη με αιματίτη σε μεγάλο κυλινδρικό αναμίκτη, χωρητικότητας 1800 τόννων.

Εκτός από τον χυτοσίδηρο, μια άλλη πολύ σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή του χάλυβα είναι ο **παλαιοσίδηρος** (σκραπ). Με την ονομασία αυτή χαρακτηρίζονται τα απορρίματα του χυτοσιδήρου και του χάλυβα, που προέρχονται από ελατωματικές ή άχρηστες κατασκευές, μεταχειρισμένα αντικείμενα, ελάσματα από τη διάλυση πλοίων, αποκόμματα από τους χάλυβες που κατεργάζονται οι βιομηχανίες μεταλλικών κατασκευών, παλιές σιδηροτροχιές, παλιά αυτοκίνητα, κονσερβοκούτια κλπ. (σχ. 6.2ζ). Δηλαδή ο παλαιοσίδηρος είναι γενικά ένα ανομοιογενές σύνολο από σκουριασμένα κομμάτια χυτοσιδήρου και χάλυβα διαφόρων ποιοτήτων. Η χημική του όμως σύσταση είναι περίπου ενιαία, αφού αποτελείται ουσιαστικά από σίδηρο, άνθρακα, το οξείδιο του σιδήρου των σκουριασμένων επιφανειών καθώς και τις συνηθισμένες προσμίξεις του χυτοσιδήρου και του χάλυβα. Πρόκειται δηλαδή για ιλικό έτοιμο σχεδόν για την παραγωγή χάλυβα. Στην πραγματικότητα, η χρησιμοποίηση του παλαιοσιδήρου ως πρώτη ύλη της χαλυβουργίας αποτελεί μια ανακύκλωση των μεταχειρισμένων ή αχρήστων προϊόντων σιδήρου για την παραγωγή νέας ποσότητας χάλυβα.



Σχ. 6.2ζ.

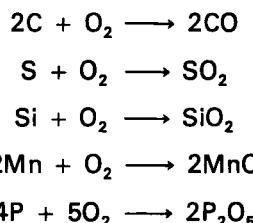
Σωρός παλαιοσιδήρου από διάφορα χαλύβδινα απορρίματα.

Η μεταφορά του παλαιοσιδήρου από το σωρό γίνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρομαγνήτη που είναι αναρτημένος στη γερανογέφυρα.

Συνήθως, η κατεργασία του χυτοσιδήρου και του παλαιοσιδήρου γίνεται συγχρόνως. Ο παλαιοσιδήρος προστίθεται στο τήγμα του χυτοσιδήρου στις καμίνους της χαλυβουργίας, σε αναλογία 20-50%, και το σχηματιζόμενο ενιαίο τήγμα μετατρέπεται στη συνέχεια σε χάλυβα. Οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι χαλυβοποιήσεως είναι πολλές και έχουν ονομασίες, που προέρχονται συνήθως από τα ονόματα των εφευρετών τους, όπως οι άγγλοι Bessemer και Thomas, ο γερμανός Siemens και ο γάλλος Martin. Οι κυριότερες από αυτές είναι οι παρακάτω τέσσερις:

6.2.8 Μέθοδος Μπέσεμερ.

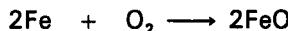
Όπως είδαμε στην παράγραφο 2.2, ο μετατροπέας ή μεταλλάκτης Μπέσεμερ (Bessemer) είναι ένας θερμικός αντιδραστήρας, μία κάμινος κυκλικού περίπου σχήματος με διάτρητο πυθμένα (σχ. 2.2ι). Εσωτερικά, ο μεταλλάκτης έχει επένδυση από πυρίμαχο υλικό, που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου και αντέχει σε θερμοκρασίες μέχρι 1900°C περίπου. Το τήγμα του χυτοσιδήρου μεταφέρεται από τον αναμίκτη με κάδους και χύνεται μέσα στο μεταλλάκτη όπου προστίθεται επίσης και ανάλογη ποσότητα παλαιοσιδήρου. Στη συνέχεια διαβιβάζεται μέσω του πυθμένα του μεταλλάκτη αέρας με πίεση και το οξυγόνο του οξειδώνει το μεγαλύτερο μέρος των διαφόρων προσμίξεων. Οι αντίστοιχες εξισώσεις μπορούν να γραφούν:



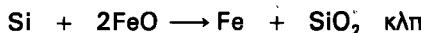
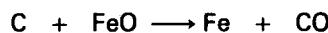
ενώ συγχρόνως το οξείδιο του σιδήρου της σκουριάς του παλαιοσιδήρου ανάγεται από τον άνθρακα του χυτοσιδήρου και μετατρέπεται σε σίδηρο:



Στην πραγματικότητα, το οξυγόνο του αέρα δεν οξειδώνει κατευθείαν τις παραπάνω προσμίξεις, αλλά προηγείται η οξείδωση ενός μέρους του σιδήρου και ο σχηματισμός μονοξειδίου του σιδήρου



που μεσολαβεί για τη μεταφορά του οξυγόνου προς τις προσμίξεις. Δηλαδή το μονοξείδιο του σιδήρου δρα ως φορέας του οξυγόνου για τη διεξαγωγή, αμέσως κατόπιν, των αντιδράσεων:

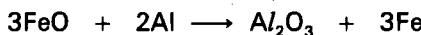


που προκαλούν την οξείδωση των προσμίξεων.

Οι παραπάνω αντιδράσεις, κατά την εμφύσηση του αέρα, είναι εξώθερμες και προκαλούν μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας του τήγματος. Με την προσθήκη όμως του παλαιοσιδήρου ψύχεται κάπως το τήγμα και έτσι η θερμοκρασία του συγκρατείται κάτω από τους 1600°C περίπου, ώστε να μην είναι επικίνδυνη για την αντοχή της πυρίμαχης επενδύσεως του μεταλλάκτη.

Το μονοξείδιο του άνθρακα που σχηματίζεται κατά τη διεργασία, καίγεται με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα που συναντά στο στόμιο του μεταλλάκτη και μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Στα καυσαέρια απομακρύνεται επίσης και το διοξείδιο του θείου, ενώ τα οξείδια του πυριτίου και του μαγγανίου είτε παρασύρονται με τα καυσαέρια είτε αποχωρίζονται ως σκουριά. Πρόβλημα δημιουργεί μόνο το οξείδιο του φωσφόρου, γιατί μένει διαλυμένο στο τήγμα και έτσι ο παραγόμενος χάλυβας γίνεται εύθραυστος λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε φωσφόρο. Γι' αυτό όταν ο χυτοσιδηρος προέρχεται από μετάλλευμα πλούσιο σε προσμίξεις φωσφόρου, εφαρμόζεται μια παραλλαγή της μεθόδου Μπέσεμερ, κατάλληλη για την κατεργασία φωσφορούχου χυτοσιδήρου, η μέθοδος Τόμας.

Στο τήγμα του μετάλλου παραμένει επίσης διαλυμένη μια μικρή ποσότητα περίσσειας μονοξειδίου του σιδήρου, που σχηματίσθηκε από τη διαβίβαση του αέρα και δεν καταναλώθηκε από τις προσμίξεις με τις αντιδράσεις που γράψαμε παραπάνω. Για τη δέσμευση του οξυγόνου της μικρής αυτής ποσότητας του μονοξειδίου του σιδήρου και τη μετατροπή της σε σίδηρο, ακολουθεί η **αποξείδωση** του τήγματος, ύστερα από τη συμπλήρωση της οξειδώσεως των προσμίξεων και τη διακοπή της διαβιβάσεως του αέρα. Η αποξείδωση γίνεται με την προσθήκη υπολογισμένης ποσότητας σιδηροπυριτίου (κράματος σιδήρου και πυριτίου) ή αλουμινίου, που ανάγει το μονοξείδιο του σιδήρου:

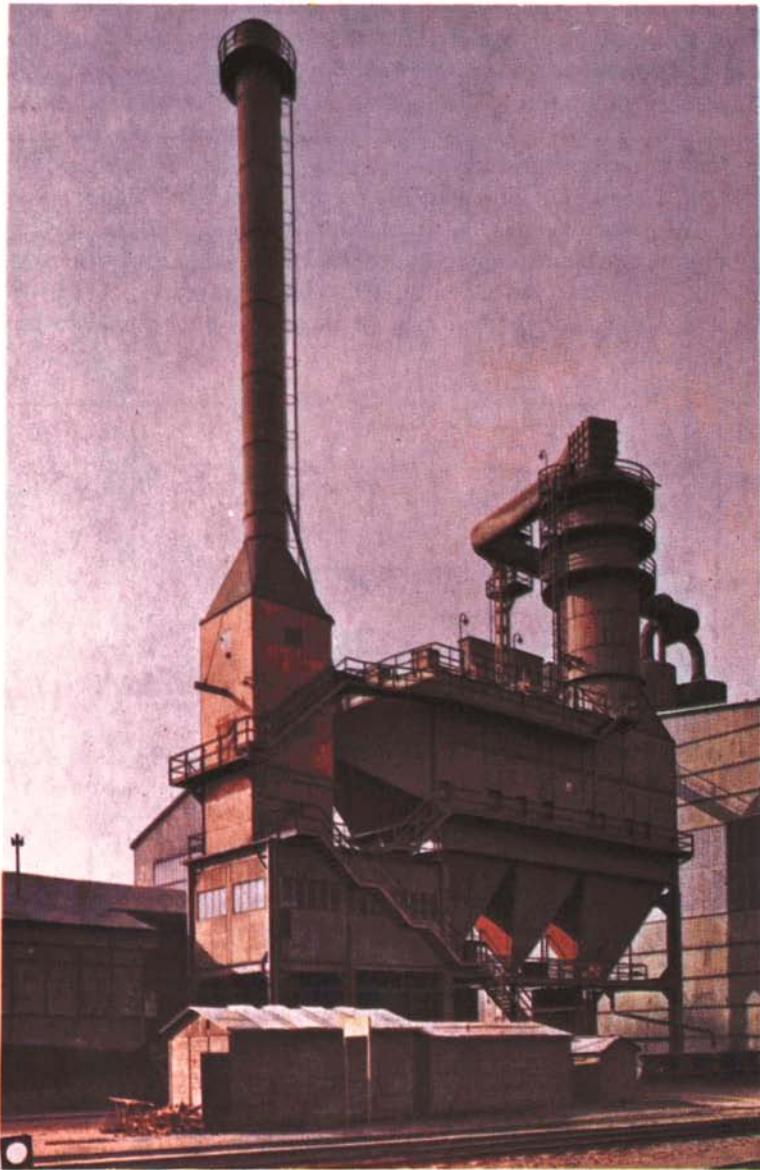


και το οξείδιο του πυριτίου ή του αργιλίου, που σχηματίζεται, απομακρύνεται στη σκουριά.

Η οξείδωση των προσμίξεων με την εμφύσηση του αέρα στο μεταλλάκτη Μπέσεμερ γίνεται σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα, περίπου 20-30'. Δεν υπάρχει επομένως αρκετός διαθέσιμος χρόνος για τον προσεκτικό έλεγχο της πορείας του καθαρισμού του τήγματος και της συστάσεως του παραγόμενου χάλυβα. Γιαυτό ο χάλυβας Μπέσεμερ είναι συνήθως κατώτερης ποιότητας από τους χάλυβες που παράγονται με τις άλλες μεθόδους που περιγράφονται παρακάτω. Είναι όμως επίσης και φθηνότερος.

Η ορμητική εμφύσηση του αέρα στο μεταλλάκτη Μπέσεμερ και επομένως η άφθονη παρουσία οξυγόνου, προκαλεί την πλήρη σχεδόν καύση του άνθρακα που περιέχεται στο τήγμα. Συνήθως η περιεκτικότητα σε άνθρακα πέφτει κάτω από 0,02%, ποσότητα δηλαδή πολύ χαμηλότερη από την απαιτούμενη περιεκτικότητα άνθρακα στις περισσότερες ποιότητες του χάλυβα. Γιαυτό το λόγο, ύστερα από τη διακοπή της διαβιβάσεως του αέρα, γίνεται προσθήκη στο τήγμα που περιέχει ο μεταλλάκτης, των καταλλήλων ποσοτήτων διαφόρων ανθρακούχων υλικών, όπως ο ανθρακίτης και ο κατεργασμένος χυτοσιδηρος, ώστε να αποκτήσει την επιθυμητή περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Έχει γίνει φανερό από τα παραπάνω ότι καθώς το ορμητικό ρεύμα του αέρα, που εμφυσάται στο μεταλλάκτη Μπέσεμερ, παρασύρει καπνούς και κονιορτό από οξείδια και σκουριά, τα καυσαέρια που εκπέμπονται θα είναι πάρα πολύ ακάθαρτα. Η αποβολή τους στην ατμόσφαιρα θα προκαλούσε μεγάλη ρύπανση στο περιβάλλον. Επιβάλλεται, λοιπόν, πριν διαβιβασθούν τα καυσαέρια αυτά στην καπνοδόχο, να προηγηθεί η πλύση τους με νερό ή και ο ηλεκτροστατικός καθαρισμός τους (σχ. 6.2η).



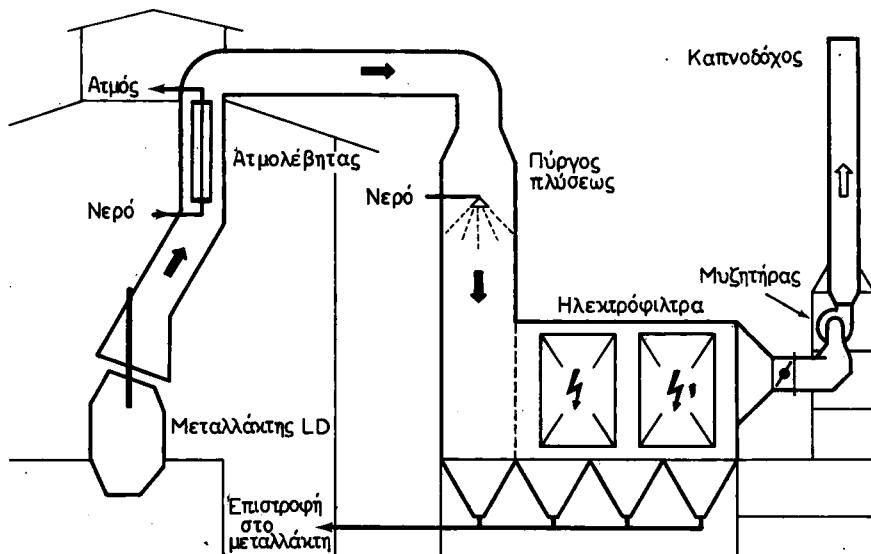
Σχ. 6.2η.

Διαδοχικός καθαρισμός των καυσαερίων ενός μεταλλάκτη Μπέσεμερ σε πύργο πλύσεως με νερό (δεξιά) και σε δύο ηλεκτρόφιλτρα, πριν αποσταλούν στην καπνοδόχο (αριστερά). Η σκόνη που συγκρατείται στα ηλεκτρόφιλτρα ανακυκλώνεται στη συνέχεια επιστρέφοντας στο μεταλλάκτη.

6.2.9 Μιά επιτυχημένη τροποποίηση.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί και τείνει να επικρατήσει μια μέθοδος, στην οποία δεν γίνεται εμφύσηση αέρα στο μεταλλάκτη αλλά καθαρού οξυγόνου. Η τροποποίηση αυτή της μεθόδου Μπέσεμερ εφαρμόσθηκε για πρώτη φορά στα χαλυβουργεία Linz και Donawitz, γιαυτό ονομάζεται μέθοδος L.D. (ελ-ντε) από τα αρχικά των αυστριακών αυτών πόλεων.

Η χρησιμοποίηση καθαρού οξυγόνου αντί για το μίγμα οξυγόνου-αζώτου, που αποτελεί τον ατμοσφαιρικό αέρα, έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη και μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας λόγω των εξωθέρμων αντιδράσεων της οξειδώσεως των προσμίξεων, αφού τώρα δεν αφαιρείται θερμότητα για τη θέρμανση του αζώτου του αέρα. Έτσι η οξειδώση των προσμίξεων διεξάγεται ταχύτερα και πληρέστερα. Για την προστασία όμως της πυρίμαχης επενδύσεως του μεταλλάκτη L.D. από την έντονη φθορά, που θα προκαλούσαν οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες, η εμφύσηση του οξυγόνου δεν γίνεται μέσω του πυθμένα, αλλά με υδρόψυκτο σωλήνα που εισάγεται από το στόμιο του μεταλλάκτη. Η θερμότητα των καυσαερίων που εκπέμπονται από τους μεταλλάκτες L.D., αξιοποιείται συνήθως με την τοποθέτηση ενός ατμολέβητη στον αγωγό που τα διοχετεύει προς την εγκατάσταση καθαρισμού τους (σχ. 6.2θ).



Σχ. 6.2θ.

Η διαδρομή των καυσαερίων ενός μεταλλάκτη L.D. μέχρι την αποβολή τους στην ατμόσφαιρα.

6.2.10 Μέθοδος Τόμας.

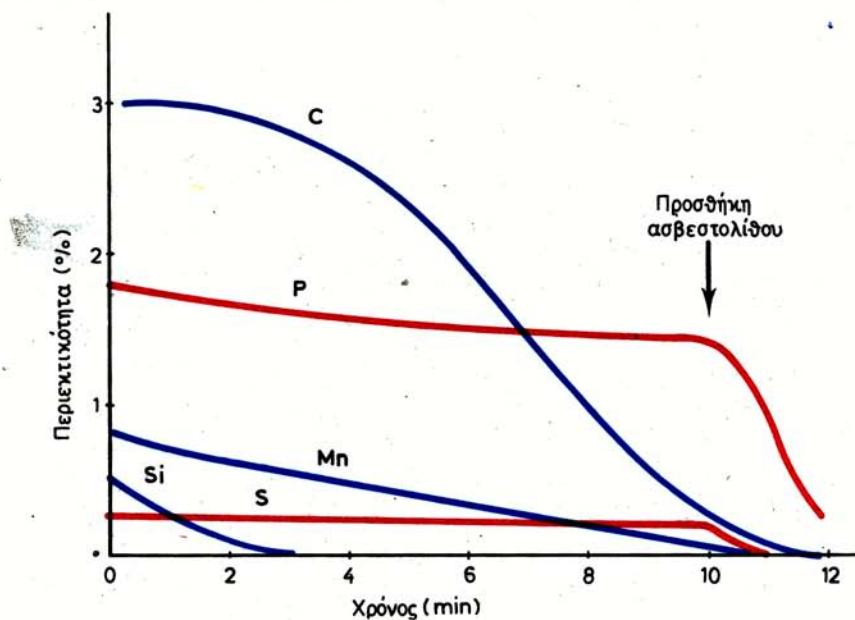
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν ο χυτοσίδηρος περιέχει μεγάλες προσμίξεις φωσφόρου, η μετατροπή του σε χάλυβα γίνεται με εφαρμογή της μεθόδου Τόμας (Thomas). Η λειτουργία του μεταλλάκτη Τόμας είναι όμοια με του μεταλλάκτη Μπέσεμερ. Και στις δυό περιπτώσεις γίνεται εμφύσηση αέρα από τον πυθμέ-

να του μεταλλάκτη. Η ουσιαστική διαφορά βρίσκεται στην προσθήκη ασβεστολίθου στο μεταλλάκτη Τόμας, ώστε το οξείδιο του ασβεστίου να δεσμεύσει το οξείδιο του φωσφόρου και να το αποσπάσει από το τίγμα του μετάλλου με τη μορφή του βασικού φωσφορικού ασβεστίου:



Το προϊόν αυτό, μαζί με τα προϊόντα της οξειδώσεως των άλλων προσμίξεων του χυτοσιδήρου (SiO_2 , MnO) σχηματίζει σκουριά που επιπλέει στο τίγμα του χάλυβα και αποχωρίζεται. Στη σκουριά αυτή περιέχεται τελικά περίπου 15-20% P_2O_5 . Ακριβώς λόγω της υψηλής της περιεκτικότητας σε φωσφόρο, και μάλιστα σε μορφή κατάλληλη για τη διατροφή των φυτών, η σκουριά του μεταλλάκτη Τόμας αλέθεται, ύστερα από την στερεοποίησή της, και χρησιμοποιείται ως φωσφορικό λίπασμα για τη λίπανση των αγρών.

Παράλληλα, η απαλλαγή του τίγματος από το φωσφόρο είναι σχεδόν πλήρης. Το ποσοστό που παραμένει τελικά στο χάλυβα δεν ξεπερνά συνήθως το 0,02 ως 0,06% P, είναι δηλαδή ασήμαντο. Στο σχήμα 6.2i δίνεται ένα παράδειγμα μεταβολής της περιεκτικότητας του τίγματος σε προσμίξεις, κατά τη διάρκεια της εμφυσήσεως του αέρα στο μεταλλάκτη Τόμας. Βλέπομε ότι η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται ουσιαστικά ύστερα από την προσθήκη του ασβεστολίθου κατά το δέκατο λεπτό της διεργασίας.



Σχ. 6.2i.

Διάγραμμα μεταβολής της περιεκτικότητας των προσμίξεων στο τίγμα του μεταλλάκτη Τόμας κατά τα πρώτα λεπτά της εμφυσήσεως του αέρα.

Η προσθήκη όμως του ασβεστολίθου στο μεταλλάκτη δημιουργεί πρόβλημα για την αντοχή της πυρίμαχης επενδύσεώς του. Το διοξείδιο του πυριτίου, που, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι το κύριο συστατικό της εσωτερικής επενδύ-

σέως του μεταλλάκτη, συμπεριφέρεται σαν ισχυρό οξύ, στις υψηλές θερμοκρασίες, και αντιδρά πάρα πολύ γρήγορα με το οξείδιο του ασβεστού του ασβεστολίθου, σχηματίζοντας εύτηκτο πυριτικό ασβέστιο:



Οι αντιδράσεις αυτές, που μας είναι ήδη γνωστές από τη δράση των συλλιπασμάτων στην υψηλόματινο, έχουν ως αποτέλεσμα τη γρήγορη φθορά της επενδύσεως του μεταλλάκτη, ώστε η μέθοδος να μην είναι τελικά εφαρμόσιμη. Το πρόβλημα λύθηκε με τη χρησιμοποίηση ειδικής πυρίμαχης επενδύσεως στο μεταλλάκτη Τόμας, που αποτελείται από οξείδια του μαγνησίου και του ασβεστού. Η επένδυση αυτή αντέχει σε 200 περίπου διαδοχικές χρήσεις του μεταλλάκτη, που είναι ένα πολύ ικανοποιητικό χρονικό διάστημα. Η αντοχή πάντως της πυριτικής επενδύσεως στους μεταλλάκτες Μπέσεμερ και L.D. είναι ακόμα μεγαλύτερη και φθάνει τις 700 περίπου διαδοχικές χρήσεις.

6.2.11 Μέθοδος της ηλεκτρικής καμίνου.

Η Θέρμανση των ηλεκτρικών καμίνων της χαλυβουργίας γίνεται συνήθως με τη δημιουργία βολταϊκού τόξου μεταξύ ηλεκτροδίων από άνθρακα ή μεταξύ των ηλεκτροδίων και του τήγματος. Όπως σε όλες τις καμίνους της μεταλλουργίας, η εσωτερική επένδυση είναι από πυρίμαχο υλικό (σχ. 6.2ια).

Εκτός από το χυτοσίδηρο και τον παλαιοσίδηρο, στις ηλεκτρικές καμίνους γίνεται προσθήκη και μικρής ποσότητας πλούσιου σιδηρομεταλλεύματος, συνήθως



Σχ. 6.2ια.

Κτίσιμο της επενδύσεως της λεκάνης μιας ηλεκτρικής καμίνου με πυρίμαχες πλίνθους.

αιματίτη. Έτσι, στην οξείδωση των προσμίξεων δεν συμμετέχει μόνο το ελεύθερο οξυγόνο του αέρα, αλλά και το δεσμευμένο οξυγόνο του αιματίτη, Π.χ.



Η οξείδωση των προσμίξεων, στην ηλεκτρική κάμινο, γίνεται με βραδύτερο ρυθμό από ό,τι στις μεθόδους του μεταλλάκτη και έτσι δίνεται η δυνατότητα προσεκτικής παρακολουθήσεως της πορείας της διεργασίας και εξετάσεως της συστάσεως του τήγματος (σχήματα 6.2ιβ και 6.2ιγ). Το αποτέλεσμα είναι ότι συνήθως ο χάλυβας που παράγεται στις ηλεκτρικές καμίνους είναι καλύτερης ποιότητας από τους χάλυβες των άλλων μεθόδων της χαλυβουργίας.



Σχ. 6.2ιβ.

Παραλαβή δείγματος με την εισαγωγή μιας κουτάλας στο τήγμα της ηλεκτρικής καμίνου.

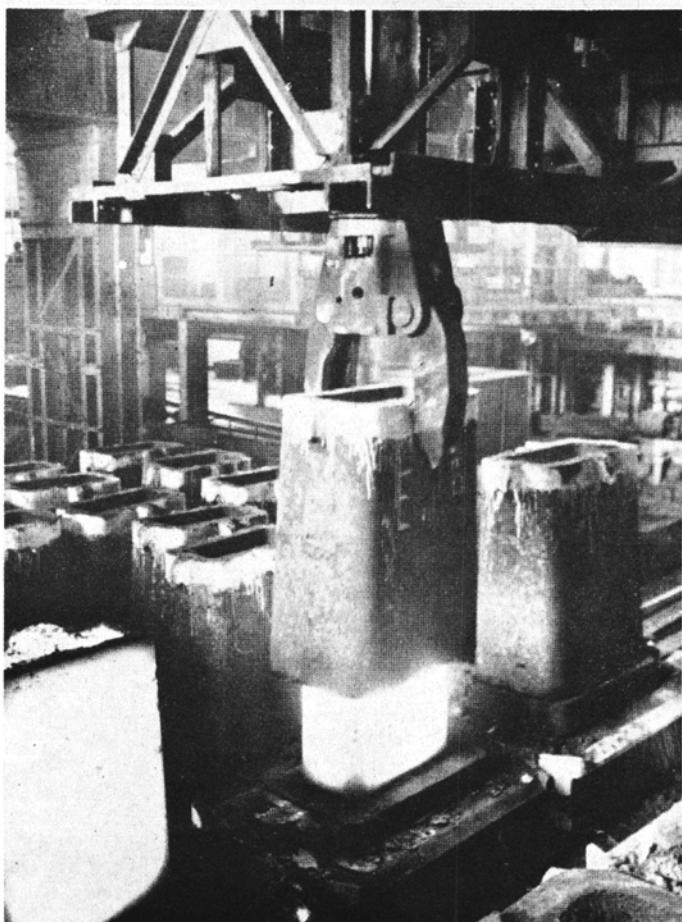


Σχ. 6.2ιγ.

Το δείγμα αδειάζεται από την κουτάλα για οπτική εξέταση και αποστολή στη συνέχεια στο εργαστήριο του εργοστασίου για χημική ανάλυση.

Επίσης, επειδή είναι δυνατός και εύκολος ο ακριβής έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας τους, οι ηλεκτρικές κάμινοι χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή του κοινού χάλυβα σε ειδικούς χάλυβες. Η παραγωγή των κραμάτων αυτών γίνεται με την προσθήκη στο τήγμα του χάλυβα, μέσα στην ηλεκτρική κάμινο, καθορισμένων ποσοτήτων μετάλλων ή κραμάτων διαφόρων στοιχείων (χρωμίου, νικελίου, πυριτίου, μαγγανίου κλπ), ώστε το τήγμα να αποκτήσει την επιθυμητή τελική σύσταση και τις αντίστοιχες ιδιότητες των ειδικών χαλύβων. Π.χ. η προσθήκη χρωμίου προκαλεί αύξηση της σκληρότητας του χάλυβα, η προσθήκη νικελίου ή πυριτίου βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση ενώ η προσθήκη μαγγανίου προκαλεί το σχηματισμό χαλύβων με μεγάλη αντοχή στις κρούσεις και στην τριβή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Υστερα από τη συμπλήρωση της οξειδώσεως των προσμίξεων και τον καθαρισμό του τήγματος του χάλυβα, καθώς και την τήξη των προσθηκών, στην περίπτωση των ειδικών χαλύβων, ώστε να σχηματισθεί ομοιογενές τήγμα, διακόπτεται η



Σχ. 6.21δ.

Ανύψωση με γερανό ενός καλουπιού ύστερα από τη στρεοποίηση του πλινθώματος, που είναι ακόμα πυρωμένο, όπως φαίνεται από την οψη του.

τροφοδοσία των ηλεκτροδίων με ηλεκτρικό ρεύμα. Αμέσως κατόπιν μπαίνει σε λειτουργία ένας υδραυλικός μηχανισμός που γέρνει την ηλεκτρική κάμινο και το τίγμα χύνεται από το στόμιο της σε κάδους (σχ. 2.2κ). Στη συνέχεια οι κάδοι μεταφέρονται στο χυτήριο της χαλυβουργίας, όπου ο χάλυβας χύνεται σε καλούπια και παίρνει, με τη στερεοποίησή του, τη μορφή χυτών αντικειμένων ή μεγάλων όγκων (πλινθώματα, χελώνες) που χρησιμοποιούνται παραπέρα για την κατασκευή των διαφόρων χαλυβδίνων προϊόντων (σχ. 6.2ιδ).

6.2.12 Η μορφοποίηση του χάλυβα.

Ειδικότερα, για την παραγωγή ράβδων με καθορισμένες διατομές (προφίλ, μορφοσίδηρος) και ελασμάτων (χαλυβδοφύλλων), τα πλινθώματα περνούν από διαδοχικά έλαστρα που συμπιέζουν τους χαλύβδινους όγκους και τους δίνουν την επιθυμητή μορφή (σχ. 6.2ιε). Σε άλλα μηχανήματα γίνεται τράβηγμα του χάλυβα και μετατρέπεται σε βέργες ή σύρματα. Οι κατεργασίες αυτές μορφοποιήσεως διεξάγονται είτε όταν το πλίνθωμα είναι ακόμα θερμό είτε ύστερα από τη ψύξη του. Τα αντίστοιχα προϊόντα έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Π.χ. τα ελάσματα της ψυχρής εξελάσεως είναι σκληρότερα και μπορούν να αποκτήσουν λεπτότερο πάχος από εκείνα της θερμής εξελάσεως.



Σχ. 6.2ιε.

Διαδοχικά έλαστρα για την παραγωγή χαλυβδίνων ελασμάτων.

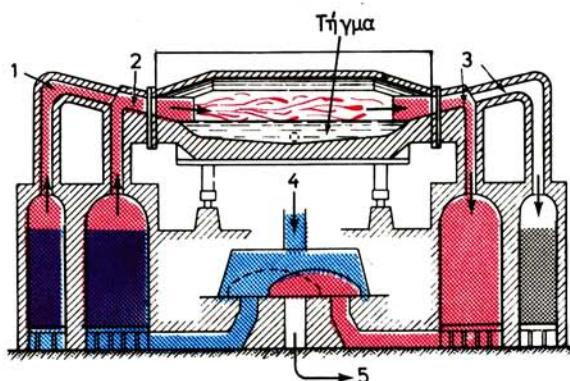
Σήμερα εφαρμόζεται επίσης σε πολλές χαλυβουργίες η μέθοδος της συνεχούς χυτεύσεως του χάλυβα, ανάλογη με την αντίστοιχη μέθοδο που συναντήσαμε στην υαλουργία. Ο τηγμένος χάλυβας μετατρέπεται κατευθείαν και συνεχώς σε

μισοέτοιμα προϊόντα (μπιγέτες), χωρίς να μεσολαβήσει το χύσιμο σε καλούπια και ο σχηματισμός πλινθωμάτων.

6.2.13 Μέθοδος Ζήμενς-Μαρτέν.

Η τέταρτη από τις κύριες μεθόδους παραγωγής χάλυβα είναι η Ζήμενς-Μαρτέν που, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ονομασία της προέρχεται από τα ονόματα των εφευρετών της, του γερμανού Siemens και του γάλλου Martin. Η κάμινος της μεθόδου αποτελείται από μια ρηχή λεκάνη, στην οποία τοποθετείται ο τηγμένος χυτοσίδηρος, ο παλαιοσίδηρος και η μικρή ποσότητα του αιματίτη, όπως στην περίπτωση της ηλεκτρικής καμίνου. Το φορτίο των μεγάλων καμίνων Ζήμενς-Μαρτέν φθάνει μέχρι 300 τόννους περίπου και αποτελείται συνήθως από 150 τόννους χυτοσίδηρου, 120 τόννους παλαιοσίδηρου και 30 τόννους αιματίτη.

Η θέρμανση της καμίνου γίνεται με διαβίβαση προθερμασμένων καυσίμων αερίων (από την κωκερία ή την υψηλάμινο) και προθερμασμένου αέρα πάνω από τη λεκάνη, όπου τα αέρια καίγονται και θερμαίνουν το περιεχόμενό της στους 1600 - 1800°C. Η προθέρμανση των αερίων και του αέρα γίνεται στους 800°C περίπου, με τη διοχέτευσή τους σε θαλάμους που είχαν θερμανθεί προηγουμένως από τα καυσαέρια της καμίνου (σχ. 6.2ιστ). Εφαρμόζεται δηλαδή όμοιος τρόπος με την προθέρμανση του αέρα στις καμίνους της υαλουργίας.



Σχ. 6.2ιστ.

Κυκλοφορία των διαφόρων αερίων κατά τη λειτουργία της καμίνου Ζήμενς-Μαρτέν.
1) Θερμά καύσιμα αέρια. 2) Θερμός αέρας. 3) Θερμά καυσαέρια. 4) Ψυχρός αέρας από την ατμόσφαιρα. 5) Ψυχρά καυσαέρια προς την καπνοδόχο.

Για την κατεργασία κάθε φορτίου στην κάμινο Ζήμενς-Μαρτέν απαιτείται χρονικό διάστημα 8 περίπου ωρών. Οι 5 πρώτες ώρες καταναλώνονται για το γέμισμα της καμίνου με το φορτίο των 300 περίπου τόννων, τη θέρμανση και την τήξη. Στις 2 επόμενες ώρες διεξάγεται η οξείδωση και ο αποχωρισμός των προσμίξεων στη σχηματιζόμενη σκουριά και 1 ώρα χρειάζεται για το άδειασμα της καμίνου από τη σκουριά και το τήγμα του έτοιμου χάλυβα και για την προετοιμασία για την επανάληψη της παραγωγικής διαδικασίας με το επόμενο φορτίο (ρύθμιση των συρτών στους θαλάμους προθερμάνσεως, μικροεπισκευές κλπ.).

Παλαιότερα, η μέθοδος Ζήμενς-Μαρτέν ήταν η κυριότερη μέθοδος παραγωγής

χάλυβα. Σήμερα όμως εγκαταλείπεται βαθμαία, γιατί οι άλλες μέθοδοι είναι πιο γρήγορες και συνήθως πλεονεκτικότερες από πλευράς κόστους και ποιότητας προϊόντος.

6.2.14 Η Ελληνική χαλυβουργία.

Στην Ελλάδα υπάρχουν 6 χαλυβουργικές βιομηχανίες, που είναι εγκαταστημένες ανά 2 στην Ελευσίνα, στο Βόλο και στη Θεσσαλονίκη. Η συνολική τους ετήσια παραγωγή είναι 1 200 000 τόννοι χαλυβδίνων προϊόντων, κυρίως ράβδοι οπλισμού του σκυροδέματος και ελάσματα. Το $\frac{1}{3}$ της παραγωγής αυτής εξάγεται στο εξωτερικό, ενώ το υπόλοιπο απορροφάται στο εσωτερικό, καλύπτοντας το μείστο περίπου από την κατανάλωση χαλυβδίνων προϊόντων. Πάντως, η ελληνική παραγωγή χάλυβα είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με τις άλλες βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες. Αντιστοιχεί στο 2% περίπου της παραγωγής των χωρών της Ε.Ο.Κ. ή στο 0,16% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα.

Από τις ελληνικές χαλυβουργίες, μόνο μια είναι κάθετη, έχει δηλαδή υψηλαίνους και ξεκινά από ορυκτές πρώτες ύλες. Και αυτή όμως εισάγει τις κύριες πρώτες ύλες από το εξωτερικό και συγκεκριμένα το λιθάνθρακα για την παραγωγή κωκ και το σιδηρομετάλλευμα εμπλουτισμένο σε περιεκτικότητα περίπου 60% Fe. Σε μικρό ποσοστό, περίπου 10%, γίνεται πρόσμιξη του ελληνικού σιδηρομεταλλεύματος. Ως πρός τον ασβεστόλιθο, που χρησιμοποιείται σαν συλλίπασμα στην υψηλά μινιο, δεν υπάρχει πρόβλημα αποκτήσεως γιατί βρίσκεται αφθονος στην Ελλάδα.

Οι υπόλοιπες ελληνικές χαλυβουργίες χρησιμοποιούν ως κύρια πρώτη ύλη τον παλαιοσίδηρο και τον μετατρέπουν σε χάλυβα, συνήθως σε ηλεκτρικές καμίνους. Υπάρχουν επίσης πολλά μικρά ή μέσου μεγέθους χυτήρια χυτοσιδήρου και χάλυβα.

6.3 Παραγωγή αλουμινίου (αργιλίου)*.

Το κύριο μετάλλευμα που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του αλουμινίου είναι ο βωξίτης, ένα ένυδρο οξείδιο του αργιλίου με προσμίξεις σε διάφορες περιεκτικότητες. Για να είναι ένας βωξίτης οικονομικά εκμεταλλεύσιμος πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 52% Al_2O_3 και λιγότερο από 5% SiO_2 . Τα υπόλοιπα συστατικά του βωξίτη είναι συνήθως περίπου 20% Fe_2O_3 , 13% H_2O , 2% TiO_2 και άλλες άχρηστες προσμίξεις.

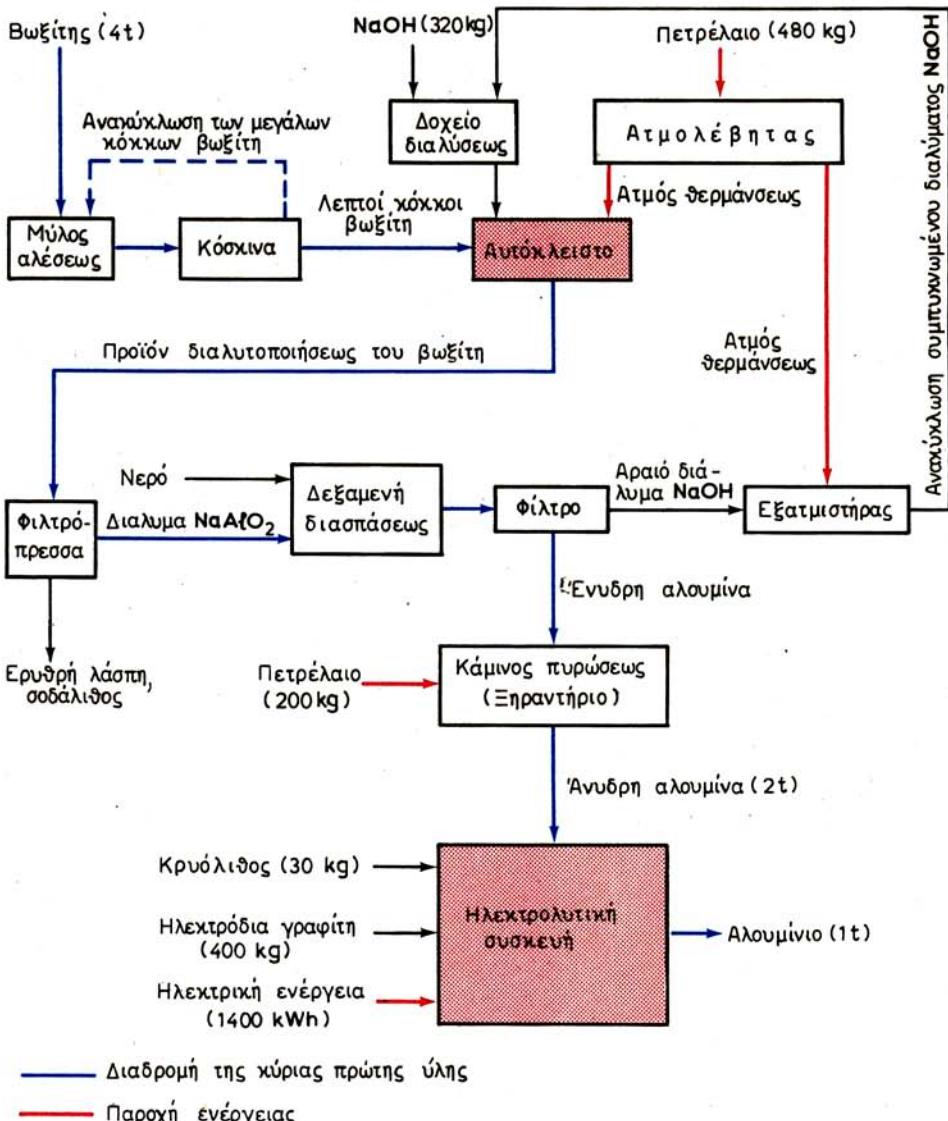
Όπως συνέβη στην περίπτωση της παραγωγής του χάλυβα, έτσι και στην περίπτωση του αλουμινίου η παραγωγή γίνεται σε δύο διαδοχικά στάδια. Η ουσιαστική διαφορά είναι ότι στη χαλυβουργία και τα δύο στάδια της κατεργασίας (η παραγωγή του χυτοσιδήρου και η μετατροπή του σε χάλυβα) είναι συνήθως πυρομεταλλουργικά, ενώ στο αλουμίνιο η κατεργασία του πρώτου σταδίου είναι υδρομεταλλουργική και του δεύτερου είναι ηλεκτρομεταλλουργική. Συγκεκριμένα, αρχικά διαλυτοποιείται εκλεκτικά το οξείδιο του αργιλίου που περιέχεται στο βωξίτη και α-

* Υπενθυμίζομε τη διευκρίνηση που έγινε στην παράγραφο 1.3, ότι στο βιβλίο αυτό θα χρησιμοποιούμε το όνομα «αλουμίνιο» για το στοιχείο στη μεταλλική του μορφή, ενώ για την ονομασία των ενώσεών του θα χρησιμοποιούμε λέξεις που προέρχονται από το άλλο όνομα του στοιχείου, το «αργίλιο». Θα γράφουμε π.χ. «αργιλικό νάτριο» και όχι «αλουμινικό νάτριο» που είναι όρος αδόκιμος.

ποχωρίζεται σε καθαρή μορφή. Το προϊόν αυτό, δηλαδή το καθαρό Al_2O_3 , ονομάζεται **αλουμίνια**. Στο επόμενο στάδιο ακολουθεί η ηλεκτρολυτική διάσπαση της αλουμίνιας και η εξαγωγή του αλουμινίου.

6.3.1 Η διαλυτοποίηση του βωξίτη.

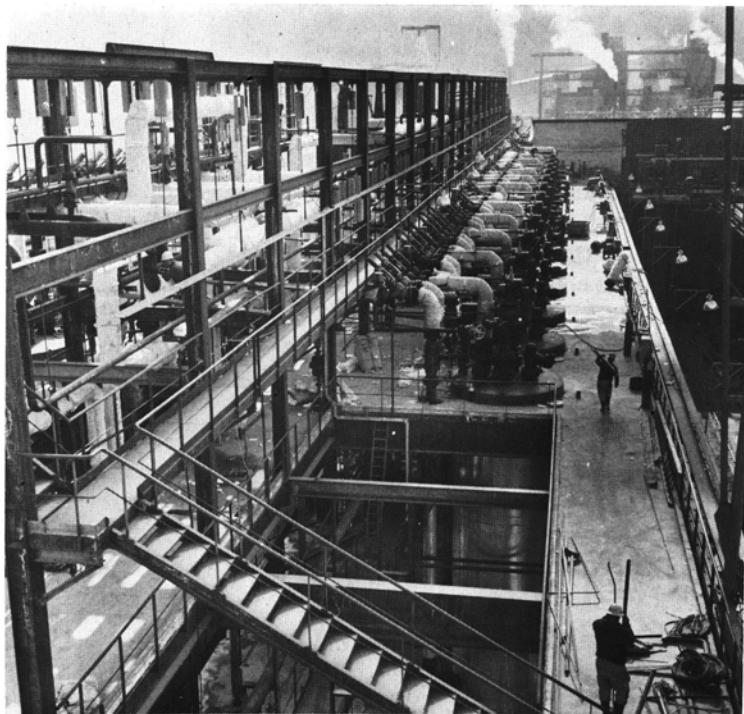
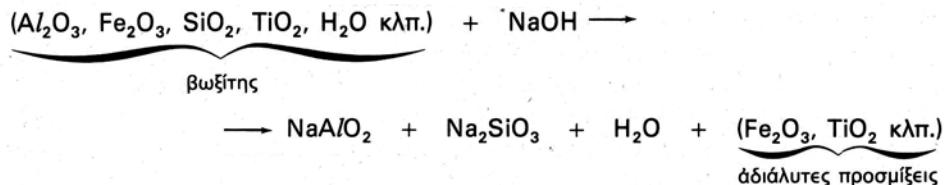
Στο σχήμα 6.3α βλέπομε το συνολικό διάγραμμα παραγωγής του αλουμινίου από το βωξίτη. Η διαλυτοποίηση του οξειδίου του αργιλίου που περιέχεται στο βωξίτη είναι μια δύσκολη διεργασία και η διεξαγωγή της απαιτεί έντονες συνθήκες.



Σχ. 6.3α.

Διάγραμμα ροής πρώτων υλών, βιοθητικών υλικών και ενέργειας για την παραγωγή ενός τόνου αλουμινίου.

Συνήθως εφαρμόζεται η μέθοδος Μπάγιερ (Bayer), κατά την οποία επιδρά στο βωξίτη πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου, μέσα σε αυτόκλειστα που θερμαίνονται με ατμό, σε θερμοκρασία 150-160°C και πίεση 5-6 at επί 2 ώρες περίπου (σχ. 6.3β). Κατώτερες ποιότητες βωξίτη απαιτούν συχνά την εφαρμογή μεγαλυτέρων θερμοκρασιών (π.χ. 250°C) και πιέσεων (π.χ. 50 at), με αποτέλεσμα την αύξηση των δαπανών της εκλεκτικής διαλυτοποίησεως. Το καυστικό νάτριο μετατρέπει το τριοξείδιο του αργιλίου και το διοξείδιο του πυριτίου του βωξίτη σε διαλυτό αργιλικό νάτριο και πυριτικό νάτριο, αντίστοιχα, ενώ οι άλλες προσμίξεις (τριοξείδιο του σιδήρου, διοξείδιο του τιτανίου, κλπ) μένουν αδιάλυτες. Η χημική αντίδραση στα αυτόκλειστα μπορεί να γραφεί χωρίς συντελεστές (αφού άλλωστε δεν είναι καθορισμένη η σύσταση του ορυκτού) με τη μορφή:



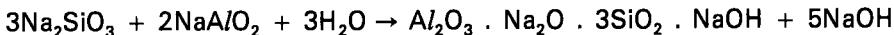
Σχ. 6.3β.

Σειρά από 12 αυτόκλειστα διαλυτοποίησεως του βωξίτη, τοποθετημένα στο ύπαιθρο. Διακρίνεται το επάνω μέρος των αυτοκλείστων και οι θερμομονωμένοι σωλήνες διοχετεύσεως του ατμού.

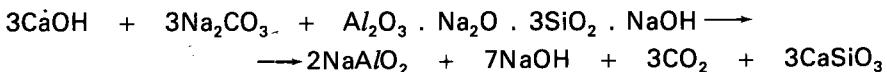
Επειδή η διαλυτοποίηση του βωξίτη είναι μια χημική διεργασία μεταξύ στερεού και υγρού, το στερεό (δηλαδή ο βωξίτης) αλέθεται προηγουμένως σε σφαιρόμυλους και μετατρέπεται σε πολύ λεπτούς κόκκους, μεγέθους 0,1 mm περίπου, ώστε

να αυξηθεί η ειδική του επιφάνεια (η συνολική επιφάνεια του στερεού ανά μονάδα μάζας, m^2/kg) και να διευκολυνθεί η αντίδρασή του με το διάλυμα του καυστικού νατρίου. Ύστερα από την επίδραση του καυστικού νατρίου, οι αδιάλυτες προσμίξεις του βωξίτη χωρίζονται από το διάλυμα με διήθηση σε φίλτρο πρεσσούς.

Στις συνθήκες που εφαρμόζονται συνήθως, από τα δύο διαλυτά προϊόντα, το αργιλικό νάτριο και το πυριτικό νάτριο, τελικά μόνο το πρώτο παραμένει διαλυμένο. Αντίθετα, το πυριτικό νάτριο αντιδρά με ένα μέρος του αργιλικού νατρίου:



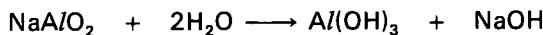
και σχηματίζει τον **σοδάλιθο**, ένα αδιάλυτο πολύπλοκο αργιλοπυριτικό νάτριο με χημική σύσταση $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$. Είναι φανερό ότι η παρουσία διοξειδίου του πυριτίου στο βωξίτη είναι διπλά ανεπιθύμητη, γιατί προκαλεί απώλεια όχι μόνον αλουμινίου αλλά και καυστικού νατρίου, που δεσμεύονται στο σοδάλιθο. Γιαυτό ακριβώς αναφέρθηκε παραπάνω ότι ο οικονομικά εκμεταλλεύσιμος βωξίτης δεν πρέπει να περιέχει υψηλό ποσοστό διοξειδίου του πυριτίου. Πάντως, οι απώλειες αυτές μπορούν να περιορισθούν σημαντικά με την προσθήκη μίγματος ασβέστη και ανθρακικής σόδας που διαλυτοποιούν κατά μέγα μέρος το αργιλικό νάτριο και το καυστικό νάτριο από τον σοδάλιθο, ενώ το διοξείδιο του πυριτίου μετατρέπεται σε αδιάλυτο πυριτικό ασβέστιο και αποχωρίζεται με τις άλλες αδιάλυτες προσμίξεις:



Το αδιάλυτο άχρηστο μέρος του βωξίτη έχει έντονο κόκκινο χρώμα, που οφείλεται στο περιεχόμενο τριοξείδιο του σδήρου, και ονομάζεται **ερυθρή λάσπη**. Πολλά από τα συστατικά της ερυθρής λάσπης, όπως το Fe_2O_3 , το TiO_2 και το NaOH τα οποία συγκρατεί, θα ήταν καταρχήν δυνατόν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων. Παρόλες όμως τις διεξαγόμενες έρευνες, δεν έχει βρεθεί ακόμα οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος για την ικανοποιητική ανάκτηση των συστατικών αυτών και έτσι η ερυθρή λάσπη απορρίπτεται ως άχρηστο υπόλειμμα της κατεργασίας του βωξίτη.

6.3.2 Η παραλαβή της αλουμίνας.

Το διάλυμα που περιέχει το αργιλικό νάτριο μεταφέρεται σε μεγάλες δεξαμενές και αραιώνεται με άφθονο νερό (σχ. 1.2a). Η αραίωση προκαλεί την υδρόλυση του διαλυμένου αργιλικού νατρίου, που διασπάται σε αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου [δηλαδή ένυδρη αλουμίνα $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ή Al(OH)_3] και διαλυτό καυστικό νάτριο:



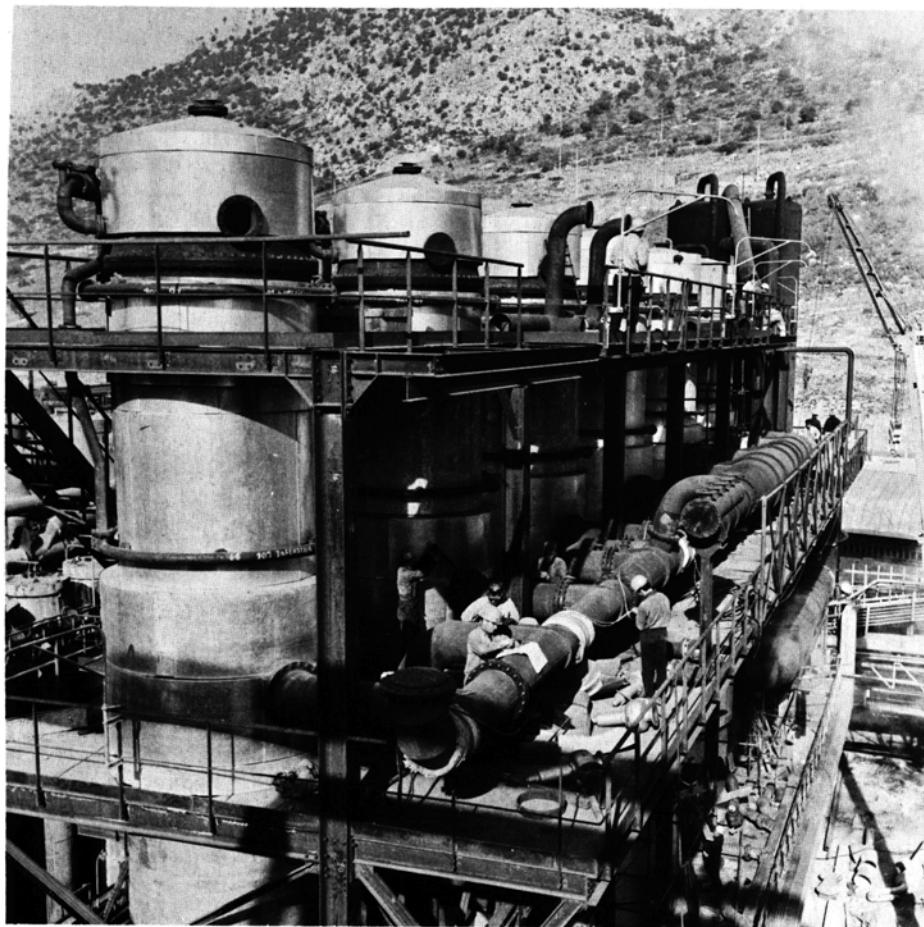
Η αδιάλυτη ένυδρη αλουμίνα αποχωρίζεται με διήθηση σε φίλτρα τυμπάνου και θερμαίνεται σε περιστρεφόμενες καρίνους πυρώσεως στους 1000°C περίπου για την απομάκρυνση του νερού, που είναι ενωμένο χημικά με το οξείδιο του αργιλίου:



Διαπιστώνομε εδώ ότι η θερμοκρασία που απαιτείται για την αφυδάτωση των διαφόρων στερεών εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο είναι ενωμένα τα μόρια

του νερού. Η συνηθισμένη υγρασία απομακρύνεται εύκολα με θέρμανση στους 100°C περίπου, η απόσπαση του νερού από το γύψο είδαμε ότι συμβαίνει στους $130\text{-}200^{\circ}\text{C}$, ενώ για την αφυδάτωση της ένυδρης αλουμίνας απαιτείται πολύ υψηλότερη θερμοκρασία.

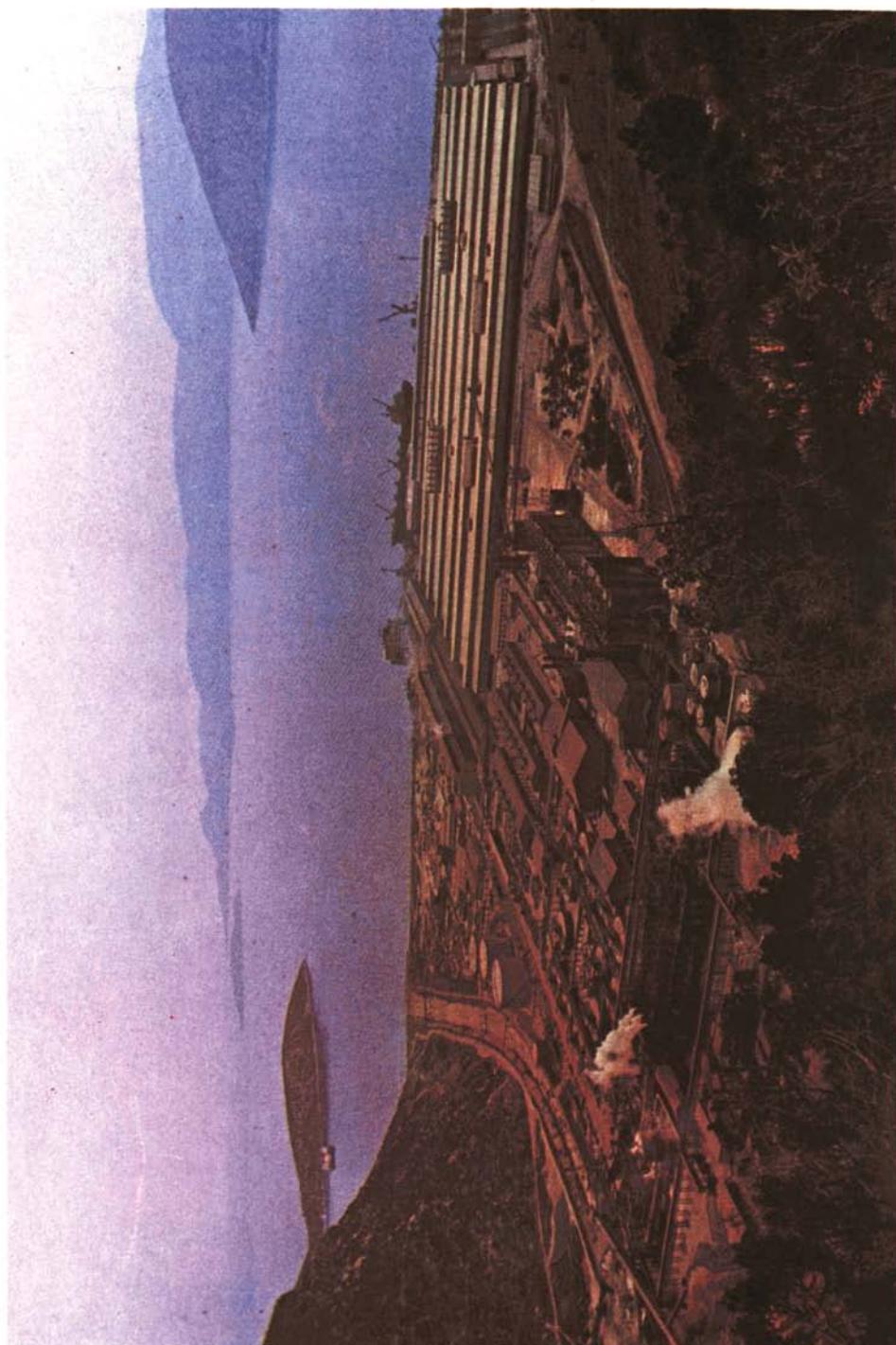
Το διήθημα από τα φίλτρα τυμπάνου, που όπως είδαμε είναι αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου, συμπυκνώνεται σε εξατμιστήρες (συμπυκνωτές) με θέρμανση με ατρόμαιο και ανακυκλώνεται για τη διαλυτοποίηση νέας ποσότητας βωξίτη (σχ. 6.3γ). Το καυστικό νάτριο που ανακυκλώνεται, συμπληρώνεται με τις απαραίτητες νέες ποσότητες (περίπου 160 kg NaOH ανά τόννο παραγόμενης αλουμίνας) για την αναπλήρωση των απωλειών που συγκρατεί η ερυθρή λάσπη και ο σοδάλιθος.



Σχ. 6.3γ.

Εξατμιστήρες για τη συμπύκνωση του αραιού διαλύματος καυστικού νατρίου κατά το τελικό στάδιο της συναρμολογήσεώς τους.

Στο σχήμα 6.3δ φαίνεται το συγκρότημα αλουμινίου του σχήματος 1.3 από πλάνη όψη, ώστε να φαίνονται κάπως καθαρότερα οι βιομηχανικές συσκευές του τρήματος παραγωγής της αλουμίνας. Εμπρός και στο κέντρο της φωτογραφίας είναι



Σχ. 6.36.
Οι υπαίθριες βιομηχανικές συσκευές σε εγκατάσταση παραγωγής αλουμίνιας.

τα αυτόκλειστα διαλυτοποιήσεως του βωξίτη και πίσω δεξιότερα είναι οι δεξαμενές υδρολυτικής διασπάσεως του αργιλικού νατρίου και οι εξατμιστήρες συμπυκνώσεως του αραιού διαλύματος καυστικού νατρίου. Αριστερά τους διακρίνονται αμυδρά δύο περιστρεφόμενοι κάμινοι πυρώσεως για την άφυδάτωση της ένυδρης αλουμίνιας. Τα λευκά νέφη στο εμπρός της φωτογραφίας είναι ατμός που διαφεύγει από τα αυτόκλειστα. Σε αντίθεση με τον καπνό των καυσαερίων που παραμένει επί μεγάλο χρονικό διάστημα ορατός στην ατμόσφαιρα, λόγω της παρασυρόμενης τέφρας (σχ. 1.1γ), ο ατμός εξαφανίζεται γρήγορα καθώς διασπείρεται σε αόρατα μόρια νερού. Έτσι εξηγείται η απότομη εξαφάνιση των λευκών νεφών στη φωτογραφία του σχήματος 6.3δ, σε μικρή απόσταση από τα σημεία εκπομπής τους.

6.3.3 Η ηλεκτρολυτική διάσπαση.

Με την παραγωγή της αλουμίνιας τελειώνει το πρώτο στάδιο της βιομηχανίας αλουμινίου. Στη συνέχεια η εξαγωγή του αλουμινίου από την αλουμίνια παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες. Π.χ. δεν είναι δυνατό να εφαρμοσθεί η συνηθισμένη πυρομεταλλουργική μέθοδος εξαγωγής των μετάλλων από τα οξείδιά τους με αναγωγή με άνθρακα, γιατί το σχηματιζόμενο αλουμίνιο αντιδρά αιμέσως με τον άνθρακα και μετατρέπεται σε καρβίδιο



που είναι σταθερότατη ένωση. Όπως στις περισσότερες δύσκολες οξειδοαναγωγικές διεργασίες, η λύση δίνεται με προσφυγή στις σχετικά δαπανηρότερες ηλεκτρολυτικές μεθόδους.

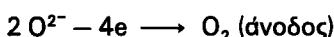
Το Al_2O_3 είναι όμως αδιάλυτο στο νερό και έτσι η ηλεκτρόλυσή του μπορεί να γίνει μόνο σε τήγμα. Άλλα το σημείο τήξεώς του είναι πολύ υψηλό ($2050^{\circ}C$), και θέτει μεγάλα τεχνικά και οικονομικά προβλήματα για τη διεξαγωγή της ηλεκτρολύσεως. Η δυσκολία ξεπεράσθηκε όταν διαπιστώθηκε ότι το μίγμα της αλουμίνιας με ένα διπλό φθοριούχο άλας αργιλίου και νατρίου, τον κρυολίθο ($AlF_3 . 3NaF$), έχει αρκετά χαμηλό σημείο τήξεως ($900^{\circ}C$ περίπου) για την εφαρμογή της ηλεκτρολύσεως.

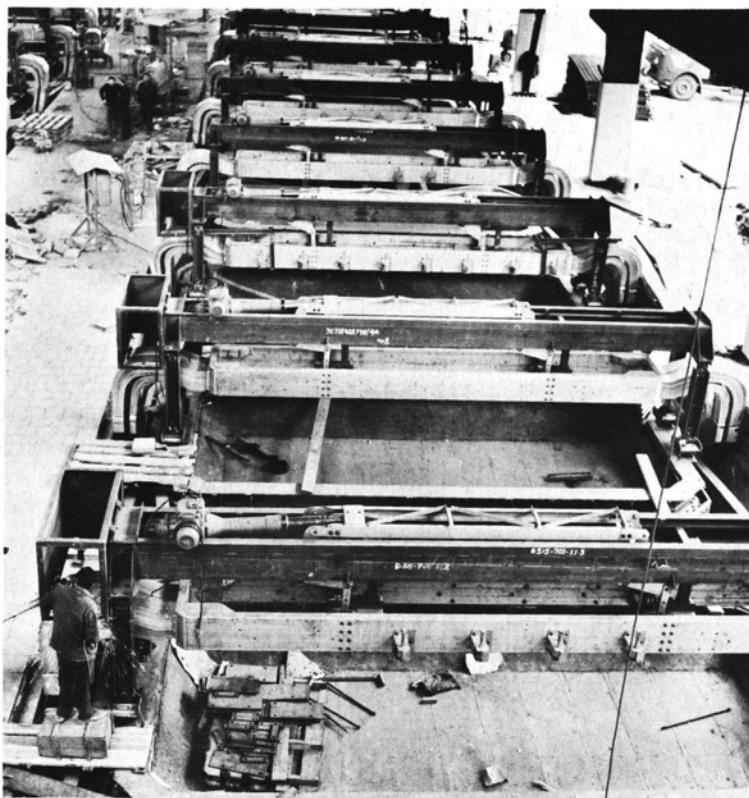
Η τήξη του μίγματος γίνεται με διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος σε ηλεκτρολυτικές λεκάνες με πυθμένα που έχει εσωτερική επένδυση από άνθρακα (γραφίτη) και αποτελεί την κάθοδο της ηλεκτρολύσεως (σχ. 6.3ε). Τα ηλεκτρόδια της ανόδου, που είναι επίσης από γραφίτη, αναρτώνται επάνω από τη λεκάνη και βυθίζονται στο τήγμα του μίγματος αλουμίνιας-κρυολίθου (σχ. 6.3στ). Η τάση μεταξύ ανόδων και καθόδου είναι συνήθως 5-6 V και η ένταση του ρεύματος σε κάθε συσκευή φθάνει τα 50 000 ως 100 000 A.

Η ηλεκτρολυτική διάσπαση του οξειδίου του αργιλίου μπορεί να παρασταθεί πρακτικά με την εξισωση:



ο αληθινός όμως μηχανισμός της δεν είναι τόσο απλός, γιατί η αλουμίνια δεν δίνει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ιόντα Al^{3+} και O^{2-} που θα εξουδετερώνονταν στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια:

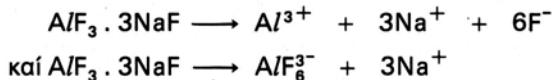




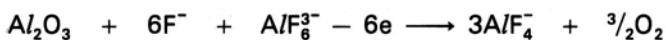
Σχ. 6.3ε.

Συναρμολόγηση του κάτω μέρους μιας σειράς από ηλεκτρολυτικές συσκευές παραγωγής αλουμινίου. Διακρίνονται οι πυθμένες των ηλεκτρολυτικών λεκανών, με επένδυση πλακών από γραφίτη.

Στην πραγματικότητα δεν ηλεκτρολύεται η αλουμίνια αλλά ο κρυολίθος. Η διάσταση του κρυολίθου δίνει στο λουτρό ιόντα Al^{3+} , Na^+ , F^- και το σύμπλοκο ιόν AlF_6^{3-} , όπως φαίνεται από τις σχέσεις:



Η αλουμίνια αντιδρά με τα ανίόντα του κρυολίθου στην περιοχή των ανόδων της ηλεκτρολυτικής συσκευής και συγχρόνως οξειδώνεται, παρέχοντας σε αυτές ηλεκτρόνια. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός άλλου σύμπλοκου ιόντος, του AlF_4^- , και η έκλυση οξυγόνου:



που, στην υψηλή θερμοκρασία της ηλεκτρολυτικής συσκευής προκαλεί την καύση του γραφίτη στις ανόδους ($C + O_2 \rightarrow CO_2$). Γιαυτό η φθορά των ηλεκτροδίων των ανόδων της ηλεκτρολυτικής συσκευής είναι μεγάλη και απαιτείται η συχνή αντικατάστασή τους με νέα ηλεκτρόδια.



Σχ. 6.3στ.

Μία από τις ηλεκτρολυτικές συσκευές του σχήματος 6.3ε, ύστερα από την τοποθέτηση του καλύμματος. Οι δέσμες των ελασμάτων εκτείνονται σε όλο το μήκος του επάνω μέρους της συσκευής και τροφοδοτούν με ηλεκτρικό ρεύμα τις ανόδους της.

Τα ιόντα AlF_4^- που σχηματίσθηκαν με την οξειδωτική αντίδραση στις ανόδους, ανάγονται στη συνέχεια στην περιοχή της καθόδου, αποσπούν από αυτήν ηλεκτρόνια και ξανασχηματίζουν ιόντα AlF_6^{3-} , ενώ συγχρόνως ελευθερώνεται μεταλλικό αλουμίνιο:



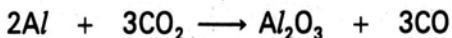
Καθώς τα προϊόντα της καθεμιάς από τις παραπάνω αντιδράσεις συμπίπτουν με τα αντιδρώντα σώματα της άλλης, οι δύο αυτές αντιδράσεις μπορούν να γραφούν συνολικά με τη μορφή:



που, όπως είπαμε, παριστάνει πρακτικά την εξίσωση της ηλεκτρολυτικής παραγωγής του αλουμινίου από την αλουμίνια, αν θελήσουμε να αγνοήσουμε τη συμμετοχή των συμπλόκων φθοροαργιλικών ιόντων.

Ο συντελεστής αποδόσεως του ρεύματος στην ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμινίου είναι 90% περίπου. Οι απώλειες της παραγωγής οφείλονται κυρίως στην αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα, που σχηματίσθηκε από την καύση των ανόδων, με ένα μικρό μέρος από το παραγόμενο αλουμίνιο, που αιωρείται

τηγμένο στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και μετατρέπεται έτσι πάλι σε αλουμίνια:



Το αλουμίνιο έχει σημείο τήξεως $660^{\circ}C$ και το τήγμα του έχει πυκνότητα περίπου $2,3 \text{ g/cm}^3$. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το τήγμα του μίγματος αλουμίνιας και κρυολίθου, έχει κάπως μικρότερη πυκνότητα ($2,1 \text{ g/cm}^3$ περίπου) και η θερμοκρασία του είναι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, περίπου $900^{\circ}C$. Επομένως το παραγόμενο αλουμίνιο σχηματίζει αμέσως τήγμα, το οποίο αφού αιωρθεί στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, συγκεντρώνεται τελικά στον πυθμένα της λεκάνης. Από εκεί εξάγεται με άντληση και μεταφέρεται σε ρευστή κατάσταση στο χυτήριο του εργοστασίου, όπου στερεοποιείται σε καλούπια σε μορφή κυλίνδρων ή πλακών ή αναμιγνύεται με άλλα μέταλλα για το σχηματισμό κραμάτων.

6.3.4 Η σημασία του αλουμινίου.

Το αλουμίνιο και τα κράματά του έχουν ορισμένα σημαντικά τεχνικά προτερήματα (ελαφρά, αγώγιμα, ανθεκτικά) και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη έκταση στις ηλεκτροτεχνικές κατασκευές, στα μεταφορικά μέσα, στην οικοδομική και στη συσκευασία. Παραδείγματα αντιστοίχων προϊόντων είναι τα ηλεκτρικά καλώδια, τα μεταλλικά μέρη των αεροπλάνων, τα πλαίσια των παραθύρων, τα φύλλα περιτυλίξεως των τροφίμων κλπ.

Υστέρα από το σίδηρο, το αλουμίνιο είναι το μέταλλο με τή μεγαλύτερη παγκόσμια κατανάλωση. Λόγω της απαιτούμενης μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας (περίπου 14 kWh ανά kg προϊόντος), το αλουμίνιο παράγεται κυρίως σε χώρες που διαθέτουν φθηνή ηλεκτρική ενέργεια από υδατοπτώσεις, όπως ο Καναδάς, οι Η.Π.Α., η Σοβιετική Ένωση και η Νορβηγία. Στον πίνακα 6.3.1 αναγράφονται οι έξι κυριότερες ευρωπαϊκές χώρες παραγωγής αλουμινίου.



Σχ. 6.3ζ.

Φόρτωση ράβδων ελληνικού αλουμινίου σε πλοίο για την εξαγωγή του στο εξωτερικό.

Από το παραγόμενο στην Ελλάδα αλουμίνιο το 30% περίπου καταναλώνεται από διάφορες μεταλλουργικές βιομηχανίες και το υπόλοιπο 70% εξάγεται στο εξωτερικό (σχ. 6.3ζ). Τα κυριότερα προϊόντα των ελληνικών βιομηχανιών κατεργασίας του αλουμινίου είναι τα ηλεκτρικά καλώδια, οι βέργες καθορισμένης διατομής (προφίλ) και τα μαγειρικά σκεύη (σχ. 6.3η).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.1
Η παραγωγή αλουμινίου στην Ευρώπη

Χώρα	Ετήσια παραγωγή
Σοβιετική Ένωση	2 000 000 τόννοι
Νορβηγία	700 000 τόννοι
Γαλλία	600 000 τόννοι
Δυτική Γερμανία	400 000 τόννοι
Ελλάδα	150 000 τόννοι
Ολλανδία	100 000 τόννοι



Σχ. 6.3η.

Κατασκευή προφίλ αλουμινίου σε ελληνική βιομηχανία μεταλλικών κατασκευών.

6.4 Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

- Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσιμες ιδιότητες των μετάλλων;
- Σε τι διαφέρουν οι μέθοδοι της πυρομεταλλουργίας από τις μεθόδους της υδρομεταλλουργίας;
- Πώς εξηγείται η υψηλή περιεκτικότητα του χυτοσιδήρου σε ακαθαρσίες;
- Γιατί μόνο το μεταλλουργικό κωκ και όχι οποιαδήποτε άλλη ποιότητα κάρβουνου, είναι κατάλληλο για την τροφοδοσία της υψηλαμένου;
- Διαλέξτε μια χημική διεργασία που πραγματοποιείται σε ένα χημικό αντιδραστήρα και γράψτε το αντίστοιχο ισοζύγιο μάζας ανάλογα προς τον πίνακα 6.2.1.
- Με ποιον τρόπο γίνεται η αποξείδωση του χάλυβα;
- Υπολογίστε τη συμβολή των πρώτων και βοηθητικών υλών και των εργατικών στη διαμόρφωση του κόστους παραγωγής του αλουμινίου, χρησιμοποιώντας τα στοιχεία του διαγράμματος του σχήματος 6.3α και τις παρακάτω πληροφορίες. Κόστος βωξίτη 2000 δρχ/τ, καυστικού νατρίου 10 δρχ/kg, κρυσταλίου 200 δρχ/kg, ηλεκτροδίων γραφίτη 50 δρχ/kg, πετρελαίου 20000 δρχ/t, ηλεκτρικής ενέργειας 3 δρχ/kWh, εργατικών 300 δρχ/h. Η εργατική απασχόληση για την παραγωγή της αλουμίνιας από βωξίτη είναι 10 h/t αλουμίνιας, και για την παραγωγή αλουμινίου από αλουμίνια είναι 6 h/t αλουμινίου*.
- Δείξτε ότι το ξηρό υδροξείδιο του αργιλίου και η ένυδρη αλουμίνια με τρία μόρια νερού είναι ταυτόσημα σώματα*.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΩΛΟΓΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

7.1 Παραγωγή ζάχαρης.

Οι πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας με φυτική προέλευση έχουν ως κύριο συστατικό είτε τους υδατάνθρακες είτε τα γλυκερίδια. Προϊόντα των υδατανθράκων είναι η ζάχαρη, το χαρτί, το κρασί, η μπύρα, το άμυλο, οι αμυλούχες τροφές κλπ. Προϊόντα των γλυκερίδων είναι τα διάφορα λάδια, η μαργαρίνη, το σαπούνι. Όσα από τα φυτικά προϊόντα είναι φαγώσιμα παράγονται με περισσότερο φυσικές και λιγότερο χημικές διεργασίες, ώστε να μην αλλοιωθούν τα ωφέλιμα φυσικά συστατικά τους. Αντίθετα, δεν υπάρχει λόγος να αποφεύγεται η εφαρμογή χημικών διεργασιών για τη βιομηχανική κατεργασία των μη φαγώσιμων φυτικών προϊόντων.

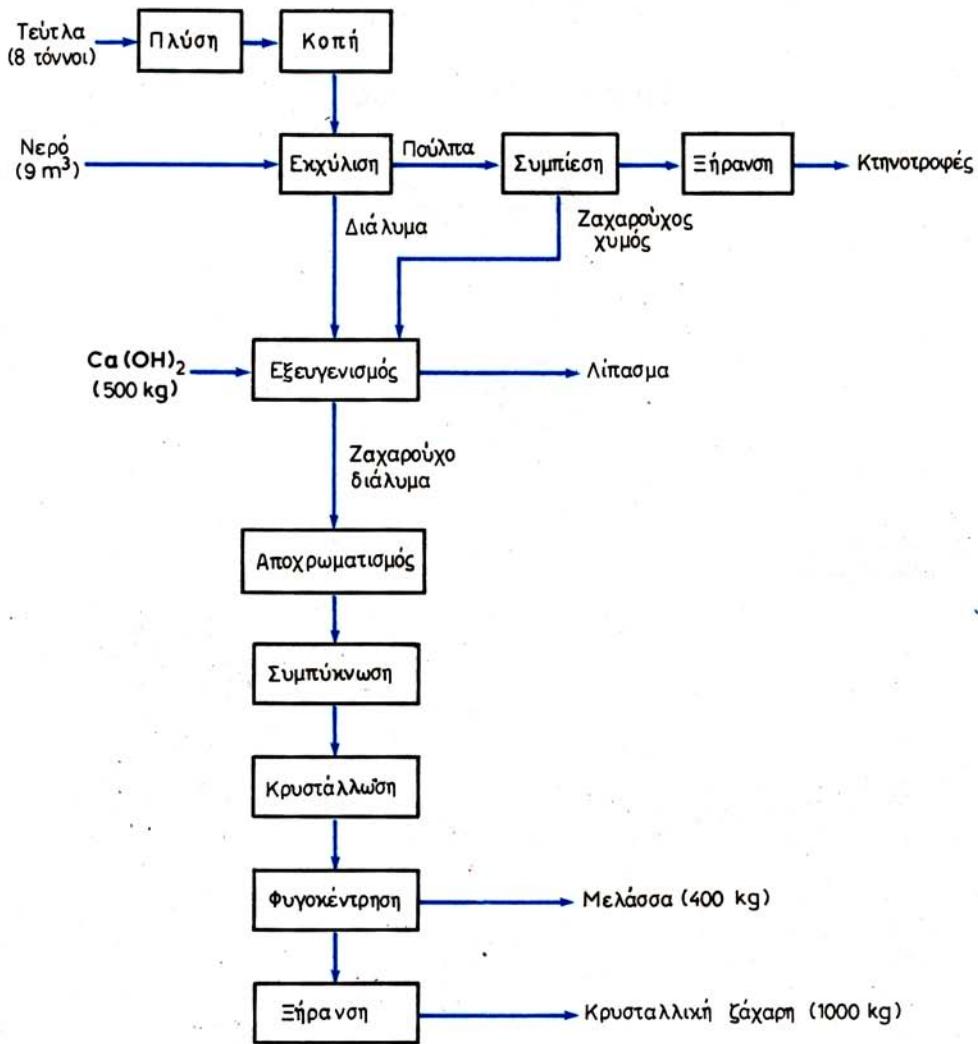
7.1.1 Το στάδιο της εκχυλίσεως.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 7.1α, η παραγωγή της ζάχαρης γίνεται με αποκλειστικά σχεδόν φυσικές διεργασίες. Πρώτες ύλες είναι τα ζαχαρότευτλα, που καλιεργούνται στις εύκρατες ζώνες της γης, και το ζαχαροκάλαμο, που αναπτύσσεται κυρίως στην τροπική και τις ημιτροπικές ζώνες.

Τα ζαχαρότευτλα περιέχουν περίπου 16% ζάχαρη, με διαφορετική κατανομή στα διάφορα μέρη της ρίζας του φυτού (σχ. 7.1β). Η βιομηχανική κατεργασία επιδιώκει τον αποχωρισμό της ζάχαρης από τα τεύτλα και τη μετατροπή της σε στερεή κρυσταλλική μορφή.

Όταν φθάσουν από τους αγρούς τα τεύτλα στο εργοστάσιο πλένονται με νερό σε περιστροφικά πλυντήρια για την απομάκρυνση των χωμάτων και των άλλων προσμίξεων. Στη συνέχεια μεταφέρονται σε κοπτικές μηχανές και κόβονται σε λεπτές φέτες, πάχους περίπου 4mm, ώστε να διευκολυνθεί η εκχύλιση της περιεχομένης ζάχαρης. Το εκχυλιστικό μέσο είναι το νερό και η θερμοκρασία της εκχυλίσεως είναι στην περιοχή 72-75°C. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να είναι υψηλότερη, γιατί οι φέτες των τεύτλων μετατρέπονται σε κολλώδη μάζα που δύσκολα εκχυλίζεται, αλλά ούτε και χαμηλότερη, γιατί τότε δεν γίνεται διάρρηξη των κυττάρων, ώστε να εισχωρήσει το νερό της εκχυλίσεως.

Οι συσκευές εκχυλίσεως στη βιομηχανία της ζάχαρης ήταν παλαιότερα ασυνέχους λειτουργίας. Τα τελευταία όμως χρόνια, με τη μεγάλη αύξηση της δυναμικότητας των βιομηχανικών μονάδων, καθιερώθηκαν οι εκχυλιστήρες συνεχούς λειτουργίας. Στους κατακόρυφους εκχυλιστήρες (σχ. 7.1γ) οι φέτες των τεύτλων αναμιγνύονται με νερό κατ' αντίρροή στο κάτω τμήμα του πύργου, χάνουν βάρος με την αισώλεια της ζάχαρης και ανέρχονται προς το πάνω μέρος του πύργου απ' όπου



Σχ. 7.1α.

Οι διαδοχικές διεργασίες και η ροή των υλικών κατά την παραγωγή της ζάχαρης από ζαχαρότευτλα.

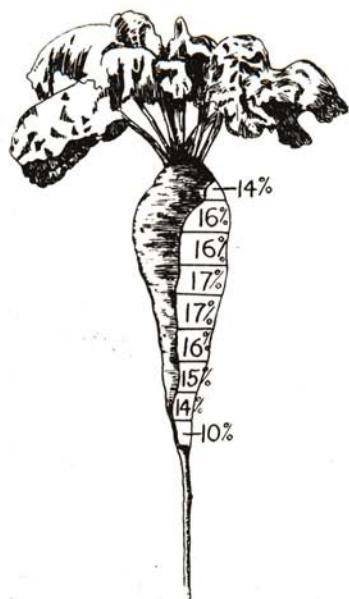
και εξάγονται. Στη συνέχεια τα υπολείμματα των τεύτλων συμπέζονται για να αποβάλλουν το ζαχαρούχο χυμό που συγκρατούν. Ο πολτός που σχηματίζουν τα στερεά συστατικά ύστερα από την εκχύλιση (πούλπα), περιέχει σημαντικές ποσότητες θρεπτικών ουσιών και χρησιμοποιείται για την παρασκευή κτηνοτροφών.

7.1.2 Το στάδιο του εξευγενισμού.

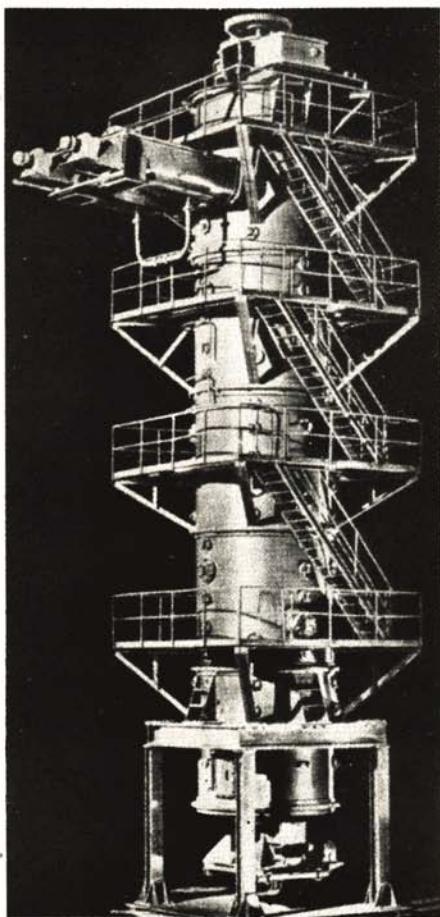
Το διάλυμα της εκχυλίσεως μαζί με το ζαχαρούχο χυμό από τη συμπίεση της πούλπας, περιέχουν, εκτός από τη ζάχαρη, και άλλες υδατοδιαλυτές ουσίες, όπως πηγκτίνες (συνδετικές ουσίες των φυτικών ιστών), δρυγανικά οξέα, χρωστικές ύλες,

Σχ. 7.1β.

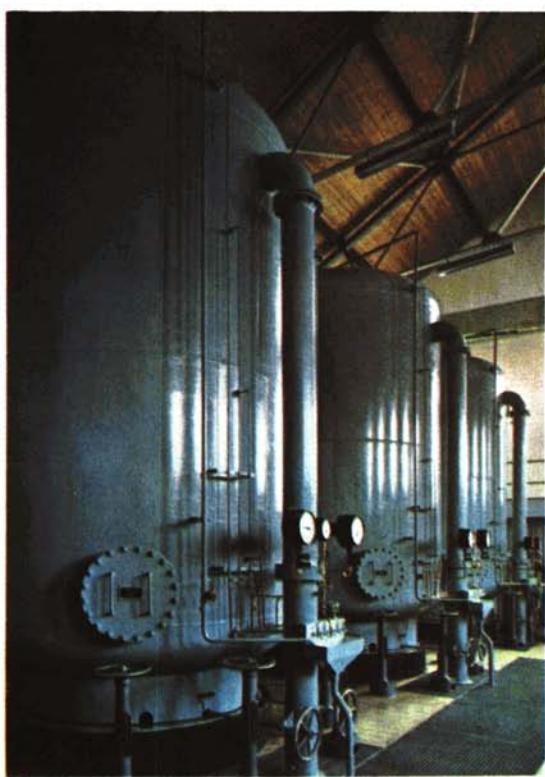
Η περιεκτικότητα σε ζάχαρη στα διάφορα μέρη της ρίζας μιας ποικιλίας τεύτλων.

**Σχ. 7.1γ.**

Η περιεκτικότητα σε ζάχαρη στα διάφορα μέρη της ρίζας μιας ποικιλίας τεύτλων.

**Σχ. 7.1γ.**

Κατακόρυφος πύργος εκχυλίσεως των τεύτλων.

**Σχ. 7.1δ.**

Φίλτρα με ενεργό άνθρακα για τον αποχρωματισμό του ζαχαρούχου διαλύματος.

ανόργανα άλατα κλπ. Οι προσμίξεις αυτές είναι ανεπιθύμητες, γιατί εμποδίζουν την κρυστάλλωση της ζάχαρης και επηρεάζουν τη γεύση και την όψη της. Ο εξευγενισμός του ζαχαρούχου διαλύματος γίνεται με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου, που σχηματίζει αδιάλυτο ίζημα με τα οργανικά οξέα και κατακρατά επίσης τις πηκτίνες. Ακολουθεί διήθηση σε περιστροφικά φίλτρα και το ίζημα χρησιμοποιείται ως λίπασμα στους αγρούς, ενώ το διήθημα διαβιβάζεται σε φίλτρα με ενεργό άνθρακα ή αναμιγνύεται με αέριο διοξείδιο του θείου και αποχρωματίζεται (σχ. 7.1δ). Σε περίπτωση που το διάλυμα περιέχει ανόργανα άλατα σε μεγάλο ποσοστό, περνά στη συνέχεια από φίλτρα με ιοντοανταλλακτικές ρητίνες και αφαλατώνεται.

7.1.3 Η συμπύκνωση και η κρυστάλλωση.

Το επόμενο στάδιο είναι η συμπύκνωση του ζαχαρούχου διαλύματος σε διαδοχικούς συμπυκνωτές μέχρι να αποκτήσει περιεκτικότητα 85% σε ζάχαρη. Η συμπύκνωση διεξάγεται υπό κενό και σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία (περίπου 60°C), ώστε να μην αλλοιωθεί η ζάχαρη και αποκτήσει σκοτεινό χρώμα. Το συμπυκνωμένο διάλυμα μεταφέρεται σε ένα κρυσταλλωτήρα όπου κρυσταλλώνεται η ζάχαρη και αποχωρίζεται από το υγρό υπόλειμμα, τη μελάσσα, με φυγοκέντρηση. Η παραγόμενη ζάχαρη καθαρίζεται με αναδιάλυση σε καθαρό νερό, ανακρυστάλλωση και ξήρανση. Η αποθήκευση της ζάχαρης χύμα σε σιλό δημιουργεί συχνά προβλήματα, γιατί η υγρασία συγκεντρώνεται στα ψυχρότερα μέρη του (κυρίως κοντά στο τοίχωμα) και προκαλεί το πέτρωμα της ζάχαρης και επομένως εμποδίζει την εξαγωγή της από το σιλό. Πολλές φορές απαιτείται η διοχέτευση θερμού ξηρού αέρα στο σιλό για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Η μελάσσα, το υγρό δηλαδή που μένει ύστερα από την κρυστάλλωση της ζάχαρης, περιέχει ακόμα 50% ζάχαρη και άλλα θρεπτικά συστατικά, έχει αξιόλογη εμπορική αξία και χρησιμοποιείται, όπως και η πούλπα, για την παραγωγή κτηνοτροφών. Όπως βλέπουμε στον πίνακα 7.1.1, τα παραπροϊόντα αυτά έχουν αξιόλογη συμβολή στη μείωση του κόστους παραγωγής της ζάχαρης.

Ανάλογη είναι και η μέθοδος παραγωγής ζάχαρης από το ζαχαροκάλαμο, με τη διαφορά ότι ο ζαχαρούχος χυμός δεν εξάγεται με εκχύλιση αλλά με τεμαχισμό και

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1.1

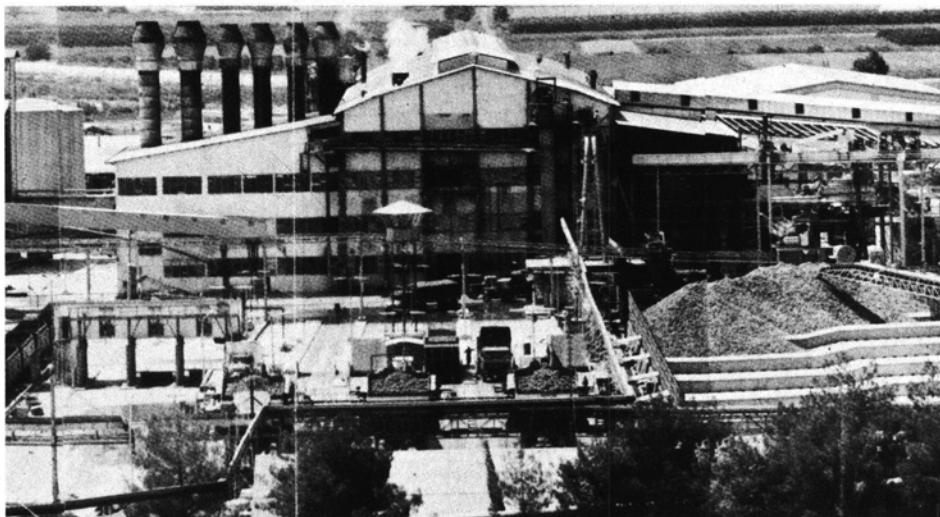
Παράδειγμα διαμορφώσεως του κόστους παραγωγής της ζάχαρης από ζαχαρότευτλα

Παράγοντες του κόστους	Δαπάνες για την παραγωγή 1 kg ζάχαρης
Πρώτη ύλη (τεύτλα) Καύσιμα και ηλεκτρική ενέργεια Βοηθητικές ύλες (ασβέστης, νερό κλπ) Εργατικά Επισκευές και συντήρηση των μηχανημάτων Γενικά έξοδα Τόκοι και απόσβεση του κεφαλαίου	20,50 δρχ. 2,50 δρχ. 3,50 δρχ. 3,50 δρχ. 2,50 δρχ. 3,00 δρχ. 3,00 δρχ.
Έσοδα από τα παραπροϊόντα (μελάσσα, πούλπα)	38,50 δρχ. 3,50 δρχ.
Τελικό κόστος παραγωγής	35,00 δρχ.

έκθλιψη του φυτού. Η περιεκτικότητα του ζαχαροκάλαμου σε ζάχαρη κυμαίνεται από 12-14% και η συμμετοχή του στην παγκόσμια παραγωγή είναι ίση περίπου με των τεύτλων.

7.1.4 Η ελληνική ζαχαροβιομηχανία.

Στην Ελλάδα λειτουργούν πέντε εργοστάσια παραγωγής ζάχαρης από τεύτλα, που είναι εγκαταστημένα σε διάφορες αγροτικές περιοχές της χώρας (σχ. 7.1ε). Τα τρία μεγαλύτερα ζαχαρουργεία βρίσκονται στη Λάρισα, στη Ξάνθη και στο Πλατύ της Θεσσαλονίκης. Δύο μικρότερα είναι στην Ορεστιάδα και στις Σέρρες. Τα πέντε αυτά εργοστάσια κατεργάζονται ετησίως 2 800 000 τόννους τεύτλων, που καλιεργούνται στις παραπάνω περιοχές με κόστος περίπου 3 δρχ/kg, και παράγουν 325 000 τόννους ζάχαρης, όση ακριβώς είναι και η εγχώρια κατανάλωση. Με την παραγωγή αυτή η Ελλάδα βρίσκεται στη 19η θέση στην Ευρώπη. Πρώτη παραγωγός χώρα στην Ευρώπη και στον κόσμο είναι η Σοβιετική Ένωση με ετήσια παραγωγή 10 εκατομμυρίων τόννων ζάχαρης από τεύτλα. Ακολουθούν η Κούβα με 9,5 εκατομμύρια τόννους από ζαχαροκάλαμο και οι Η.Π.Α με 9 εκατομμύρια τόννους από ζαχαροκάλαμο και τεύτλα.



Σχ. 7.1ε.

Ένα ελληνικό ζαχαρουργείο. Δεξιά διακρίνονται οι σωροί των τεύτλων.

Η βιομηχανία της ζάχαρης είναι μία **εποχιακή** βιομηχανία. Δηλαδή, τα εργοστάσια λειτουργούν μόνο μια ορισμένη εποχή κατά τη διάρκεια του χρόνου, και συγκεκριμένα την περίοδο που ακολουθεί τη γεωργική συγκομιδή των τεύτλων ή του ζαχαροκάλαμου. Η περίοδος αυτή ονομάζεται «καμπάνια». Στην Ελλάδα η καμπάνια διαρκεί 4-5 μήνες, αρχίζοντας από τον Αύγουστο.

7.2 Χαρτοποιία.

Το χαρτί, όπως και η ζάχαρη, παράγεται με τον αποχωρισμό των υδατανθράκων

από τα φυτικά προϊόντα. Υπάρχει όμως σημαντική διαφορά στη μοριακή δομή των αντιστοίχων πρώτων υλών. Η ζάχαρη αποτελείται από σακχαρόζη, έναν δισακχαρίτη πού το μόριό της σχηματίζεται με τη συνένωση ενός μορίου γλυκόζης και ενός μορίου φρουκτόζης. Η κυτταρίνη, αντίθετα, το κύριο συστατικό του χαρτιού, είναι ένας πολυσακχαρίτης, δηλαδή ένα πολυμερές μόριο, που σχηματίζεται με τη συνένωση χιλίων ή και περισσοτέρων μορίων γλυκόζης. Λόγω του μεγάλου μεγέθους του μορίου της, η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στο νερό.

Η παραγωγή του χαρτιού γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά σχηματίζεται ο χαρτοπολτός (ή χαρτομάζα) με πολτοποίηση των κυτταρινούχων φυτικών υλών και στη συνέχεια ο χαρτοπολτός διαμορφώνεται σε χαρτί διαφόρων ποιοτήτων και χρήσεων.

7.2.1 Η παραγωγή του χαρτοπολτού.

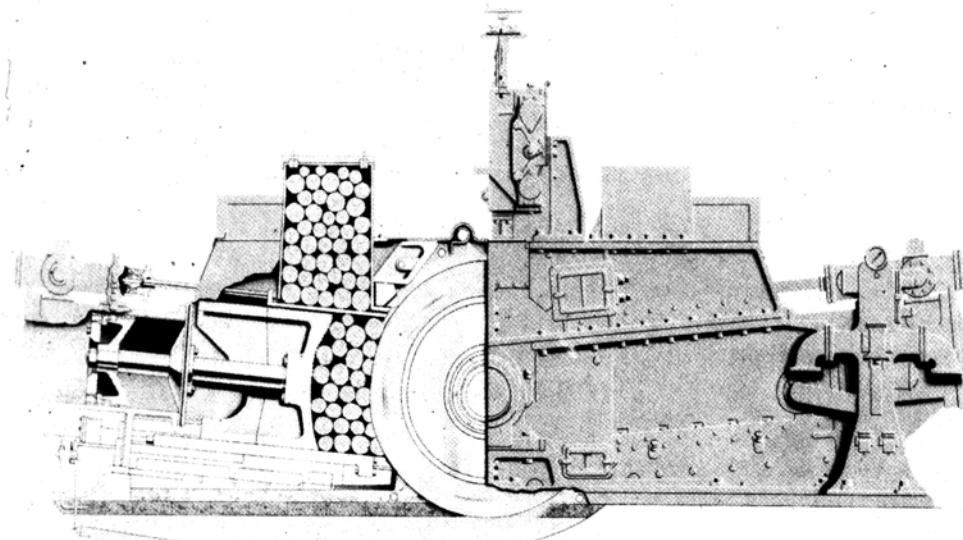
Οι κυριότερες πρώτες ύλες για την παραγωγή του χαρτοπολτού είναι το ξύλο και το άχυρο (σχ. 7.2a). Η μετατροπή τους σε χαρτοπολτό μπορεί να γίνει με μηχανικές, δηλαδή φυσικές, και με χημικές μεθόδους. Όλες οι μέθοδοι απαιτούν μεγάλη κατανάλωση νερού, περίπου $300-700 \text{ m}^3$ ανά τόννο παραγόμενου χαρτοπολτού, γιαυτό η εγκατάσταση των εργοστασίων γίνεται σε περιοχές που συνδυάζουν την ύπαρξη δασών ή καλιεργουμένων αγρών, για την πρώτη ύλη, και ποταμών ή λιμνών για το νερό (σχ. 3.1a).



Σχ. 7.2a.

Συλλογή αχύρου, πρώτης ύλης για την παραγωγή χαρτιού, στη Θεσσαλική πεδιάδα.

Κατάλληλη πρώτη ύλη για την εφαρμογή μηχανικής μεθόδου είναι τα διάφορα μαλακά ξύλα. Καθαρίζονται από τον φλοιό τους και μεταφέρονται στην αλεστική μηχανή, στο εσωτερικό της οποίας περιστρέφεται ένας κύλινδρος με επιφάνεια από σκληρό υλικό, όπως το κορούνδιο. Τα τεμάχια του ξύλου τοποθετούνται στην αλεστική μηχανή, με τρόπο ώστε οι ίνες τους να είναι παράλληλες με τον άξονα του περιστρεφόμενου κυλίνδρου, και συμπίεζονται επάνω του (σχ. 7.2β). Η σκλη-



Σχ. 7.2β.

Μηχανή αλέσεως ξύλου για την παραγωγή μηχανικού χαρτοπολτού.

Το έμβολο αθεί τα ξύλα επάνω στην επιφάνεια του κυλίνδρου. Υψηλότερα πάνω από το έμβολο είναι στοιβαγμένο το φορτίο των ξύλων που θα αλεσθεί στην επόμενη διαδρομή του εμβόλου.

ρή επιφάνεια του κυλίνδρου προκαλεί την απόσπαση των ινών του ξύλου. Συχρόνως τροφοδοτείται η μηχανή μεγάλες ποσότητες νερού, που εμποδίζει την υπερθέρμανση και ανάφλεξη του ξύλου, λόγω της μηχανικής τριβής και σχηματίζει με τα ξέσματα του ξύλου το **μηχανικό χαρτοπολτό**. Ο πολτός αυτός δεν περιέχει μόνο την κυτταρίνη αλλά και τη λιγνίνη του ξύλου. Γιαυτό η μηχανική αντοχή του είναι σχετικά μικρή και χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή του χαρτοπολτού, που παράγεται με χημικές μεθόδους.

Το ξύλο αποτελείται κατά 75% από κυτταρίνη και κατά 25% από λιγνίνη, που είναι η συγκολλητική ουσία των ινών της κυτταρίνης. Οι χημικές μέθοδοι παραγωγής χαρτοπολτού επιδιώκουν τη διαλυτοποίηση της λιγνίνης, ώστε να αποσπασθούν οι ίνες της κυτταρίνης. Ο πολτός που σχηματίζεται ονομάζεται **χημικός χαρτοπολτός**.

7.2.2 Η μέθοδος του θειώδους νατρίου.

Ανάλογα με τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη διαλυτοποίηση της λιγνίνης, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παραγωγής χημικού χαρτοπολτού. Υστερα από τον τεμαχισμό του ξύλου σε κοπτικές μηχανές και τον αποχωρισμό με μαγνητικούς διαχωριστές των σιδερένιων αντικειμένων (καρφιά, σύρματα) που έ-

χουν ενδεχομένως παρασυρθεί, επιδρούν στο ξύλο διάφορα υδατικά χημικά διαλύματα στα οποία διαλύεται η λιγνίνη. Πολύ καλής ποιότητας χαρτί, μεγάλης μηχανικής αντοχής, κατάλληλο για γράψιμο και για έκδοση βιβλίων, παρασκευάζεται από χαρτοπολτό που σχηματίζεται με προσβολή του ξύλου με διάλυμα όξινου θειώδους νατρίου (NaHSO_3). Η κατεργασία διαρκεί μεγάλο σχετικά χρονικό διάστημα, μέχρι να συμπληρωθεί το «χώνεμα» του ξύλου, δηλαδή μέχρι να ολοκληρωθεί η διαλυτοποίηση της λιγνίνης από τη δράση του διαλύματος προσβολής. Η διεργασία διεξάγεται σε αυτόκλειστα (χωνευτήρια) με εσωτερική επένδυση από οξύμαχο κεραμικό υλικό σε θερμοκρασία 140°C , πίεση 4-6 at, και διαρκεί συνήθως 7-10 ώρες. Ύστερα από τη διαλυτοποίηση της λιγνίνης, ο πολτός της κυτταρίνης αποχωρίζεται με διήθηση, πλένεται με ζεστό νερό και λευκαίνεται με διαβίβαση χλωρίου.

7.2.3 Η μέθοδος του θειικού νατρίου.

Περισσότερο συνηθισμένη είναι η χημική μέθοδος του θειικού νατρίου (Na_2SO_4). Από το χαρτοπολτό που σχηματίζεται παράγεται χαρτί επίσης υψηλής αντοχής, γνωστό με την ονομασία «χαρτί κράφτ» (kraft σημαίνει στα γερμανικά «ισχυρός»). Οι μεγαλύτερες ποσότητες χαρτιού που καταναλώνονται στις διάφορες χρήσεις είναι χαρτί κράφτ.

Στην πραγματικότητα, η διαλυτοποίηση της λιγνίνης με τη μέθοδο αυτή δεν γίνεται μόνο με θειικό νάτριο, όπως δείχνει το όνομά της, αλλά με ένα μίγμα χημικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, το διάλυμα της προσβολής του ξύλου περιέχει στο λίτρο 60g NaOH , $22\text{g Na}_2\text{S}$, $15\text{g Na}_2\text{CO}_3$ και μόλις $4\text{g Na}_2\text{SO}_4$. Όπως θα δούμε όμως παρακάτω, αναπλήρωση γίνεται μόνο με Na_2SO_4 .

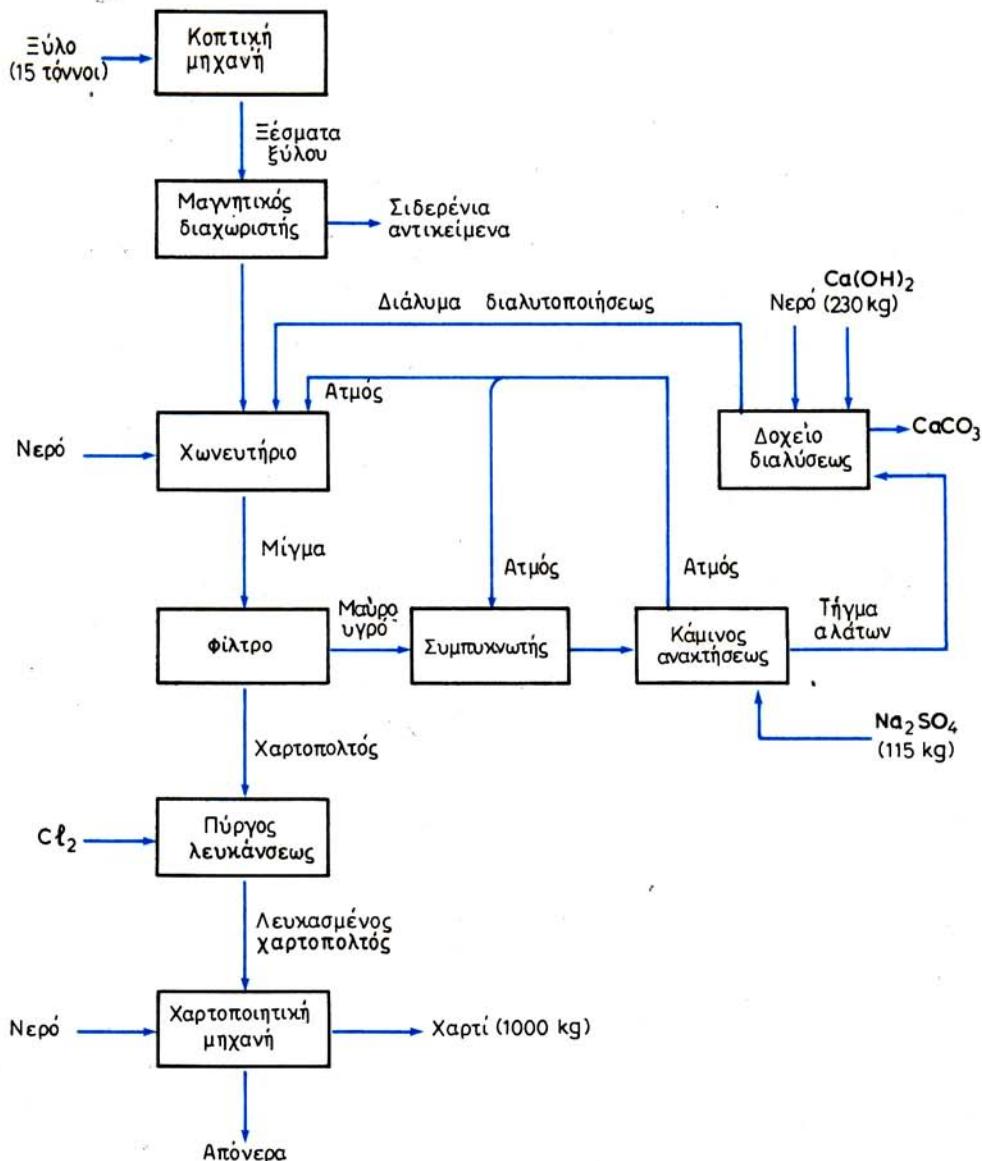
Η προσβολή του ξύλου γίνεται σε αυτόκλειστα (χωνευτήρια) με πίεση 6-8 at, θερμοκρασία 170°C και διάρκεια 2-3 ώρες. Ο χαρτοπολτός αποχωρίζεται σε φίλτρα, πλένεται και λευκαίνεται όπως στην προηγούμενη μέθοδο. Το διάλυμα που περνά από το φίλτρο και περιέχει τις παραπάνω χημικές ενώσεις και τη διαλυμένη λιγνίνη ονομάζεται **μαύρο υγρό** λόγω του σκοτεινού του χρώματος. Ύστερα από συμπύκνωση σε συμπυκνωτές, στο πυκνό μαύρο υγρό, που είναι καύσιμο λόγω της περιεχόμενης λιγνίνης, γίνεται προσθήκη θειικού νατρίου και καίγεται σε μια κάμινο για την ανάκτηση των χημικών ενώσεων του διαλύματος προσβολής. Κατά την καύση, ένα μέρος του θειικού νατρίου ανάγεται από τον άνθρακα της λιγνίνης και μετατρέπεται σε θειούχο νάτριο:



που συγκεντρώνεται μαζί με τα άλλα άλατα (Na_2SO_4 και Na_2CO_3) σε μορφή τήγματος στον πυθμένα της καμίνου. Στη συνέχεια, το τήγμα των αλάτων διαλύεται σε νερό και στο διάλυμα γίνεται προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου, που μετατρέπει ένα μέρος του ανθρακικού νατρίου σε καυστικό νάτριο; ενώ το σχηματιζόμενο αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο αποχωρίζεται με διήθηση:



Με τον τρόπο αυτό αναπληρώνονται όλα τα συστατικά του διαλύματος προσβολής για τη διαλυτοποίηση της λιγνίνης (NaOH , Na_2S , Na_2CO_3 και Na_2SO_4) που ανα-



Σχ. 7.2γ.

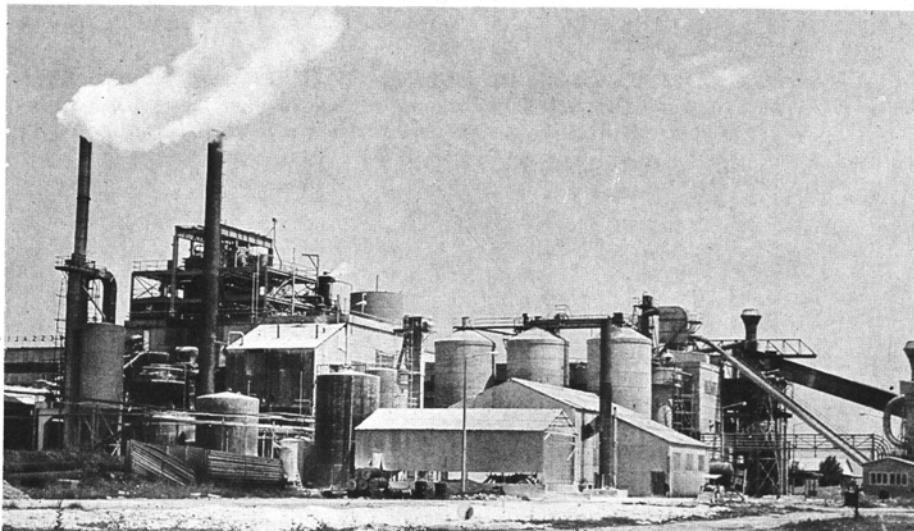
Διάγραμμα ροής υλικών για την παραγωγή χαρτιού κραφτ και για την αναπλήρωση και ανακύκλωση του διαλύματος διαλυτοποιήσεως της λιγνίνης.

κυκλώνεται στο χωνευτήριο (σχ. 7.2γ). Συγχρόνως, η θερμότητα που εκλύεται στην κάμινο ανακτήσεως από την καύση της λιγνίνης αξιοποιείται σε έναν ατμολέβητα για την παραγωγή ατμού και τη θέρμανση του χωνευτηρίου και των συμπυκνωτών του μαύρου υγρού.

Πλεονέκτημα της μεθόδου του θειικού νατρίου είναι η δυνατότητα χρησιμοποίησεως ξύλων από οποιαδήποτε δέντρα ακόμα και πεύκα, που δεν μπορεί να κα-

τεργασθεί η μέθοδος του θειώδους νατρίου. Επίσης, επειδή το διάλυμα της προσβολής είναι άλκαλικό, δεν διαβρώνει το χάλυβα και δεν χρειάζεται εσωτερική οξύμαχη επένδυση των χωνευτηρίων, με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους κατασκευής και συντηρήσεώς τους. Ένα σοβαρό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δημιουργία έντονης δυσοσμίας στο περιβάλλον του εργοστασίου από τις σχηματιζόμενες θειούχες ενώσεις. Η απαλλαγή από τη δυσοσμία είναι δυνατή με τη χρησιμοποίηση ανθρακικού νατρίου, αντί για θειικό νάτριο, αλλά η διάρκεια της προσβολής πρέπει να είναι μεγαλύτερη (5-7 ώρες) και αυξάνεται το κόστος παραγωγής του χαρτιού.

Σε μια παραλλαγή της μεθόδου για την παραγωγή χαρτιού κράφτ από άχυρα, η διαλυτοποίηση στο χωνευτήριο γίνεται με διάλυμα καυστικού νατρίου και παράγεται χαρτοπολτός για χαρτί δεύτερης ποιότητας, όπως το χαρτί περιτυλίγματος. Με επίδραση όμως χλωρίου επί 30-40 λεπτά, ο χαρτοπολτός βελτιώνεται και λευκαίνεται, ώστε να είναι κατάλληλος για την παραγωγή χαρτιού άριστης ποιότητας (σχ. 7.2δ)



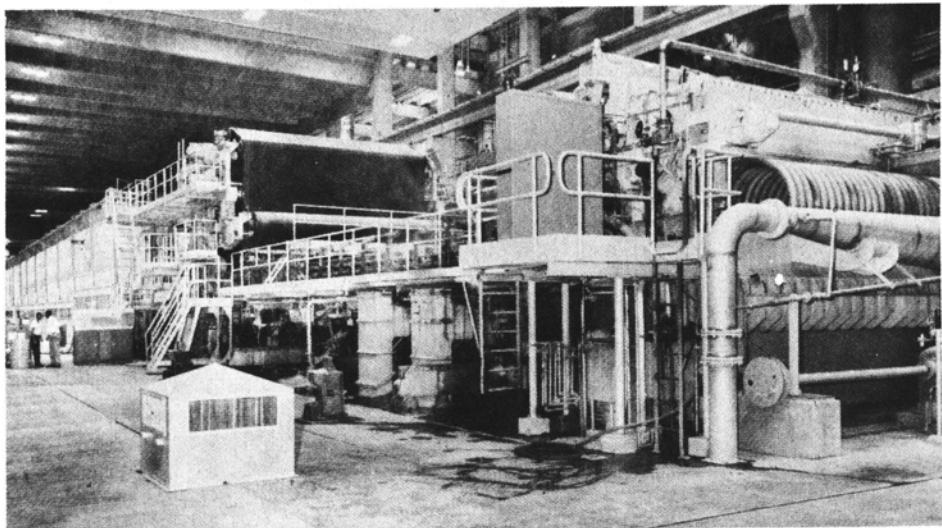
Σχ. 7.2δ.

Εργοστάσιο χαρτοποίας στη Θεσσαλία, με πρώτη ύλη το άχυρο.

Δεξιά είναι το τρήμα κοπής και καθαρισμού του άχυρου, στη μέση τρεις πύργοι λευκάνσεως του χαρτοπολτού και αριστερά ο ατμολέβητας και η κάμινος ανακτήσεως των χημικών συστατικών του διαλύματος προσβολής.

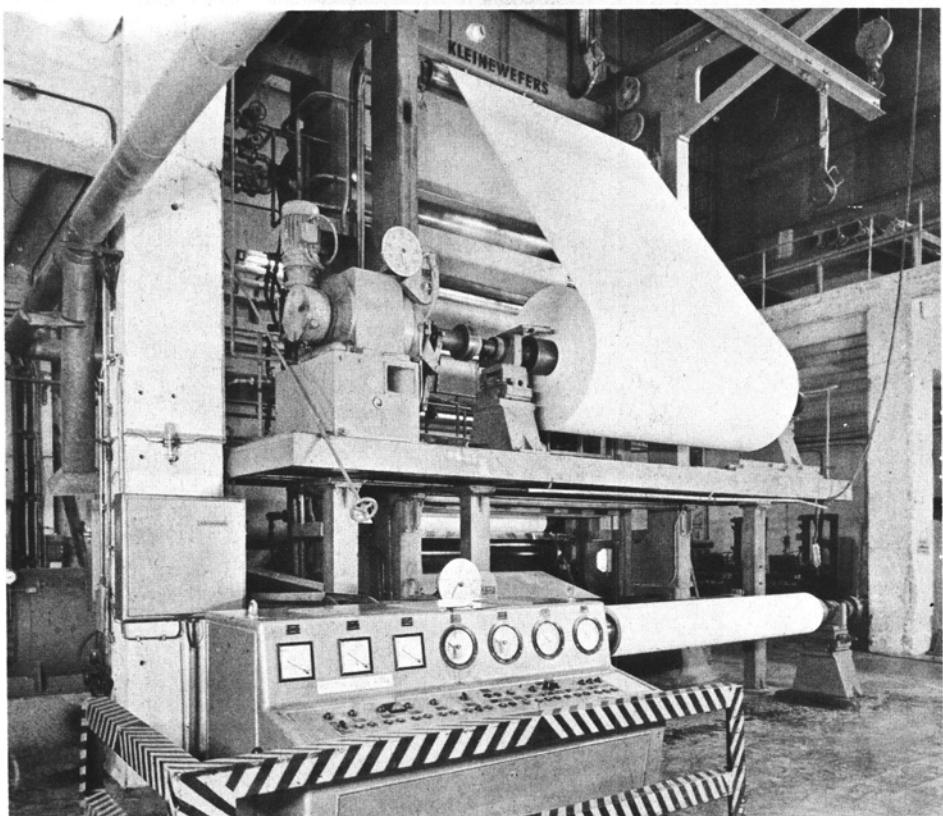
7.2.4 Οι χαρτοποιητικές μηχανές.

Η μετατροπή του χαρτοπολτού σε χαρτί γίνεται με αρχική αραίωση με μεγάλη ποσότητα νερού και βαθμιαία αφυδάτωση του αιωρήματος της κυτταρίνης, στη συνέχεια, μέχρι να σχηματίσουν οι ίνες της ένα συνεκτικό φύλλο. Ο αραιωμένος χαρτοπολτός που τροφοδοτείται στις χαρτοποιητικές μηχανές έχει περιεκτικότητα σε νερό περίπου 98%. Ο πολτός αυτός απλώνεται σε ένα μεταλλικό πλέγμα, όπου στραγγίζει ένα μέρος του νερού και η περιεκτικότητά του πέφτει στο 80%. Το



Σχ. 7.2ε.

Μεγάλη χαρτοποιητική μηχανή ημερήσιας παραγωγής 1000 τόννων χαρτιού.
Η τροφοδοσία του χαρτοπολτού γίνεται στο δεξιό άκρο της μηχανής και το έτοιμο χαρτί σχηματίζεται στο αριστερό άκρο, ύστερα από διαδοχικές αφυδατώσεις.



Σχ. 7.2στ.

Επιφανειακή στίλβωση και περιτύλιξη του χαρτιού σε ρόλλους.

στράγγισμα υποβοηθείται με παλμικές δονήσεις του πλέγματος και με αναρρόφηση υπό κενό. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται ένα αραιό, υγρό, χαλαρό στρώμα από ίνες κυτταρίνης, που συμπέζεται ανάμεσα από περιστρεφόμενους κυλίνδρους, ώστε η υγρασία του να μειωθεί στο 65%. Υστέρα ξηραίνεται σε μια σειρά από θερμαινόμενους κυλίνδρους μέχρι να αποκτήσει τελική υγρασία 5% και το έτοιμο χαρτί τυλίγεται στην άκρη της χαρτοποιητικής μηχανής σε μεγάλους ρόλλους (σχ. 7.2ε'). Οι σύγχρονές χαρτοποιητικές μηχανές παράγουν χαρτί πλάτους μέχρι 10m, με ταχύτητα μέχρι περίπου 100m ανά λεπτό.

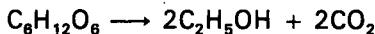
Το χαρτί που προορίζεται για γράψιμο ή εκτύπωση πρέπει να είναι αδιαβροχοποιημένο, με φράξιμο των πόρων του, ώστε να μην ποτίζει το μελάνι. Η αδιαβροχοποίηση αυτή γίνεται με προσθήκη κολοφωνίου, κόλλας ή καολίνη στο χαρτοπολτό ή με επιφανειακή στίλβωση του χαρτιού (σχ. 7.2στ). Το λαδόχαρτο είναι προϊόν ισχυρότερης αδιαβροχοποίησεως με επάλειψη του χαρτιού με λιωμένο κέρι (παραφίνη).

7.3 Οινοποιία και ζυθοποιία.

Στις βιομηχανίες παραγωγής ζάχαρης και χαρτιού είδαμε ότι οι υδατάνθρακες που περιέχονται στις φυτικές πρώτες ύλες (τα τεύτλα ή το ζαχαροκάλαμο, το ξύλο ή το άχυρο) μεταφέρονται αναλλοίωτες στο τελικό προϊόν. Για την παραγωγή, αντίθετα, του κρασιού και της μπύρας μεσολαβεί χημική μεταβολή των υδατανθράκων των πρώτων υλών και μετατρέπονται σε αιθυλική αλκοόλη (οινόπνευμα) και διοξείδιο του άνθρακα. Η μεταβολή αυτή διεξάγεται με την καταλυτική βοήθεια ενζύμων που εκκρίνονται από φυτικούς μικροοργανισμούς και ονομάζεται **οινοπνευματική ζύμωση**.

7.3.1 Η παραγωγή του κρασιού.

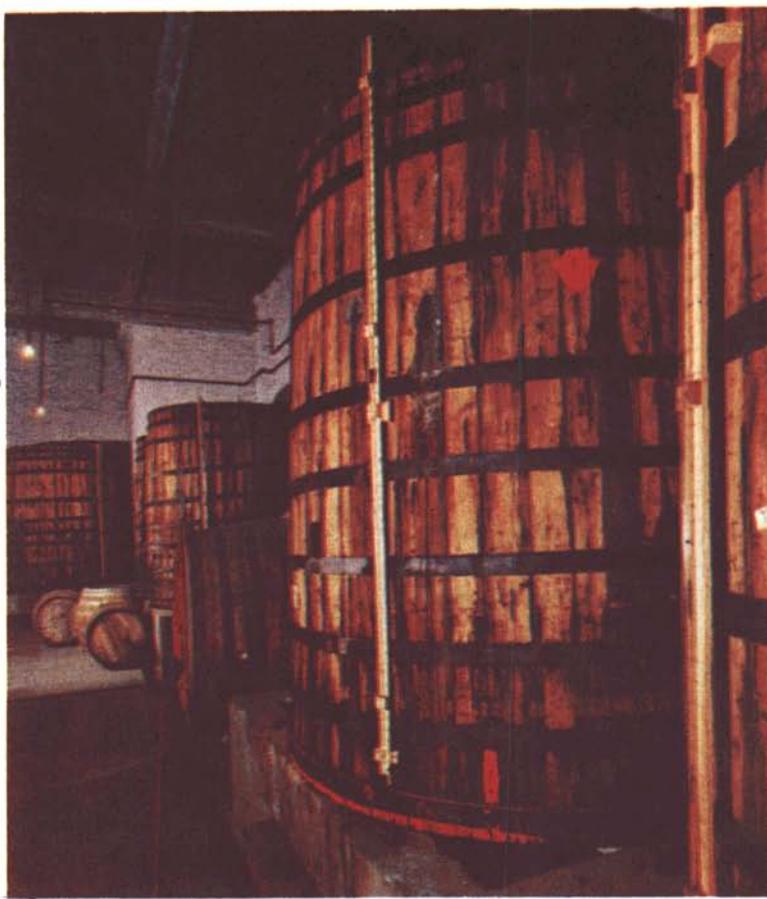
Το **κρασί**, ειδικότερα, παράγεται από το χυμό των σταφυλιών με οινοπνευματική ζύμωση της περιεχομένης γλυκόζης:



που, όπως άναφέρθηκε στην παράγραφο 1.2.10 καταλύεται από το ένζυμο των σακχαρομυκήτων. Τα σταφύλια, όταν φθάσουν στο οινοποιείο, πλένονται με νερό και συνθλίβονται σε πιεστήρια για τον αποχωρισμό του χυμού (μούστος, γλεύκος) από τις φλούδες, τα κουκούτσια και τα άλλα φυτικά μέρη. Στο μούστο παρασύρονται επίσης οι σακχαρομύκητες, που αναπύσσονται στις ρόγες των σταφυλιών και γενικότερα στην εξωτερική επιφάνεια των ωρίμων καρπών.

Συχνά συμβαίνει να μην έχει ο μούστος την απαραίτητη σύσταση για την παραγωγή κρασιού της επιθυμητής ποιότητας. Στην περίπτωση αυτή γίνεται διόρθωση της συστάσεως με ανάμιξη διαφόρων μούστων ή με προσθήκη των αναγκαίων ουσιών, όπως π.χ. ζάχαρη, οργανικά οξέα ή ακόμα και πρόσθετοι σακχαρομύκητες. Στη συνέχεια ο μούστος μεταφέρεται σε μεγάλες δεξαμενές από μπετόν, ξύλινες ή μεταλλικές με εσωτερική επένδυση για τη διεξαγωγή της ζυμώσεως (σχ. 7.3α).

Ανάλογα με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η ζύμωση διαρκεί από 4 μέχρι 20 ημέρες. Η ευνοϊκότερη θερμοκρασία είναι 30°C περίπου. Κατά τη διάρκεια της ζυμώσεως γίνεται προσθήκη ορισμένων χημικών ουσιών, όπως το θειώδες οξύ,

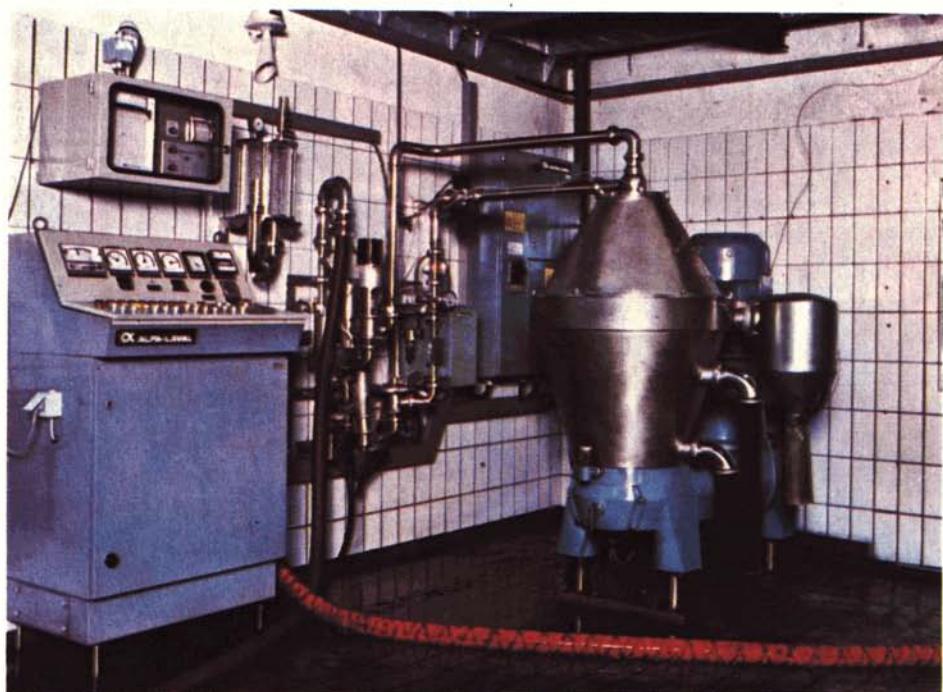


Σχ. 7.3α.
Ξύλινες δεξαμενές ζυμώσεως του μούστου.

για να εμποδισθεί η ανάπτυξη και η δράση άλλων μυκήτων που προκαλούν διαφορετικές ζυμώσεις στο μούστο, σε βάρος της οινοπνευματικής ζυμώσεως.

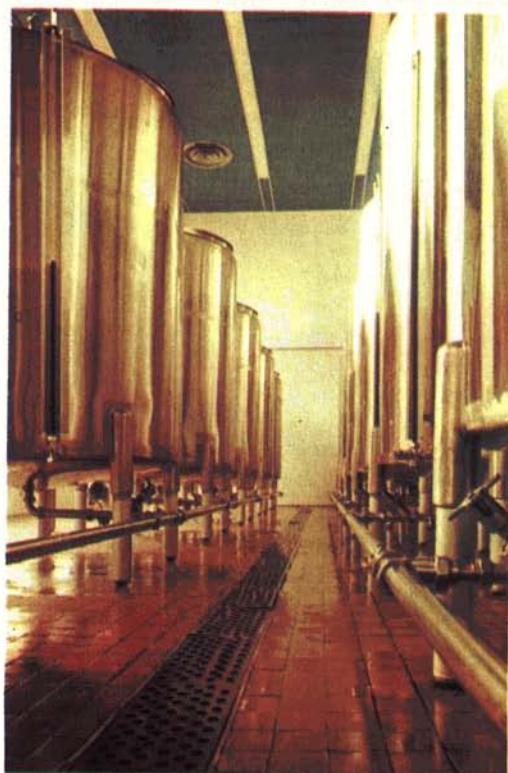
Το προϊόν της ζυμώσεως είναι θολό και διαυγάζεται με καθίζηση των αιωρημάτων ή με φυγοκέντρηση και διήθηση (σχ. 7.3β). Στη συνέχεια, για να αποκτήσει το κρασί την τελική του γεύση και το άρωμα, πρέπει να μείνει αποθηκευμένο για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε να πραγματοποιηθούν διάφορες χημικές αντιδράσεις που παράγουν, σε ίχνη, τις γευστικές και αρωματικές ουσίες. Η διεργασία αυτή ονομάζεται *ωρίμανση* ή *παλαιώση* του κρασιού και διαρκεί, για τα εκλεκτής ποιότητας κρασιά, μέχρι 2 ή 3 χρόνια. Η αποθήκευση γίνεται σε μεταλλικές δεξαμενές ή σε ξύλινα, κατά προτίμηση δρύινα, βαρέλια και κατά τη διάρκειά της μεταγγίζεται το κρασί για να απομακρυνθούν τα σχηματιζόμενα στερεά ίζηματα, που μπορεί να του δώσουν δυσάρεστη όψη και γεύση (σχήματα 7.3γ και 7.3δ).

Η μεταφορά του έτοιμου κρασιού για κατανάλωση γίνεται είτε χύμα με βαρέλια, βυτία ή δεξαμενόπλοια είτε ύστερα από εμφιάλωση. Συχνά προηγείται ψύξη του κρασιού σε χαμηλή θερμοκρασία, ώστε να αποβληθούν τα συστατικά εκείνα



Σχ. 7.3β.

Φυγοκεντρικός διαχωριστής για την προκαταρκτική διαύγαση του κρασιού.



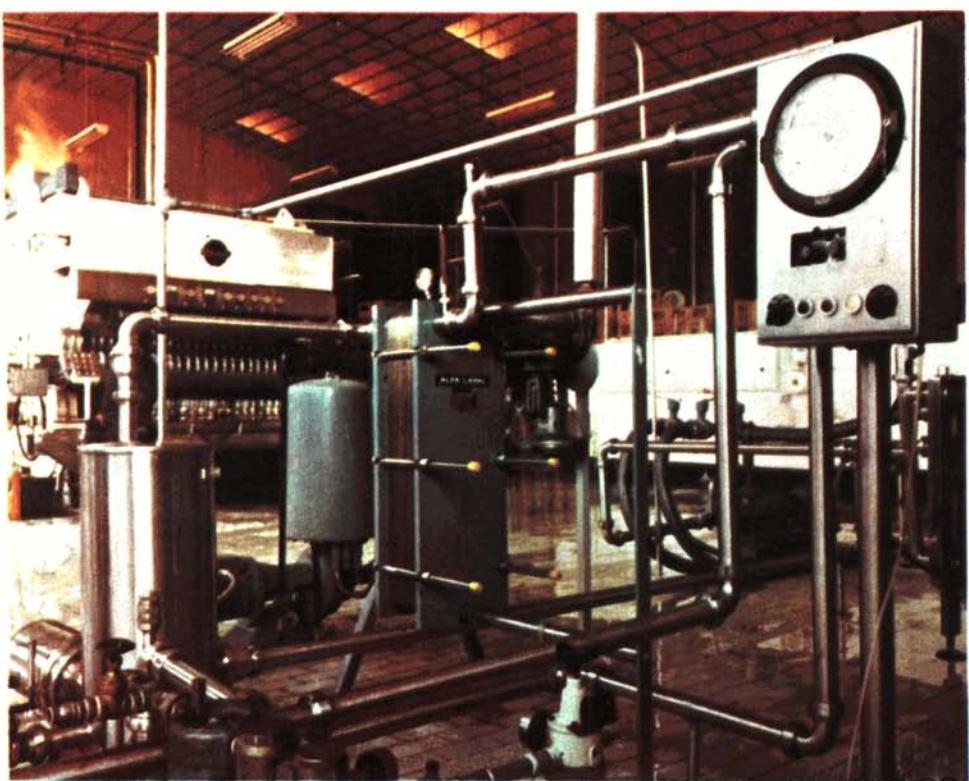
Σχ. 7.3γ.

Δεξαμενές από ανοξείδωτο χάλυβα για την αποθήκευση του κρασιού.



Σχ. 7.3δ.

Υπαίθρια αποθήκευση εκλεκτού κρασιού σε δρύινα βαρέλια σε οινοποιείο κοντά στην Πάτρα.

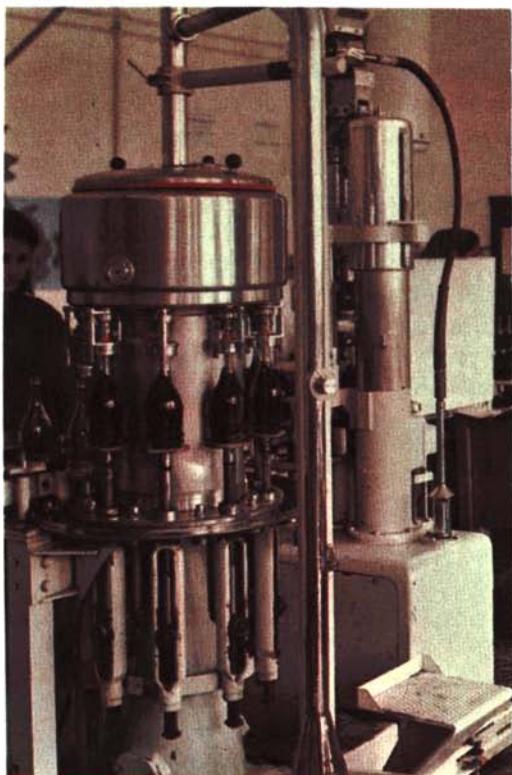


Σχ. 7.3ε.

Εναλλάκτης θερμότητας για τη θέρμανση του κρασιού πριν από την εμφιάλωση.
Αριστερά στο βάθος διακρίνεται η εμφιαλωτική μηχανή.

που θα σχημάτιζαν αργότερα ίζημα μέσα στις φιάλες. Επίσης σε πολλά οινοποιεία θερμαίνεται το κρασί για μικρό διάστημα πριν από την εμφιάλωση, ώστε να καταστραφούν οι περιεχόμενοι μικροοργανισμοί που θα μπορούσαν να προκαλέσουν μελλοντικά αλλοιώσεις (σχ. 7.3ε).

Η εμφιάλωση του κρασιού, και γενικότερα των ποτών, γίνεται σε αυτόματες μηχανές οι οποίες παραλαμβάνουν τα άδεια μπουκάλια από τα κιβώτια, τα πλένουν με κρύο και θερμό διάλυμα απορρυπαντικών, τα ξεπλένουν με νερό, τα γεμίζουν με τη σωστή ποσότητα ποτού, τα πωματίζουν, κολλούν ετικέττες και τα συσκευάζουν σε κιβώτια. Είναι πάντως απαραίτητη και η προσωπική παρακολούθηση της λειτουργίας των μηχανών, για την απομάκρυνση των ραγισμένων ή ακαθάρτων φιαλιών ή εκείνων με ελαπτωματική επικόλληση της ετικέττας (σχ. 7.3στ).



Σχ. 7.3στ.

Παρακολούθηση της αυτόματης εμφιαλώσεως ποτών σε ένα ελληνικό ποτοποιείο.

Η ποιότητα του κρασιού εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε οινόπνευμα (αιθυλική αλκοόλη) και σε σάκχαρα, από το χρώμα, το άρωμα, τη γεύση, τη διαύγεια κλπ. Η περιεκτικότητα των κρασιών, καθώς και κάθε οινοπνευματικού διαλύματος ή ποτού σε αιθυλική αλκοόλη εκφράζεται κατ' όγκο σε οινοπνευματικούς βαθμούς. Δηλαδή ένα διάλυμα είναι τόσων οινοπνευματικών βαθμών (συμβολίζονται με $^{\circ}$), όσος είναι ο αριθμός των cm^3 καθαρής αιθυλικής αλκοόλης που περιέχεται σε 100 cm^3 του διαλύματος. Συνήθως, η περιεκτικότητα των κρασιών σε οινόπνευμα είναι 10° ως 15° . Σε ορισμένες χώρες, αντί για την κλίμακα των οινοπνευματικών

βαθμών, χρησιμοποιούνται οι μονάδες προυφ (proof), με αντίστοιχία $1^{\circ} = 2$ proof.

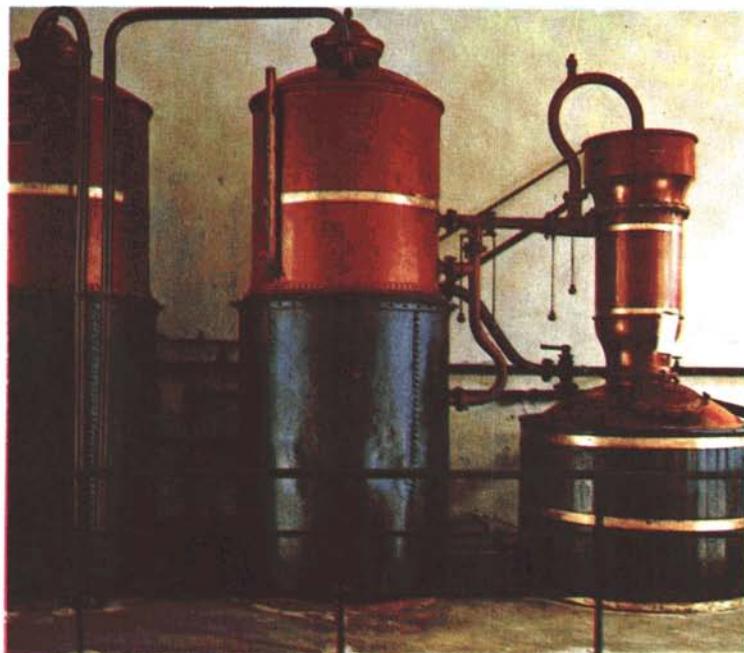
Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε σάκχαρα, που δεν έχουν υποστεί ζύμωση, τα κρασιά χαρακτηρίζονται ως «ξηρά», με λιγότερο από 1% σάκχαρο και ως «γλυκά» με σάκχαρο 3-4% ή και περισσότερο. Επίσης ανάλογα με το χρώμα των σταφυλιών από τα οποία προέρχονται, τα κρασιά συγκρατούν αντίστοιχες χρωστικές και αποκτούν κιτρινωπό ή κόκκινο χρώμα.

Ιδιαίτερη γεύση, σε ορισμένα είδη κρασιών, δίνεται με προσθήκη φυτικών ουσιών, όπως το ρετσίνι των πεύκων ή το φυτό αρτεμίσια (βερμούτ στα γερμανικά).

Επίσης κυρίως στην Κεντρική Ευρώπη, παράγονται κρασιά που προέρχονται από τη ζύμωση του σακχάρου στο χυμό διαφόρων φρούτων, όπως τα μήλα, τα αχλάδια και τα φραγκοστάφυλα.

7.3.2 Το απόσταγμα.

Οινοπνευματώδη ποτά με περιεκτικότητα σε οινόπνευμα μεγαλύτερη από 15° παράγονται με απόσταξη ή με ανάμιξη με καθαρό οινόπνευμα. Το απόσταγμα του κρασιού ονομάζεται **μπράντυ**, από τη λέξη «καμμένο κρασί» στα ολλανδικά, ή **κονιάκ** από τη γαλλική περιοχή Cognac, που εφαρμόσθηκε για πρώτη φορά η απόσταξη του κρασιού. Η περιεκτικότητά του είναι περίπου 45° . Η απόσταξη του κρασιού γίνεται συνήθως σε χάλκινους αποστακτήρες (σχ. 7.3ζ), το προϊόν ξαναποστάζεται για να απαλλαγεί από προσμίξεις και αποθηκεύεται επί τρία ή και περισσότερα χρόνια σε δρύνια βαρέλια. Από το ξύλο των βαρελιών, το απόσταγμα αποκτά με τον καιρό το χαρακτηριστικό χρώμα και γεύση. Προϊόντα δεύτερης ποιότητας χρωματίζονται τεχνητά με καμμένη ζάχαρη και εμφιαλώνονται αρέσως, χωρίς να προηγηθεί παλαιώση.



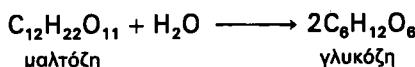
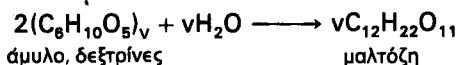
Σχ. 7.3ζ.

Χάλκινοι αποστακτήρες για την παραγωγή αποστάγματος κρασιού.

7.3.3 Η παραγωγή της μπύρας.

Η παραγωγή της μπύρας (ζύθος) από κριθάρι έχει πολλές ομοιότητες με την παραγωγή του κρασιού από σταφύλι. Εδώ όμως η πρώτη ύλη δεν είναι ένα απλό σάκχαρο, όπως η γλυκόζη στην περίπτωση του κρασιού, αλλά το άμυλο, δηλαδή ένας πολυσακχαρίτης. Απαιτείται επομένως ένα επιπλέον προπαρασκευαστικό στάδιο, η **βυνοποίηση** του κριθαριού, για την αποικοδόμηση του αμύλου του προς απλούστερα σάκχαρα.

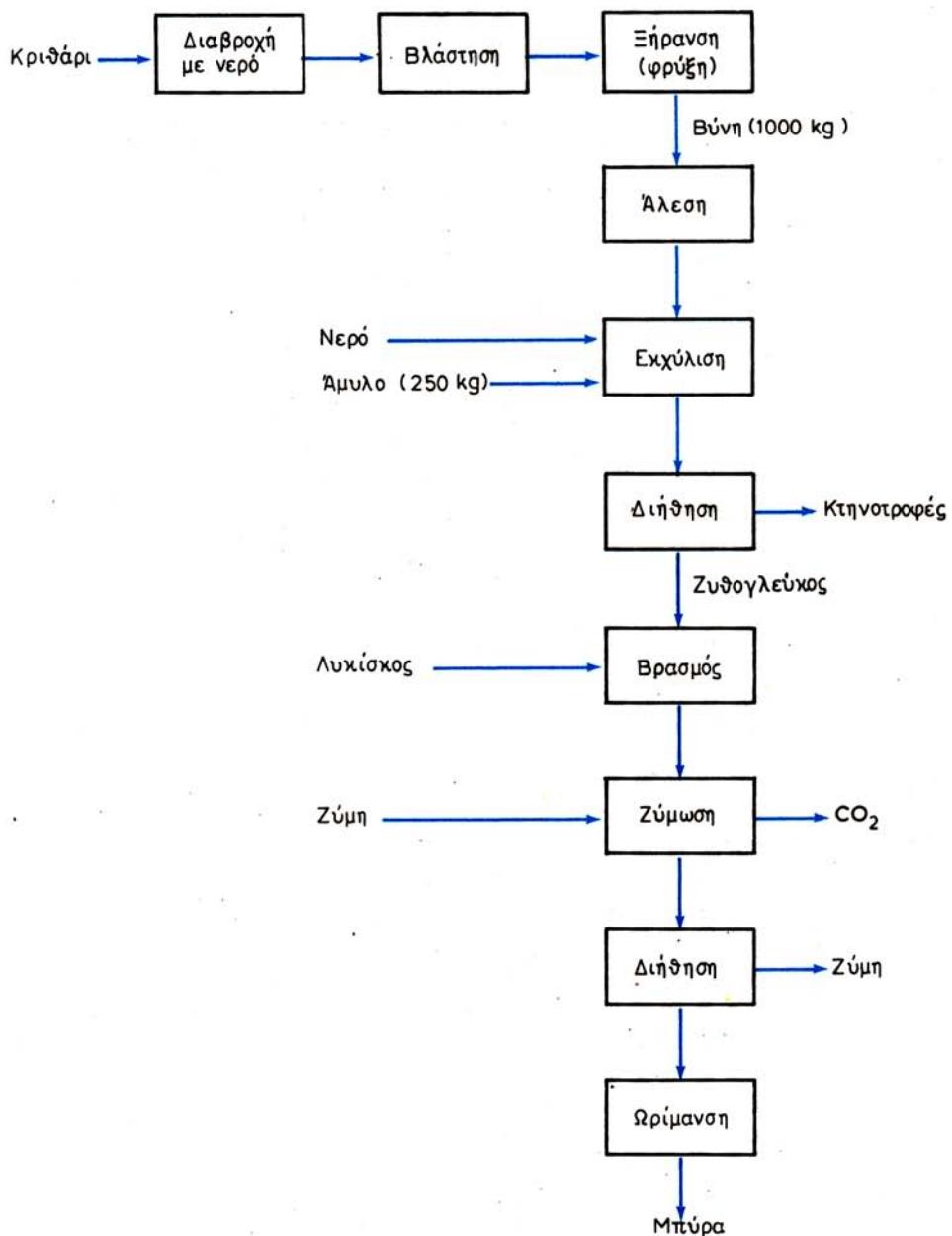
Το κριθάρι διαβρέχεται αρχικά με νερό επί 60 ώρες περίπου και ο σπόρος διογκύνεται απορροφώντας υγρασία. Υστέρα αφίνεται σε αποθήκες επί 7-10 ημέρες για να βλαστήσει, να σχηματίσει δηλαδή ένα ριζίδιο (φύτρα). Κατά τη διάρκεια της βλαστήσεως παράγονται ένζυμα που προκαλούν, στις επόμενες φάσεις της κατεργασίας, την υδρολυτική μετατροπή του αμύλου διαδοχικά σε δεξτρίνες, πολυσακχαρίτες διαλυτούς στο νερό, και στη συνέχεια σε ακόμη απλούστερα σάκχαρα, δηλαδή στο δισακχαρίτη μαλτόζη και στο μονοσακχαρίτη γλυκόζη:



Όταν το μήκος του ριζίδιου φθάσει περίπου το μέγεθος του σπόρου, διοχετεύεται θερμός αέρας (φρύξη), που ξηραίνει τους σπόρους και διακόπτει τη βλάστηση. Οι ξηροί σπόροι του κριθαριού, ύστερα από τη βλάστηση, ονομάζονται **βύνη**. Στο σχήμα 7.3η, φαίνεται το διάγραμμα των διεργασιών παραγωγής της βύνης και της μπύρας. Η θερμοκρασία διεξαγωγής της ξηράνσεως έχει σχέση με την ποιότητα, και ιδιαίτερα με το χρώμα της μπύρας που θα παραχθεί. Οι ανοιχτού χρώματος ξανθής μπύρες παράγονται από βύνη που θερμάνθηκε μέχρι τους 65-85°C, ενώ για τις σκοτεινού χρώματος και τις μαύρες μπύρες η θερμοκρασία ξηράνσεως της βύνης είναι συνήθως 105°C ή και μεγαλύτερη.

Στη συνέχεια η βύνη αλέθεται και εκχυλίζεται με ζεστό νερό θερμοκρασίας 70°C επί 3 ώρες περίπου. Συχρόνως, επειδή το άμυλο του κριθαριού συνοδεύεται από μεγάλη σχετικά αναλογία πρωτεΐνων, γίνεται προσθήκη καθαρού αμύλου, από καλαμπόκι ή ρύζι, για να ελαπτωθεί η συνολική περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες. Κατά τη διάρκεια της εκχυλίσεως συνεχίζεται η υδρόλυση του αμύλου και των πολυσακχαρίτων προς απλούστερα σάκχαρα και η γεύση του σχηματιζόμενου θολού υγρού γίνεται γλυκιά. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος σε φίλτρα, στα οποία συγκρατούνται τα στερεά υπολείμματα και χρησιμοποιούνται ως κτηνοτροφές (σχ. 7.3θ). Το διαυγές διάλυμα ονομάζεται **ζυθογλεύκος** και μεταφέρεται σε χάλκινα δοχεία ή σε δοχεία από ανοξείδωτο χάλυβα για την επόμενη φάση της κατεργασίας, που είναι ο βρασμός μαζί με αποξηραμένα άνθη λυκίσκου ή με το εκχύλισμά τους (σχ. 7.3η).

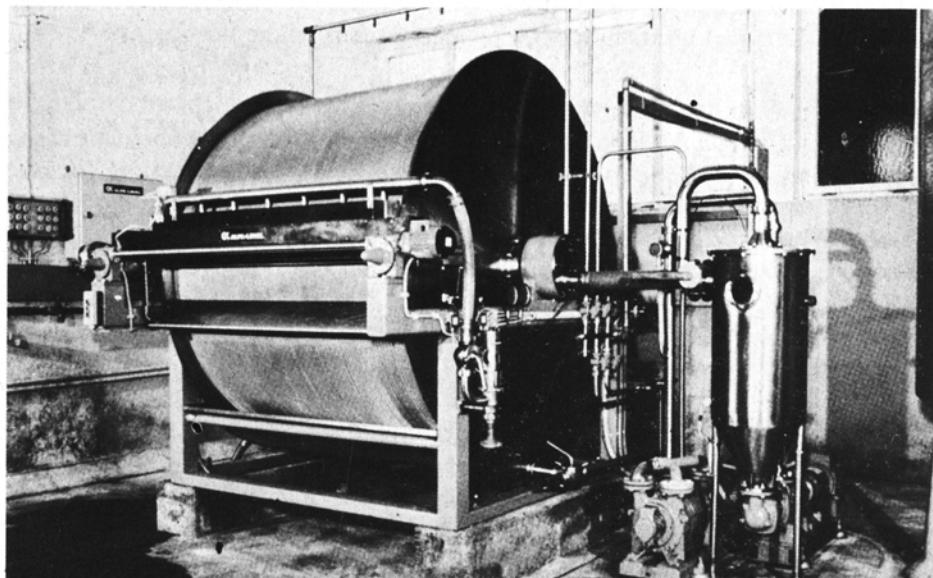
Ο βρασμός διαρκεί 2-3 ώρες και ο κυριότερος λόγος της διεξαγωγής του είναι να αποκτήσει το ζυθογλεύκος τα συστατικά του λυκίσκου που δίνουν στην μπύρα τη χαρακτηριστική της γεύση. Ο λυκίσκος είναι ένα φυτό που καλλιεργείται στην Κεντρική Ευρώπη (Γερμανία, Πολωνία, Γιουγκοσλαβία) και τα άνθη του περιέχουν



Σχ. 7.3η.

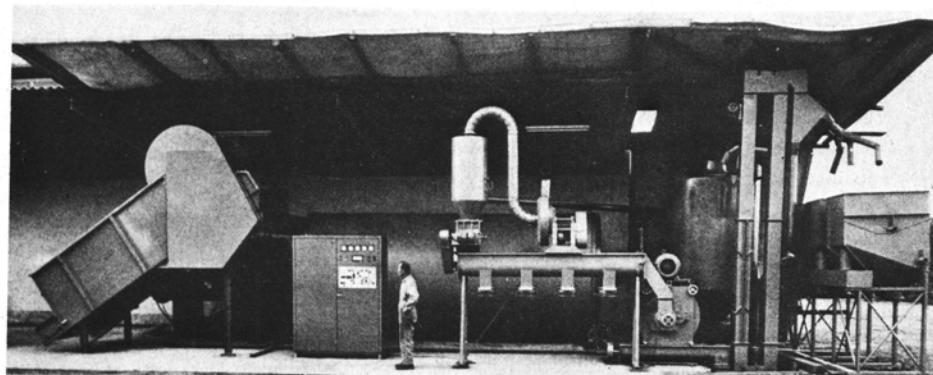
Διάγραμμα των διεργασιών παραγωγής της βύνης και της μπύρας.

μία κίτρινη κολλώδη ρητίνη με έντονη οσμή. Υστέρα από τη συλλογή τους, τα άνθη του λυκίσκου ξηραίνονται σε ξηραντήρια και κατεργάζονται με ατμούς θείου για την καταστροφή των βλαβερών μικροοργανισμών (σχ. 7.3ι). Είναι περισσότερο εύχρηστο και συνηθίζεται σε πολλά ζυθοποιεία, αντί για τα αποξηραμένα άνθη να



Σχ. 7.30.

Περιστροφικό φίλτρο κενού για τη διήθηση του ζυθογλεύκους, της έτοιμης μπύρας, του κρασιού, χυμών κλπ.



Σχ. 7.31.

Ξηραντήριο με καύση πετρελαίου για την αφυδάτωση φυτικών προϊόντων, όπως τα άνθη του λυκίσκου, επιπλέον στις αγροτικές περιοχές.

γίνεται προσθήκη στο ζυθογλεύκος του εκχυλίσματός τους. Με τον τρόπο αυτό δεν χρειάζεται να μεταφέρονται τα άνθη του λυκίσκου στα ζυθοποιεία, αλλά εκχυλίζονται τα γευστικά και οσμηρά συστατικά τους στις αγροτικές περιοχές, συσκευάζονται σε δοχεία υπό κενό και διατηρούνται αναλλοίωτα μέχρι τη χρησιμοποίησή τους. Τα αποξηραμένα άνθη δεν μπορούν να αποθηκευθούν επί μεγάλο χρονικό διάστημα γιατί χάνουν τα συστατικά τους.

Άλλοι λόγοι διεξαγωγής του βρασμού του ζυθογλεύκους είναι η καταστροφή των ενζύμων που προκάλεσαν την υδρόλυση του αμύλου, ώστε να μη δημιουργή-

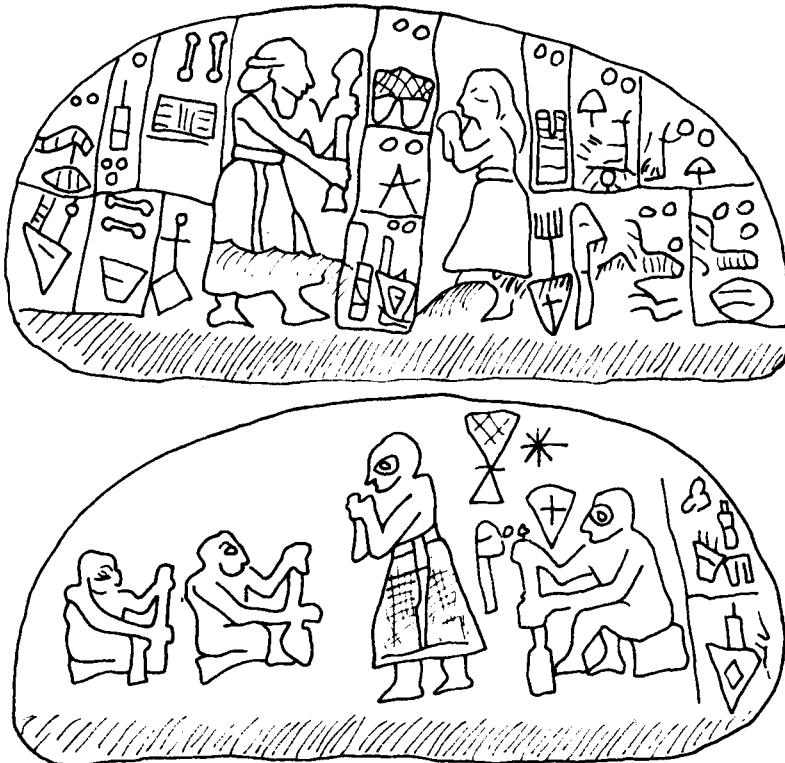
σουν άλλες ανεπιθύμητες δράσεις, και η καταβύθιση ενός μέρους των διαλυτών πρωτεϊνών, ώστε να μη σχηματίσουν αιωρήματα στη μπύρα ύστερα από την εμφιάλωση.

Υστέρα από το βρασμό, το ζυθογλεύκος ψύχεται και μεταφέρεται στα δοχεία ζυμώσεως μαζί με ζύμη (μαγιά της μπύρας), που περιέχει τους σακχαρομύκητες για τη μετατροπή, όπως και στο μαύστο, της γλυκόζης σε οινόπνευμα. Η ζύμωση διαρκεί 7 ημέρες περίπου. Στη συνέχεια απομακρύνεται η ζύμη με διήθηση και το διαυγές διάλυμα της μπύρας αποθηκεύεται υπό ψύξη αρκετές εβδομάδες μέχρι να ωριμάσει, να αποκτήσει δηλαδή τη χαρακτηριστική του οσμή και γεύση.

Η μπύρα περιέχει πολύ λιγότερο οινόπνευμα από το κρασί. Συνήθως οι οινοπνευματικοί της βαθμοί είναι 4°-5°. Περιέχει επίσης 1-2% σάκχαρα και 0,2-0,3% διοξείδιο του άνθρακα.

7.3.4 Μια πανάρχαια τέχνη.

Η παραγωγή της μπύρας, όπως άλλωστε και του κρασιού, αποτελεί μια εμπειρία που έχει τελειοποιηθεί διαμέσου πολλών αιώνων. Έχει διαπιστωθεί ότι ήδη από τα πρώτα βήματα του πολιτισμού του, ο άνθρωπος ήταν κάτοχος της τέχνης της ζυθοποιίας και οινοποιίας (σχ. 7.3ια).



Σχ. 7.3ια.

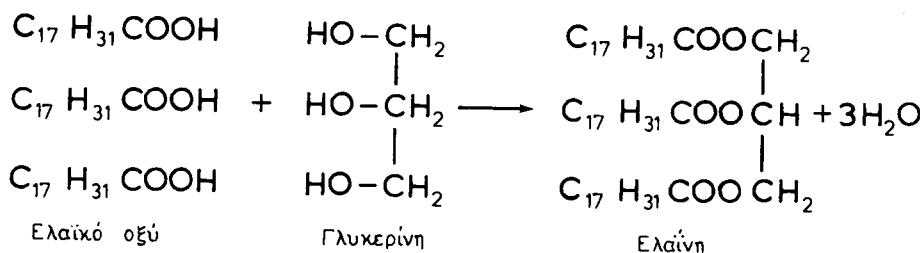
Ένα κείμενο χημικής τεχνολογίας ηλικίας 6000 χρόνων.

Οδηγίες των Σουμερίων για την προετοιμασία των πρώτων υλών για την παραγωγή μπύρας, χαραγμένες στις δύο όψεις μιας πλάκας. Οι Σουμέριοι ήταν ένας γεωργικός λαός που έζησε στην περιοχή της Βαβυλωνίας και ανάπτυξε μεγάλο πολιτισμό.

Στην Ελλάδα υπάρχει αξιόλογη βιομηχανία παραγωγής κρασιού και μπύρας. Υπολογίζεται ότι λειτουργούν 320 περίπου οινοποιεία, κυρίως στην Αττική, την Πελοπόννησο και την Κρήτη, με ετήσια παραγωγή 500 000 τόννους. Το 80% της παραγωγής κρασιού καταναλώνεται στο εσωτερικό και το 20% εξάγεται στο εξωτερικό. Λειτουργούν επίσης 6 μεγάλα ζυθοποιεία με ετήσια παραγωγή 200 000 τόννους μπύρας.

7.4 Ελαιουργία και σαπωνοποίηση.

Υστέρα από τους υδατάνθρακες, η άλλη μεγάλη κατηγορία φυτικών προϊόντων είναι, όπως έχομε αναφέρει, τα **γλυκερίδια**. Δηλαδή τα συστατικά των ρευστών λαδιών (ελαίων) και των στέρεων λιπών (στέάτων), που περιέχονται στους ελαιούχους καρπούς και σπόρους. Γλυκερίδια ονομάζονται οι εστέρες των λιπαρών, δηλαδή μονοκαρβονικών, οργανικών οξέων με τη γλυκερίνη. Ο τριεστέρας π.χ. του ελαιϊκού οξέος, η ελαΐνη, είναι το κύριο συστατικό των λαδιών (σχ. 7.4a). Στα φυτικά καθώς και στα ζωικά λίπη επικρατούν η παλμιτίνη και η στεατίνη, που είναι όμοια γλυκερίδια με την ελαΐνη αλλά η εστεροποίηση έχει γίνει με άλλα οργανικά οξέα και συγκεκριμένα με το παλμιτικό οξύ ($C_{15}H_{31}COOH$) και το στεατικό οξύ ($C_{17}H_{33}COOH$) αντίστοιχα.



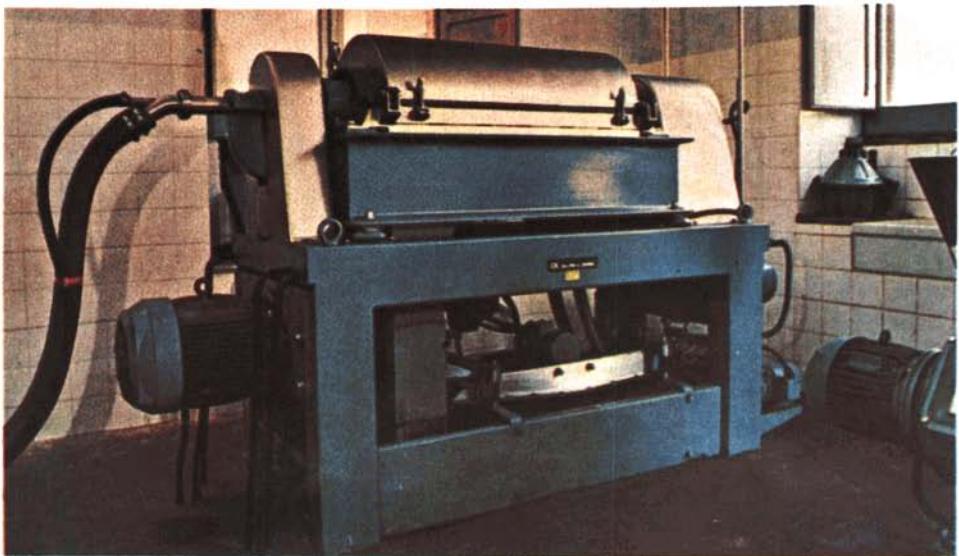
Σχ. 7.4a.

Σχηματισμός της ελαΐνης από τρία μόρια ελαιϊκού οξέος και ένα μόριο γλυκερίνης.

Τα κυριότερα φυτικά λάδια προέρχονται από τους καρπούς της ελιάς (ελαιόλαδο) και από τα σπέρματα του βαμβακιού (βαμβακέλαιο), του σουσαμιού (σησαμέλαιο), της σόγιας (σογιέλαιο), του λιναριού (λινέλαιο) και του καλαμποκιού (αραβοσιτέλαιο). Τα λάδια που παράγονται από σπέρματα ονομάζονται σπορέλαια. Φυτικά λίπη περιέχονται στα κουκούτσια (πυρήνες) του ελαιοφοίνικα (φοινικοπυρηνέλαιο) και στα σπέρματα του κοκκοφοίνικα (κοκκόλιπος) και του κακάου (βούτυρο του κακάου). Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται είτε ως τρόφιμα είτε ως πρώτες ύλες για την παραγωγή σαπουνιού, κεριών, βερνικιών κλπ.

7.4.1 Η παραλαβή των λαδιών.

Στην Ελλάδα, καθώς και σε άλλες μεσογειακές χώρες και κυρίως στην Ιταλία και στην Ισπανία, το κυριότερο φαγώσιμο λάδι είναι το ελαιόλαδο. Ο καρπός της ελιάς περιέχει 20-25% λάδι και το μεγαλύτερο μέρος του αποχωρίζεται με έκθλιψη σε υδραυλικά πιεστήρια ή σε μαλακτήρες και σε περιστροφικούς διαχωριστές (σχ. 7.4β). Στη συνέχεια το λάδι καθαρίζεται σε φυγοκεντρικούς διαχωριστές και



Σχ. 7.4β.

Περιστροφικός διαχωριστής (ντεκάντερ) για την εξαγωγή του ελαιολάδου.

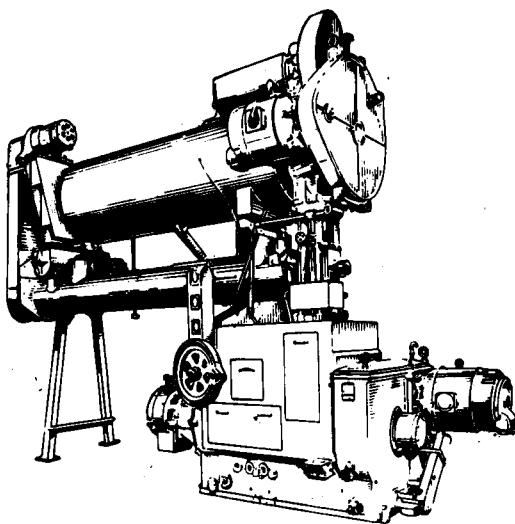
Υστέρα από κατέργασία σε μαλακτήρες, οι ελιές μετατρέπονται σε ελαιοζύμη, που τροφοδοτείται στο οριζόντιο τύμπανο του διαχωριστή. Με τη συνδυασμένη περιστροφή του τυμπάνου και την κίνηση ενός κοχλία στο εσωτερικό του, προκαλείται ο διαχωρισμός του λαδιού από τους πυρήνες της ελαιοζύμης.

στέλνεται στην κατανάλωση με το χαρακτηρισμό «παρθένο» ελαιόλαδο αν δεν έχει υποστεί καμιά άλλη επεξεργασία. Με τον τρόπο αυτό αποχωρίζονται τα $\frac{2}{3}$ περίπου του λαδιού της ελιάς, ενώ το υπόλοιπο $\frac{1}{3}$ παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της εκθλίψεως μαζί με τους ελαιοπυρήνες (λιοκόκκι). Για την παραλαβή του υπόλοιπου αυτού λαδιού (πυρηνέλαιο), ακολουθεί άλεση των ελαιοπυρήνων σε σφυρόμυλους, ξήρανση σε ξηραντήρια και εκχύλιση με βενζίνη.

Το ελαιόλαδο της εκθλίψεως παρουσιάζει συχνά διάφορα ελαττώματα, όπως είναι η αυξημένη οξύτητα, το έντονο χρώμα, η δυσάρεστη οσμή. Στην κατάσταση αυτή δεν είναι φαγώσιμο. Πρέπει να προηγηθεί ο εξευγενισμός του (ραφινάρισμα). Επίσης ο εξευγενισμός είναι πάντοτε αναγκαίος στο πυρηνέλαιο και σε όλα τα σπορέλαια.

Κατά τη διάρκεια των διεργασιών του εξευγενισμού καταστρέφονται πολλά ωφέλιμα συστατικά του λαδιού, γιαυτό το παρθένο ελαιόλαδο θεωρείται πολύ υγιενότερο από τα εξευγενισμένα λάδια (ελαιόλαδο ή σπορέλαια ραφινέ).

Τα σπέρματα (σπόροι) περιέχουν μεγάλη ποσότητα λαδιού, που σε ορισμένα φυτά φθάνει μέχρι 60 %. Η παραλαβή των σπορελαίων από τα ελαιούχα σπέρματα γίνεται με έκθλιψη ή με εκχύλιση ή με συνδυασμό τους. Προηγείται το κοσκίνισμα και ο καθαρισμός των σπόρων, η ξήρανση, αν περιέχουν περισσότερο από 10% υγρασία, και η άλεση σε μύλους. Στη συνέχεια οι αλεσμένοι σπόροι θερμαίνονται ελαφρά μέχρι τους 100°C, ώστε να αυξηθεί η ρευστότητα του λαδιού και εισάγονται σε κοχλιωτά πιεστήρια συνεχούς λειτουργίας (σχ. 7.4γ). Το στερεό υπόλειμμα της εκθλίψεως (πίπτα, πλακούς) περιέχει συνήθως 2-5% λάδι και χρησιμοποιείται στις περισσότερες περιπτώσεις ως κτηνοτροφή. Η πίεση που αναπτύσ-



Σχ. 7.4γ.

Ένα οριζόντιο δοχείο προθερμάνσεως των αλεσμένων ελαιούχων σπόρων και, από κάτω, το κοχλιωτό πιεστήριο (πρέσσα) για την έκθλιψή τους. Το λάδι εκρέει στη λεκάνη του πιεστηρίου. Δεξιά είναι το στόμιο εξαγωγής της πίπτας.

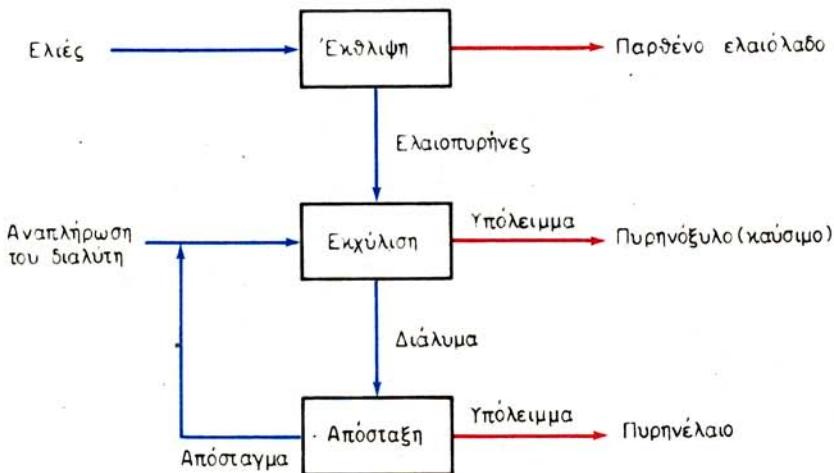
στεια στο πιεστήριο είναι περίπου 3000 at. Συχνά όμως εφαρμόζονται ηπιότερες συνήθειες και το υπόλειμμα συγκρατεί μεγαλύτερο ποσοστό λαδιού (μέχρι 18%).

Όταν αντί για έκθλιψη εφαρμόζεται η μέθοδος της παραλαβής του λαδιού με εκχύλιση, οι αλεσμένοι σπόροι μεταφέρονται σε εκχυλιστήρες διαφόρων τύπων (με κοχλία, διάτρητα κουβαδάκια, μεταφορική ταινία κλπ) και εκχυλίζονται σε αντιρροή με έναν πτητικό διαλύτη. Ο διαλύτης πρέπει να είναι πτητικός, δηλαδή χαμηλού σημείου βρασμού, ώστε να αποστάζει εύκολα και να αποχωρίζεται από το λάδι ύστερα από την εκχύλιση. Συνήθως χρησιμοποιείται ελαφρά βενζίνη, που αποτελείται κυρίως από εξάνιο και βράζει στην περιοχή 65-69°C. Η βενζίνη έχει το μειονέκτημα να είναι εύφλεκτη και επομένως να γίνεται αιτία πυρκαϊάς στα εργοστάσια, αν δεν έχουν τηρηθεί οι απαραίτητες προφυλάξεις, όπως είναι το στεγανό κλείσιμο των εκχυλιστήρων. Για ένα διάστημα χρησιμοποιήθηκαν μη καύσιμοι χλωριαμένοι διαλύτες και κυρίως το τριχλωραιθυλένιο. Διαπιστώθηκε όμως ότι η τοξικότητα που προκαλούν αποτελεί σοβαρότερο μειονέκτημα από την ευφλεκτότητα της βενζίνης.

Το διάλυμα της εκχυλίσεως θερμαίνεται σε αποστακτήρα για την απομάκρυνση του διαλύτη, που ανακυκλώνεται στον εκχυλιστήρα, αφού αναπληρωθεί για τις μικρές απώλειες της κατεργασίας (περίπου 1%). Το στερεό υπόλειμμα της εκχυλίσεως περιέχει πολύ λίγο λάδι, συνήθως 0,5-1%, και χρησιμοποιείται για κτηνοτροφές ή για καύσιμο.

Συχνά, όταν κατεργάζονται πλούσιοι ελαιούχοι σπόροι, η παραλαβή του λαδιού γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά αποχωρίζεται το μεγαλύτερο μέρος του λαδιού με έκθλιψη και ακολουθεί η εκχύλιση για την απόληψη του υπόλοιπου λαδιού που

συγκρατείται στο υπόλειμμα της εκθλίψεως. Ο συνδυασμός αυτός εφαρμόζεται, όπως είδαμε, και στην περίπτωση της κατεργασίας της ελιάς (σχ. 7.4δ).



Σχ. 7.4δ.

Τα στάδια κατεργασίας της ελιάς (ελαιοκάρπου) και η ανακύκλωση του διαλύτη της εκχυλίσεως.

7.4.2 Τα στάδια του εξευγενισμού.

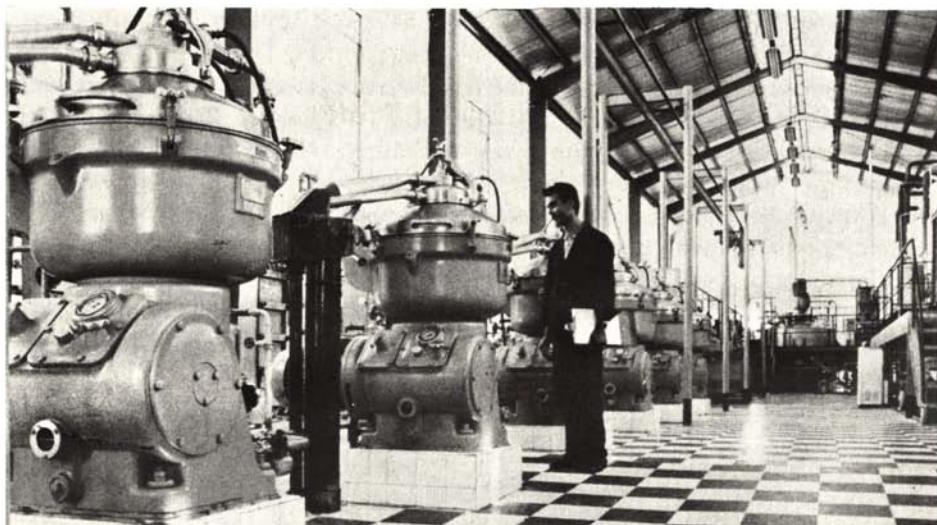
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ελαπτωματικό ελαιόλαδο, το πυρηνέλαιο και τα σπορέλαια για να γίνουν φαγώσιμα πρέπει προηγουμένως να εξευγενισθούν, δηλαδή να απαλλαγούν κυρίως από τα ελεύθερα οργανικά οξέα, το σκοτεινό χρώμα και τη δυσάρεστη οσμή. Αρχικά τα ακατέργαστα αυτά λάδια φυγοκεντρούνται σε φυγόκεντρες μηχανές για τον αποχωρισμό των περιεχομένων αδιαλύτων σωματιδίων και ακαθαρσιών (σχ. 7.4ε).

Στους σπόρους που έχουν προσβληθεί από έντομα ή από ασθένειες ή έχουν μείνει αποθηκευμένοι για μεγάλο χρονικό διάστημα, αναπτύσσονται ένζυμα που προκαλούν τη μερική διάσπαση των γλυκεριδίων και την ελευθέρωση των οργανικών τους οξέων. Έτσι, το λάδι που εξάγεται από τους σπόρους αυτούς είναι οξίνο. Η οξύτητα των λαδιών εκφράζεται σε βαθμούς που αντιστοιχούν σε περιεκτικότητα ελαιϊκού οξέος στα εκατό. Δηλαδή ένα λάδι με ελεύθερη οξύτητα 1,5 περιέχει οργανικά οξέα που αντιστοιχούν σε 1,5% ελαιϊκό οξύ.

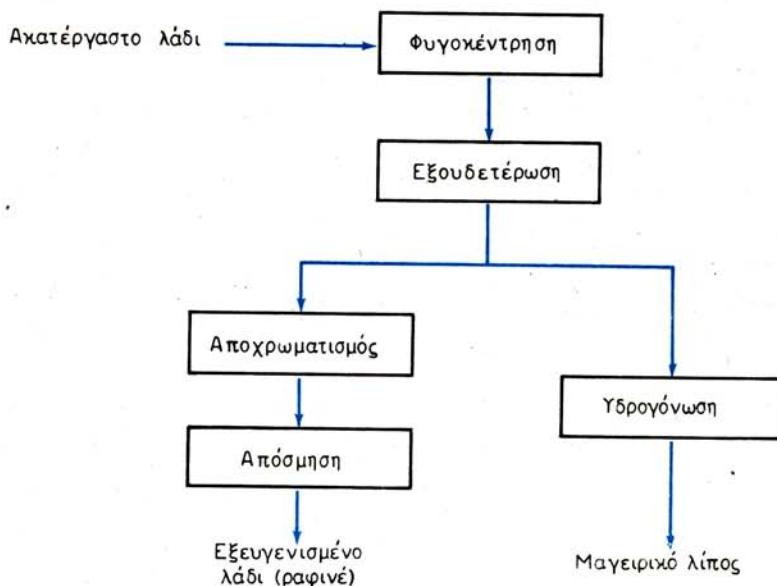
Το ελαιόλαδο με οξύτητα μεγαλύτερη από 5 και τα σπορέλαια με οξύτητα μεγαλύτερη από 1,5 είναι ακατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως τρόφιμα. Η απομάκρυνση των οξέων από τα λάδια λέγεται **εξουδετέρωση** και διεξάγεται με φυσική ή με χημική μέθοδο. Στην πρώτη θερμαίνεται το λάδι στους 200°C υπό κενό με αποτέλεσμα να αποστάζουν τα οργανικά οξέα και να απομακρύνονται από το λάδι. Στη χημική μέθοδο γίνεται ανάμιξη του λαδιού με διάλυμα καυστικού νατρίου, που δεσμεύει τα οργανικά οξέα σχηματίζοντας άλατα. Π.χ. το ελεύθερο ελαιϊκό οξύ μετατρέπεται σε άλας νατρίου:



που αποχωρίζεται από το λάδι με καθίζηση ή με φυγοκέντρηση. Τα άλατα αυτά



Σχ. 7.4ε.
Μια σειρά από μεγάλες φυγόκεντρες σε ένα ελαιουργείο.

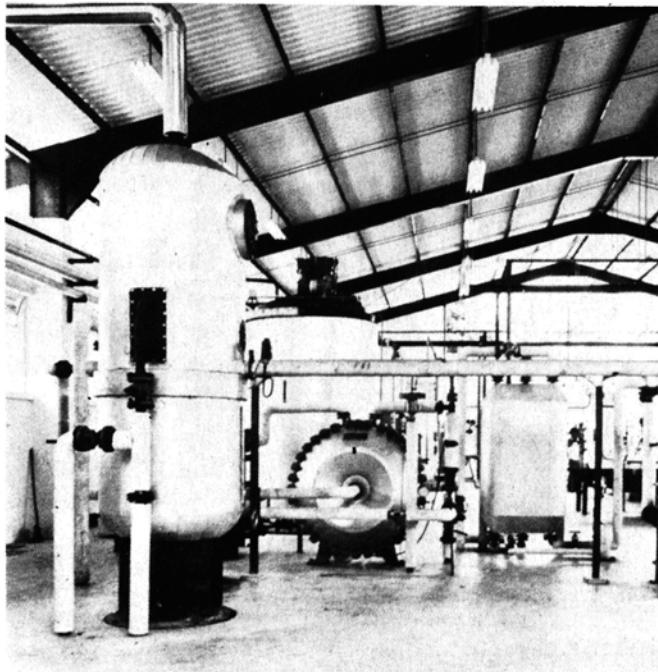


Σχ. 7.4στ.
Η πορεία της βιομηχανικής παραγωγής φαγωσίμων προϊόντων από ελαπτωματικό ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο ή σπορέλαια.

σχηματίζουν μια πολτώδη μάζα που χρησιμοποιείται στη σαπωνοποίια (σαπουνόπαστα).

Στα εξουδετερωμένα λάδια συνεχίζεται η κατεργασία με **αποχρωματισμό** και **απόσμηση** για την παραγωγή φαγώσιμων λαδιών ή γίνεται καταλυτική υδρογόνωση για τη μετατροπή τους σε στερεά μαγειρικά λίπη (σχ. 7.4στ).

Το σκοτεινό χρώμα των ακατεργάστων λαδιών οφείλεται σε διαλυμένες χρωστικές ουσίες, όπως η χλωροφύλλη, σε περιεκτικότητα 0,1-0,5%. Για την απομάκρυνσή τους γίνεται ανάμιξη του λαδιού με ειδικά αποχρωστικά χώματα ή με ενεργό άνθρακα και θέρμανση στους 80-100°C επί 10-15 λεπτά. Το μίγμα διηθείται σε φιλτρόπρεσσες και το διήθημα είναι ένα ουδέτερο και αποχρωματισμένο λάδι, που διατηρεί όμως δυσάρεστη οσμή. Η δυσοσμία προέρχεται από ένα μικρό ποσοστό πτητικών οργανικών ουσιών και κυρίως αλδεϋδών. Απομακρύνονται αποστάζοντας με θέρμανση στους 200°C υπό κενό και ταυτόχρονη διοχέτευση στο λάδι θερμού ατμού επί 2-3 ώρες (σχ. 7.4ζ). Υστερα από την κατεργασία της αποσμήσεως, καθώς και κάθε άλλη θερμική κατεργασία, το λάδι ψύχεται σε εναλλάκτες θερμότητας, προθερμαίνοντας την επόμενη ποσότητα λαδιού που έρχεται στη συσκευή για κατεργασία.



Σχ. 7.4ζ.

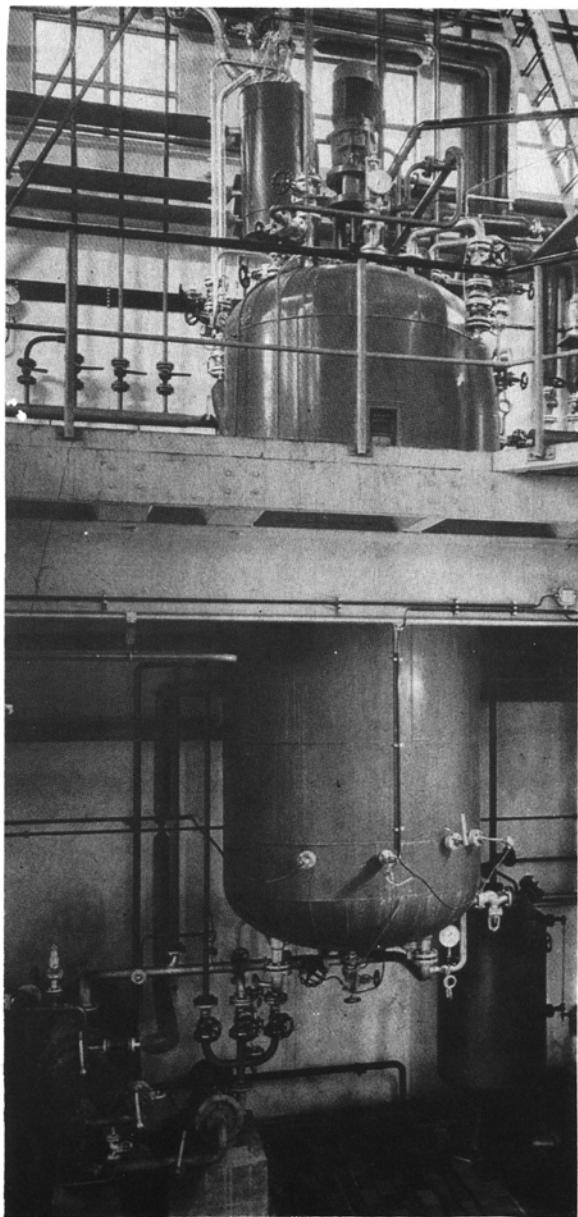
Αριστερά το δοχείο θερμάνσεως υπό κενό και διοχετεύσεως ατμού και δεξιά δύο εναλλάκτες θερμότητας σε μια εγκατάσταση αποσμήσεως σπορελαίου.

7.4.3 Η υδρογόνωση των λαδιών.

Εκτός από την παραγωγή εξευγενισμένου φαγώσιμου λαδιού, τα σπορέλαια και τα άλλα ακατέργαστα λάδια υποβάλλονται επίσης σε μια άλλη βιομηχανική κατεργασία, την **υδρογόνωση**, και μετατρέπονται σε φαγώσιμα λίπη. Το ελαϊκό οξύ, το κυριότερο δηλαδή οξύ των γλυκερίδιων των λαδιών, είναι μια ακόρεστη ένωση με χημικό τύπο: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, ενώ το αντίστοιχο κορεσμένο οξύ, το στεατικό οξύ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, είναι το κυριότερο συστατικό των γλυκερίδιων των λιπών. Επομένως η μετατροπή των γλυκερίδιων του ελαϊκού οξέος σε γλυκερίδια

του στεατικού οξέος θα συνεπάγεται τη μεταβολή των ρευστών λαδιών σε στερεά λίπη. Αυτό έχει μεγάλη σημασία, γιατί έτσι από φθηνά λάδια παράγονται στερεά λιπαρά σώματα, με ευφάντηση και σύσταση όμοια με ακριβά φυσικά προϊόντα, όπως το ζωικό λίπος και το βούτυρο.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.2.5, η υδρογόνωση του διπλού δεσμού του ελαϊκού οξέος, στο γλυκερίδιο, γίνεται σε θερμοκρασία 180°C και πίεση 5-20 at, με καταλύτη σκόνη νικελίου. Το υδρογόνο που χρησιμοποιείται, παράγεται συνήθως ηλεκτρολυτικά για να έχει μεγάλη καθαρότητα. Η διεργασία διεξάγεται σε αυτόκλειστα, όπου με έντονη ανάδευση ο καταλύτης διατηρείται σε κατάσταση αιωρήματος στο λάδι (σχ. 7.4η). Ανάλογα με τη διάρκεια της υδρογονώσεως αυ-



Σχ. 7.4η.

Αυτόκλειστο χωρητικότητας 5m^3 , ε-
ξοπλισμένο με ισχυρό αναδευτήρα,
για την υδρογόνωση λαδιών. Το υ-
δρογόνο διαβιβάζεται στον πυθ-
μένα του δοχείου.

ξάνει και ο βαθμός του κορεσμού των γλυκεριδίων του λαδιού, και έτσι είναι δυνατόν να παράγονται λιπαρά προϊόντα με διαφορετικά σημεία τήξεως.

7.4.4 Η παραγωγή του σαπουνιού.

Εκτός από την παραγωγή τροφίμων, τα λάδια και τα λίπη χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή σαπουνιού. Το συνηθισμένο σαπούνι είναι μίγμα ελαϊκού παλμούτικου και στεατικού νατρίου που έχουν τους χημικούς τύπους $C_{17}H_{31}COONa$, $C_{15}H_{31}COONa$ και $C_{17}H_{33}COONa$, αντίστοιχα. Τα άλατα αυτά σχηματίζονται με κατεργασία των λαδιών και λιπών με διάλυμα καυστικού νατρίου σε μεγάλες θερμαινόμενες δεξαμενές, τους σαπωνολέβητες. Το γλυκερίδιο του ελαϊκού οξέος π.χ. διασπάται σε ελαϊκό νάτριο και γλυκερίνη:



και ανάλογα αντιδρούν επίσης τα γλυκερίδια των άλλων λιπαρών οξέων. Η κατεργασία διαρκεί 3-5 ημέρες και το μίγμα των αλάτων, η σαπουνόμαζα, αποχωρίζεται καθώς επιπλέει στο υδατικό διάλυμα της γλυκερίνης, ψύχεται και στερεοποιείται.

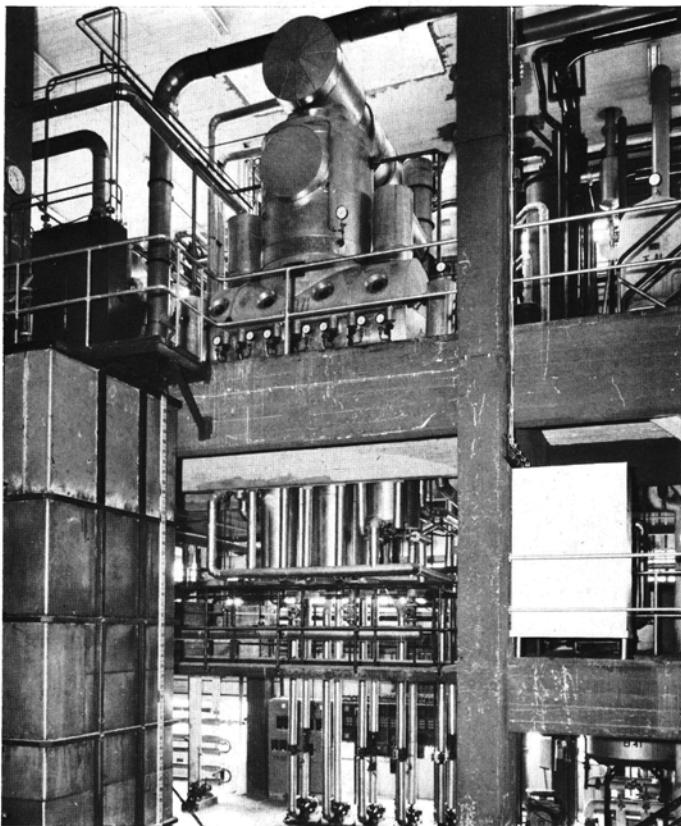
Σε μια άλλη μέθοδο, που εφαρμόζεται κυρίως στα μεγαλύτερα σαπωνοποιεία, γίνεται υδρολυτική διάσπαση των γλυκεριδίων των λαδιών και λιπών, με θέρμανση με νερό σε αυτόκλειστα και σε θερμοκρασία 230°C , με πίεση 26-30 at επί 2 ώρες περίπου (σχ. 7.4θ). Από τη διάσπαση αυτή σχηματίζονται ελεύθερα λιπαρά οξέα και γλυκερίνη. Το γλυκερίδιο του ελαϊκού οξέος π.χ. θα μετατραπεί σε ελαϊκό



Σχ. 7.4θ.

Εγκατάσταση συνεχούς λειτουργίας για τη διάσπαση λαδιών και λιπών σε λιπαρά οξέα και γλυκερίνη. Οι πρώτες ύλες διατρέχουν διαδοχικά τα τρία αυτόκλειστα, μέχρι να συμπληρωθεί η διάσπαση των γλυκεριδίων τους.

οξύ και γλυκερίνη, αντίστροφα προς την κατεύθυνση της αντιδράσεως του σχήματος 7.4a. Στη συνέχεια, τα λιπαρά οξέα αποχωρίζονται από τη γλυκερίνη με απόσταξη υπό υψηλό κενό (σχ. 7.4i). Ακολουθεί η παρασκευή της σαπουνόμαζας με ανάμιξη του μίγματος των λιπαρών οξέων με διάλυμα καυστικού νατρίου σε σαπωνολέβητες, όπως στην προηγούμενη περίπτωση, ή σε αναμικτήρες συνεχούς λειτουργίας.



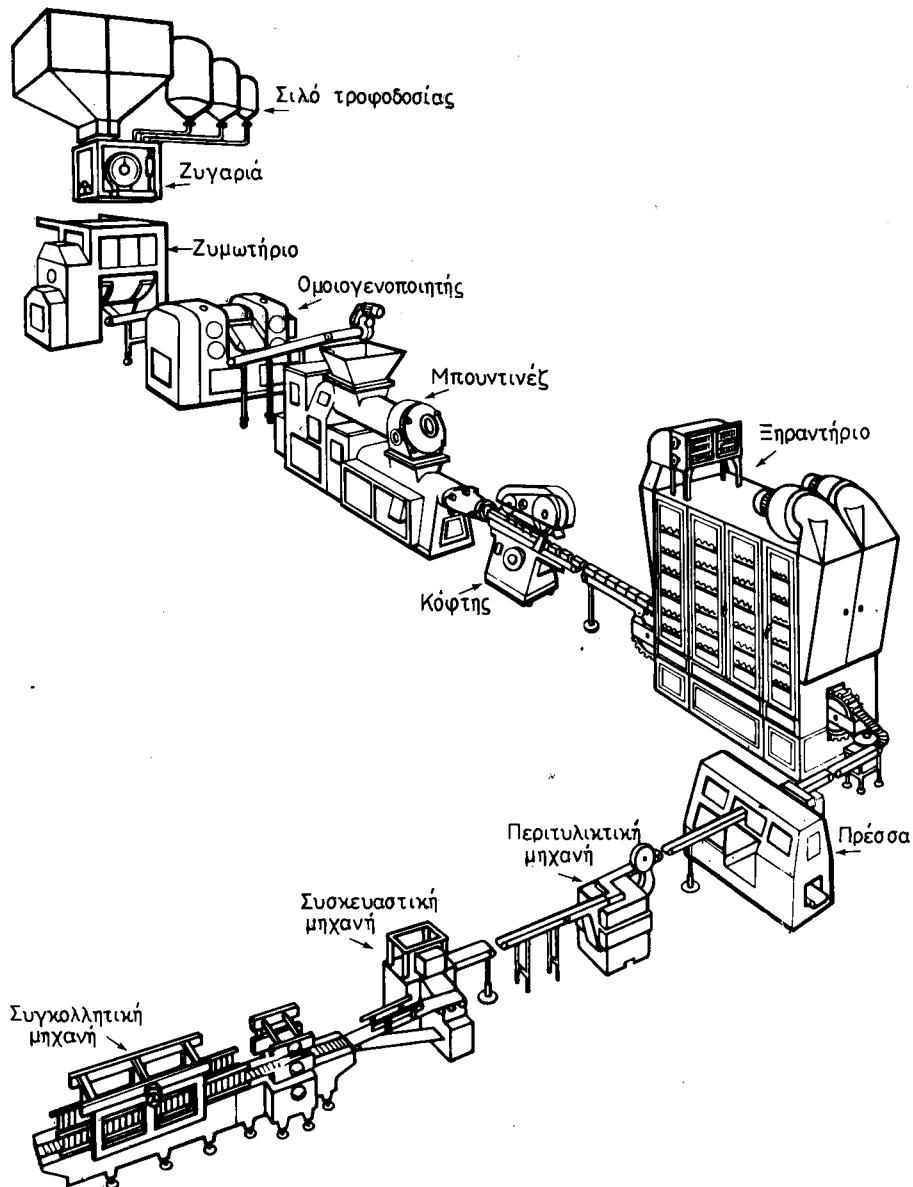
Σχ. 7.4i.

Εγκατάσταση αποστάξεως λιπαρών οξέων υπό κενό.

Στο οριζόντιο δοχείο του αποστακτήρα, στον πάνω όροφο, διακρίνονται 4 στεγανά γυάλινα παράθυρα για την παρακολούθηση της αποστάξεως. Στον κάτω όροφο είναι οι αντλίες εκκενώσεως των συσκευών, που είναι υπό κενό. Οι αντλίες τοποθετούνται σε χαμηλότερο επίπεδο, ώστε να δημιουργείται αρκετή πίεση στους σωλήνες αναρροφήσεως.

Η σαπουνόμαζα, που παρασκευάζεται με τον έναν ή άλλο τρόπο, περιέχει 32-34% υγρασία. Ξηραίνεται σε ξηραντήριο, ώστε η υγρασία της να μειωθεί στο 12% και αποθηκεύεται σε σιλό.

Για την παραγωγή του σαπουνιού σε πλάκες, τροφοδοτούνται σε αναμικτήρες (ζυμωτήρια) ζυγισμένες ποσότητες σαπουνόμαζας, αρωμάτων, χρωμάτων και άλλων προσθέτων και σχηματίζεται ένας πολτός, που πλάθεται στη συνέχεια ανάμεσα στους κυλίνδρους μιας μηχανής ομοιογενοποιήσεως (σχ. 7.4ia).



Σχ. 7.4α.

Αυτόματη μορφοποίηση και συσκευασία σαπουνιών σε πλάκες.

Ο ομοιογενής πολτός μεταφέρεται σε μία πρέσσα (μπουντινέζ), όπου συμπιέζεται και παίρνει τη μορφή συνεχούς ράβδου (μπαστούνι). Ένας αυτόματος κόφτης τεμαχίζει τη ράβδο σε μικρότερα κομμάτια, που μεταφέρονται με μεταφορική ταίνια μέσω της σήραγγας ενός ξηραντήρου-τούνελ, που λειτουργεί υπό κενό. Το επόμενο μηχάνημα είναι μια πρέσσα που σφραγίζει τα κομμάτια του σαπουνιού και τους δίνει το τελικό σχήμα και το ανάγλυφο εμπορικό τους σήμα. Στα υπόλοιπα αυτόματα μηχανήματα της εγκαταστάσεως περιτυλίγονται οι πλάκες με χαρτί, η κάθε

μια χωριστά, και συσκευάζονται σε χαρτοκιβώτια που κλείνονται και συγκολλούνται.

7.5 Η συντήρηση των τροφίμων.

Τα θρεπτικά συστατικά που περιέχουν τα τρόφιμα είναι κυρίως υδατάνθρακες (σάκχαρα), πρωτεΐνες και γλυκερίδια (λάδια και λίπη). Περιέχουν επίσης σημαντικό ποσοστό υγρασίας, που σε ορισμένες περιπτώσεις φθάνει ή και ξεπερνά το 90% (πίνακας 7.5.1). Επειδή τα συστατικά αυτά, σε συνδυασμό μάλιστα με την παρουσία της υγρασίας παθαίνουν εύκολα διάφορες μεταβολές, τα τρόφιμα είναι γενικά ευπαθή προϊόντα. Παρουσιάζουν δηλαδή διάφορες **αλλοιώσεις** που οφείλονται στη μεταβολή της συστάσεως τους. Αποτέλεσμα της αλλοιώσεως των τροφίμων μπορεί να είναι η απώλεια των θρεπτικών τους ικανοτήτων ή η απόκτηση ανθυγειινών ιδιοτήτων ή ακόμη η μεταβολή της εμφανίσεως τους και επομένως η πτώση της εμπορικής τους αξίας, αφού οι καταναλωτές θα αποφεύγουν να τα αγοράσουν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5.1

Η περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά και νερό των κυριοτέρων τάξεων των τροφίμων

Τρόφιμο	Νερό	Υδατάνθρακες	Πρωτεΐνες	Γλυκερίδια
Λαχανικά, φρούτα	85 – 95%	4 – 8 %	1 – 3%	0,1 – 0,5%
Δημητριακά	12 – 14%	68 – 70%	7 – 11%	2 – 5%
Όσπρια	12 – 14%	55 – 60%	20 – 25%	2 – 5%
Σπόροι	5 – 10%	10 – 20%	20 – 30%	20 – 60%
Κρέας	65 – 75%	—	19 – 21%	2 – 10%
Ψάρια	80 – 90%	—	18 – 20%	1 – 2%

Η αλλοίωση των τροφίμων προέρχεται από φυσικές, χημικές ή βιολογικές δράσεις ή συνδυασμό και των τριών. Αντίστοιχα παραδείγματα είναι ο μαρασμός των λαχανικών και των φρούτων, λόγω εξατμίσεως του νερού που περιέχουν, η οξείδωση των λιπαρών σωμάτων (τάγγιση) και οι διασπάσεις από ζυμώσεις με τη βοήθεια ενζύμων που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς. Ειδικότερα, στην περίπτωση των πρωτεΐνων, οι ζυμώσεις αυτές οδηγούν τελικά στη **σήψη** του τροφίμου, δηλαδή στο σχηματισμό δυσόσμων και επιβλαβών προϊόντων.

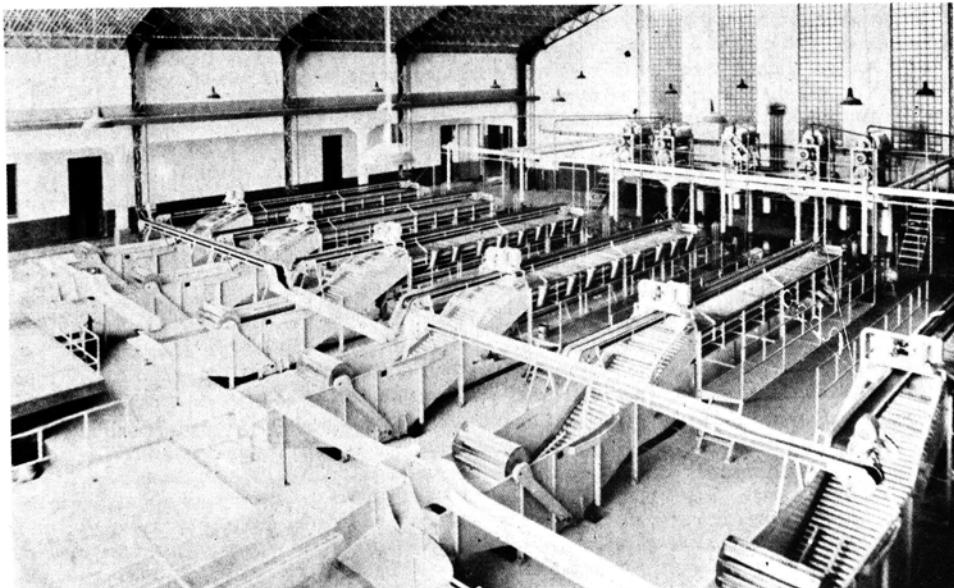
Για την προστασία των τροφίμων από τις αλλοιώσεις, ώστε να είναι δυνατή η διατήρησή τους για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα για να μεταφερθούν σε απομακρυσμένες αγορές ή για να καταναλωθούν σε περιόδους εκτός από την εποχή της συγκομιδής τους, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι **συντήρησης**. Στις μεθόδους αυτές εφαρμόζονται κυρίως φυσικές, αλλά και χημικές διεργασίες που εμποδίζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών καθώς και των άλλων αιτίων, που προκαλούν τις αλλοιώσεις των τροφίμων.

7.5.1 Η πλύση και η διαλογή.

Απαραίτητη προεργασία για τη συντήρηση των γεωργικών κυρίως τροφίμων είναι η έκπλυση και η διαλογή. Τα προϊόντα τοποθετούνται σε διάτρητες μεταφορι-

κές ταινίες και πλέονται με άφθονο νερό για να απαλλαγούν από τα χώματα, τη σκόνη και τα υπολείμματα από γεωργικά φάρμακα (σχ. 7.5α).

Στη συνέχεια τοποθετούνται σε μεταφορικές ταινίες που κινούνται αργά και διαχωρίζονται ποιοτικά με το χέρι, ανάλογα με το χρώμα, το μέγεθος και την ωριμότητα, ενώ απορρίπτονται τα υπερώριμα και τα ελαπτωματικά τεμάχια.



Σχ. 7.5α.

Το τμήμα πλύσεως της τομάτας σε αγροτική βιομηχανία κοντά στη Λάρισα.

7.5.2 Η ψύξη καί η κατάψυξη.

Ένας συνηθισμένος τρόπος συντηρήσεως των τροφίμων είναι η **ψύξη** τους σε θερμοκρασία γύρω από το μηδέν ή η **κατάψυξη** τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (από -15°C μέχρι -30°C) σε μεγάλους ψυκτικούς θαλάμους. Η συντήρηση αυτή στηρίζεται στην αναστολή της δράσεως των μικροοργανισμών στις χαμηλές θερμοκρασίες και στη μείωση της ταχύτητας εξατμίσεως του νερού που περιέχουν. Τα όρια θερμοκρασιών και ο μέγιστος επιτρεπόμενος χρόνος διατηρήσεως των τροφίμων υπό ψύξη πρέπει να είναι σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων, που καθορίζει τη σύσταση και τις συνθήκες συντηρήσεως των τροφίμων, για την προστασία της υγείας των καταναλωτών (πίνακας 7.5.2).

Τα αχλάδια π.χ. μπορούν να διατηρηθούν σε θερμοκρασία από -1°C μέχρι $+1^{\circ}\text{C}$ επί 6 μήνες. Αν η θερμοκρασία του θαλάμου ανέβει στους 2°C , σε 10 περίπου ημέρες τα αχλάδια αρχίζουν να αλλοιώνονται με την επίδραση μικροοργανισμών. Αν η θερμοκρασία πέσει κάτω από -2°C , παγώνει το νερό στους καρπούς και προκαλεί διάρρηξη και καταστροφή των κυττάρων.

Υστέρα από την απόψυξη των τροφίμων και την απόκτηση υψηλοτέρων θερμοκρασιών, οι μικροοργανισμοί είναι πάλι σε θέση να επαναλάβουν τη δράση τους και να προκαλέσουν αλλοιώσεις στα τρόφιμα. Γιαυτό η κατανάλωσή τους πρέπει να γίνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5.2

Η κατάλληλη θερμοκρασία ψύξεως και η μέγιστη επιτρεπόμενη χρονική διάρκεια διατηρήσεως ορισμένων τροφίμων σε ψυκτικούς θαλάμους, σύμφωνα με τον Ελληνικό Κώδικα Τροφίμων

Τρόφιμα	Θερμοκρασία	Διάρκεια διατηρήσεως
Καταψυγμένα ψάρια	κάτω από -18°C	9 μήνες
Καταψυγμένα λαχανικά και φρούτα	κάτω από -18°C	12 μήνες
Καταψυγμένο κρέας	κάτω από -15°C	14 μήνες
Μαλακά τυριά (φέτα, τελεμές, κοπανιστή)	1 ώς 8°C	12 μήνες
Σκληρά τυριά (κασέρι, κεφαλοτύρι, γραβιέρα)	0 ώς 1°C	12 μήνες
Γάλα	0 ώς 2°C	6 ημέρες
Αυγά	0 ώς 1°C	6 ημέρες
Τομάτες	2 ώς 10°C	1 μήνας
Πατάτες	4 ώς 10°C	8 μήνες
Σταφύλια	-1 ώς $+7^{\circ}\text{C}$	1 μήνας
Αχλάδια	-1 ώς $+1^{\circ}\text{C}$	6 μηνες
Μήλα	0 ώς 4°C	7 μήνες
Λεμόνια κίτρινα	0 ώς 5°C	6 μήνες
Λεμόνια πράσινα	10 ώς 14°C	4 μήνες

7.5.3 Η αφυδάτωση.

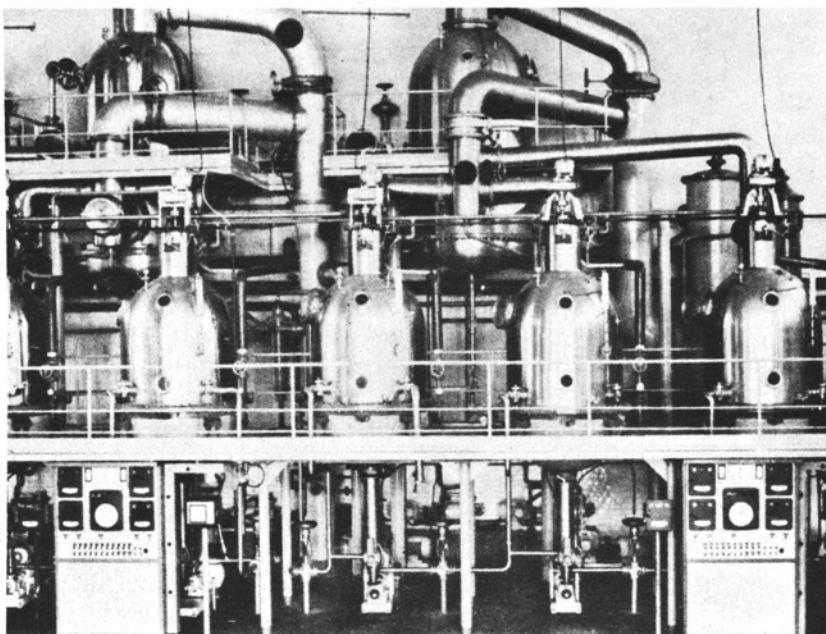
Ο χρόνος εκδηλώσεως της αλλοιώσεως διαφέρει πολύ, ανάλογα με το είδος του τροφίμου και είναι ιδιαίτερα σύντομος στα τρόφιμα που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία. Αντίθετα, τα τρόφιμα με μικρή περιεκτικότητα σε υγρασία, όπως οι σπόροι, τα όσπρια και τα δημητριακά, διατηρούνται αναλλοίωτα επί μεγάλο σχετικά χρονικό διάστημα. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη των μεθόδων συντηρήσεως των τροφίμων που βασίζονται στην **αφυδάτωσή** τους.

Η απομάκρυνση του νερού από τα τρόφιμα μπορεί να γίνει με έκθεση των νωτών προϊόντων στον αέρα και την ηλιακή ακτινοβολία (ξηρά σύκα, σταφίδες), με θέρμανση ή με ψύξη. Η θέρμανση διεξάγεται σε ξηραντήρια όπως του σχήματος 7.3ι ή σε άλλα ξηραντήρια εμμέσου θερμάνσεως, σε θερμοκρασία που δεν ξεπερνά συνήθως τους 65°C , ώστε να μην επηρεάζεται σημαντικά η φυσική σύσταση των τροφίμων. Όταν η υγρασία μειωθεί στο 10% περίπου, είναι αδύνατη η ανάπτυξη κάθε δραστηριότητας από μικροοργανισμούς.

Η αφυδάτωση των τροφίμων υπό ψύξη εφαρμόζεται σε πολύ ευαίσθητα προϊόντα, που η θέρμανση μπορεί να τους προκαλέσει βλάβες, όπως η απώλεια των αρωματικών συστατικών. Στην περίπτωση του υδατοδιαλυτού καφέ ανωτέρας ποιότητας π.χ. γίνεται ψύξη στους -10°C υπό υψηλό κενό, με αποτέλεσμα να μετατρέπεται η υγρασία σε πάγο και να εξαχνώνεται. Η μέθοδος είναι πολύ δαπανηρή και χρησιμοποιείται σε μικρή μόνον κλίμακα για τρόφιμα. Είναι όμως πολύ συνθισμένη στη φαρμακοβιομηχανία για την ξήρανση ευπαθών φαρμακευτικών προϊόντων όπως τα αντιβιοτικά.

Στα υγρά τρόφιμα, όπως το γάλα και ο χυμός των φρούτων και της τομάτας, η αφυδάτωση γίνεται σε συμπυκνωτές που λειτουργούν υπό κενό και θερμαίνονται

στους 50°C περίπου (σχ. 7.5β). Συμπύκνωση τροφίμων σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι δυνατή σε ειδικούς συμπυκνωτές, όπου το υγρό βρίσκεται σε μορφή λεπτής στοιβάδας και η παραμονή του στις υψηλές θερμοκρασίες είναι στιγμιαία. Έτσι προλαβαίνει να εξατμισθεί το νερό χωρίς να γίνει ουσιαστική βλάβη στα υπόλοιπα συστατικά του τροφίμου. Το ίδιο ισχύει για τη συμπύκνωση ή την ξήρανση των υγρών τροφίμων και χυμών σε ξηραντήρια εκνεφώσεως.



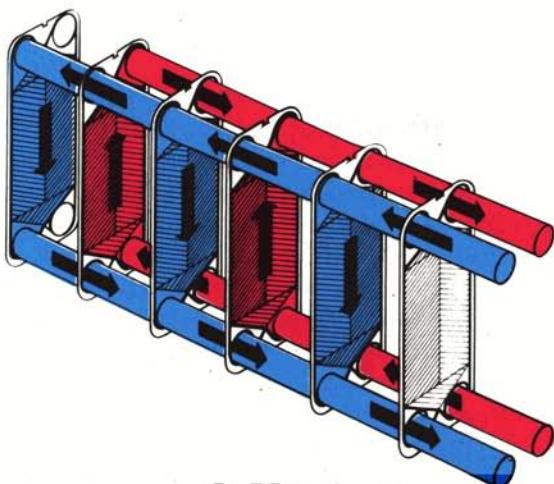
Σχ. 7.5β.

Εγκατάσταση συμπυκνώσεως του χυμού της τομάτας για την παραγωγή τοματοπολτού.

7.5.4 Η αποστείρωση και η παστερίωση.

Σε δύο άλλες θερμικές κατεργασίες, την **αποστείρωση** και την **παστερίωση**, δεν επιδιώκεται η απομάκρυνση του νερού από τα τρόφιμα, αλλά η καταστροφή των μικροοργανισμών που περιέχονται σ' αυτά, ώστε να μην είναι σε θέση να προκαλέσουν ζυμώσεις ή να βλάψουν την υγεία των καταναλωτών. Η αποστείρωση διεξάγεται με θέρμανση στους 100-125°C και καταστρέφει το σύνολο σχεδόν των μικροοργανισμών. Η παστερίωση είναι μια ηπιότερη κατεργασία, που εφαρμόζεται σε ευαίσθητα τρόφιμα, όπως το γάλα, το κρασί και η μπύρα, και καταστρέφει το μεγαλύτερο μέρος από τους παθογόνους κυρίως μικροοργανισμούς. Η θέρμανση διεξάγεται στους 65°C επί 30 λεπτά ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε συντομότερο χρονικό διάστημα, όπως στους 80°C επί 3 λεπτά ή στους 95°C επί 10 δευτερόλεπτα.

Για τη γρήγορη θέρμανση και ψύξη των υγρών τροφίμων στις θερμικές κατεργασίες, χρησιμοποιούνται ειδικοί εναλλάκτες θερμότητας, που εξασφαλίζουν την καλή μετάδοση της θερμότητας από το θερμό στο ψυχρό μέσο. Στους εναλλάκτες με πλάκες, π.χ. τα δύο ρευστά διατρέχουν κατ' αντίρροή διαδοχικές λεπτές πλάκες,

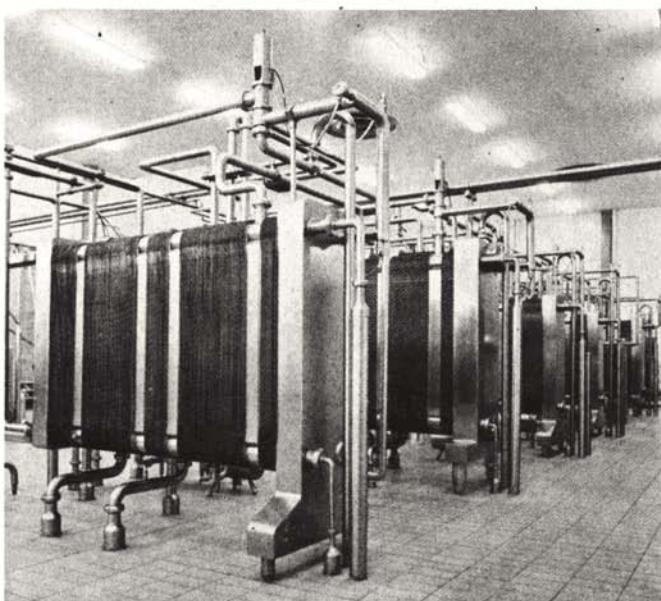


Σχ. 7.5γ.

Η κυκλοφορία των δύο ρευστών στον εναλλάκτη με πλάκες.

Για την πιο εύκολη κατανόηση του τρόπου λειτουργίας του εναλλάκτη και την απλούστευση του σ' ίματος, οι πλάκες δείχνονται απομακρυσμένες μεταξύ τους.

που είναι προσαρμοσμένες μεταξύ τους σε στενή επαφή (σχ. 7.5γ). Οι εναλλάκτες αυτοί έχουν επίσης το πλεονέκτημα ότι η δυναμικότητά τους μπορεί να μεταβληθεί κατά βούληση, με την κατάλληλη προσθήκη ή αφαίρεση ενός αριθμού πλακών, ώστε η επιφάνεια μεταδόσεως της θερμότητας να ανταποκρίνεται στις ανάγκες της κάθε ειδικότερης κατεργασίας (σχ. 7.5δ).



Σχ. 7.5δ.

Σειρά από εναλλάκτες θερμότητας με προσαρμοσμένες πλάκες σε βιομηχανία τροφίμων.
Άξιοπρόσεκτη είναι η καθαριότητα στο χώρο εργασίας, που πρέπει να υπάρχει στα εργοστάσια τροφίμων και φαρμάκων.

7.5.5 Η κονσερβοποίηση.

Σχετικά μακρόχρονη συντήρηση των τροφίμων εξασφαλίζεται με την **κονσερβοποίηση**, δηλαδή τη διατήρησή τους σε κλειστά μεταλλικά ή γυάλινα κουτιά, τις **κονσέρβες**. Το υλικό κατασκευής των κονσερβών είναι συνήθως ο λευκοσίδηρος, δηλαδή ο επικαστιτερωμένος χάλυβας. Το λεπτό στρώμα του κασσιτέρου στην επιφάνεια του χάλυβα τον προστατεύει ικανοποιητικά από τη διαβρωτική δράση των δξινών συστατικών των τροφίμων.

Τα τρόφιμα τοποθετούνται στα μεταλλικά ή γυάλινα κουτιά και θερμαίνονται ή συνδέονται με αντλίες κενού για την απομάκρυνση των περιεχομένων αερίων (αέρας, διοξείδιο του άνθρακα). Στη συνέχεια τα κουτιά κλείνονται ερμητικά και αποστειρώνονται με θέρμανση σε αυτόκλειστα σε θερμοκρασία 100-125°C για την καταστροφή των περιεχομένων μικροοργανισμών (σχ. 7.5ε).



Σχ. 7.5ε.

Οι κλειστές κονσέρβες τοποθετούνται σε μεταλλικά πλαίσια και εισάγονται στο αυτόκλειστο για να αποστειρωθούν.

7.5.6 Οι πρόσθετες χημικές ουσίες.

Συχνά η συντήρηση των τροφίμων υποβοηθείται με την προσθήκη διαφόρων χημικών ουσιών. Οι κυριότερες από τις πρόσθετες ουσίες είναι **αντιοξειδωτικές** που προστατεύουν τα τρόφιμα από την οξείδωση και **συντηρητικές**, που εμποδί-

ζουν τη δράση των ενζύμων. Η βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ) και το βενζοϊκό οξύ, π.χ. είναι τα συνηθισμένα αντιοξειδωτικά πρόσθετα στους χυμούς των φρούτων. Τα θειώδη και τα νιτρώδη άλατα εμποδίζουν τη δράση ορισμένων βλαβερών ενζύμων, ιδίως στις κονσέρβες των κρεάτων.

Το είδος και το μέγιστο ποσοστό των χρησιμοποιουμένων προσθέτων καθορίζεται αυστηρά από τον Κώδικα Τροφίμων. Π.χ. η περιεκτικότητα των τροφίμων σε θειώδες νάτριο δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,5% και σε νιτρώδες νάτριο από 0,2%. Ειδικότερα, στις κονσέρβες παιδικών τροφών απαγορεύεται απολύτως η προσθήκη νιτρωδών αλάτων.

7.6. Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

1. Γιατί η εκχύλιση των ζαχαροτεύτλων διεξάγεται σε αυστηρά καθορισμένα όρια θερμοκρασίας;
 2. Τι πρόβλημα παρουσιάζει η αποθήκευση της ζάχαρης χύμα σε σιλό;
 3. Πόση ποσότητα νερού απομακρύνεται, για την παραγωγή 1000 kg χαρτιού, στην καθεμία από τις τρεις διαδοχικές φάσεις αφυδατώσεως στη χαρτοποιητική μηχανή, που αυξάνουν τα περιεχόμενα στερεά από 2% σε 20%, ύστερα σε 35% και τελικά σε 95%; *
 4. Για ποιους λόγους γίνεται ο βρασμός του ζυθογλεύκους κατά την παραγωγή της μπύρας;
 5. Γιατί είναι προτιμότερη η χρησιμοποίηση της βενζίνης αντί για το τριχλωρασιθυλένιο ως εκχυλιστικό μέσο του λαδιού;
 6. Ποια είναι η οξύτητα ενός λαδιού που εκτός από γλυκερίδια περιέχει επίσης 3,2% ελεύθερο παλμιτικό οξύ; *
 7. Πόση ποσότητα υδρογόνου απαιτείται να καταναλωθεί για την πλήρη υδρογόνωση 100 kg λαδιού, που αποτελείται αποκλειστικά από γλυκερίδια του ελαίκου οξέος; *
 8. Γιατί η ψύξη βοηθά στη συντήρηση των τροφίμων;
 9. Σε τι διαφέρει η παστερίωση από την αποστέρωση των τροφίμων;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΥ

8.1 Η εξόρυξη του πετρελαίου.

Το πετρέλαιο είναι ένα υγρό μίγμα υδρογονανθράκων και διαφόρων άλλων οργανικών προσμίξεων, που διαποτίζει τα πορώδη πετρώματα ορισμένων περιοχών της γης (ασβεστόλιθος, άμμος), σε μεγάλο συνήθως βάθος κάτω από το έδαφος ή κάτω από το βυθό της θάλασσας. Στη μορφή που εξάγεται από τα υπόγεια αυτά κοιτάσματα, ονομάζεται **φυσικό πετρέλαιο** (ή **αργό πετρέλαιο**) και είναι συνήθως μαύρο και παχύρρευστο. Συμβαίνει όμως σε ορισμένες περιοχές, το φυσικό πετρέλαιο να είναι επίσης ανοικτόχρωμο και λεπτόρρευστο.

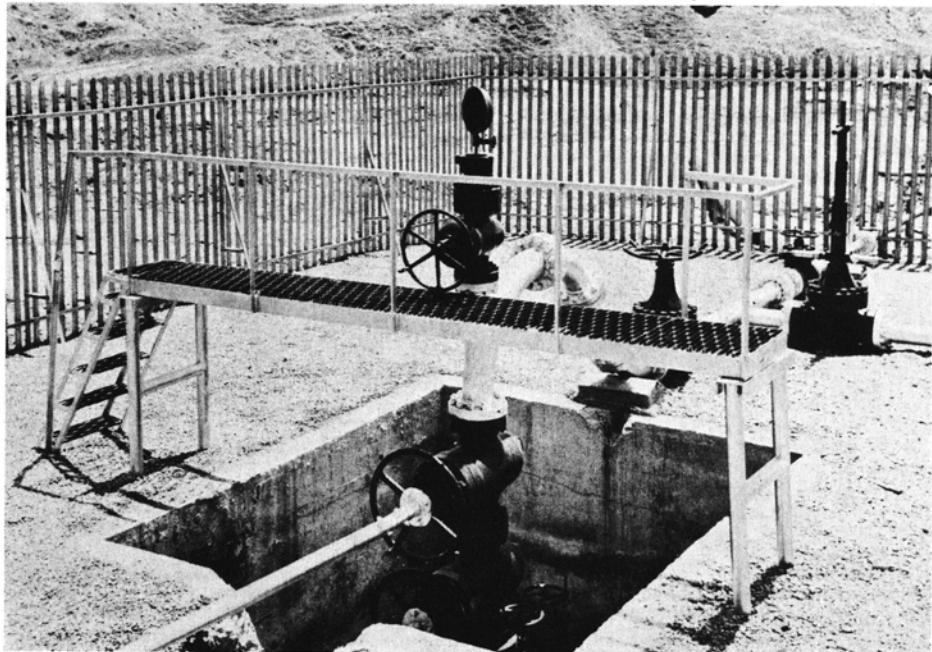
Η χημική σύσταση του φυσικού πετρελαίου είναι περίπου 81-87% άνθρακας, 10-14% υδρογόνο, 0-7% οξυγόνο, 0-6% θείο και 0-1% άζωτο. Ανάλογα με την πρόελευσή του, αποτελείται από δύο ως τρεις χιλιάδες διαφορετικές οργανικές χημικές ενώσεις, με μόρια που περιέχουν μέχρι 70 περίπου άτομα άνθρακα και μοριακό βάρος μέχρι 1100 περίπου. Το φυσικό πετρέλαιο μπορεί να περιέχει επίσης ανόργανες προσμίξεις, κυρίως νερό και αλάτι (χλωριούχο νάτριο).

8.1.1 Οι γεωτρήσεις.

Η αναζήτηση και η εξόρυξη του πετρελαίου γίνονται με γεωτρύπανα που διατυπούν το έδαφος και τα διάφορα πετρώματα και φθάνουν μέχρι το πετρελαιόφόρο κοίτασμα, ανοίγοντας φρέατα (πηγάδια, πετρελαιοπηγές) διαμέτρου περίπου 25-40 cm. Στη συνέχεια τοποθετούνται χαλύβδινοι σωλήνες στην τρύπα του φρέατος και το πετρέλαιο εξάγεται με άντληση ή αναβλύζει αυθόρυμτα με την επίδραση της πιέσεως των αερίων που συγκεντρώνονται συνήθως στο κοίτασμα, πάνω από το στρώμα του πετρελαίου (σχ. 8.1α). Η άντληση του πετρελαίου γίνεται με παλινδρομική εμβολοφόρο αντλία, τοποθετημένη στο εσωτερικό του φρέατος, χαμηλά και μέσα στο πετρελαιοφόρο στρώμα. Η παλινδρομική κίνηση του εμβόλου της αντλίας ενεργείται από την επιφάνεια του εδάφους με τη μηχανική κίνηση ενός μεγάλου μοχλού (σχ. 8.1β). Με τα σημερινά πάντως τεχνικά μέσα είναι δυνατή η εξόρυξη μόλις του 35% περίπου του πετρελαίου που βρίσκεται στο υπόγειο κοίτασμα, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα μένει ανεκμετάλλευτη.

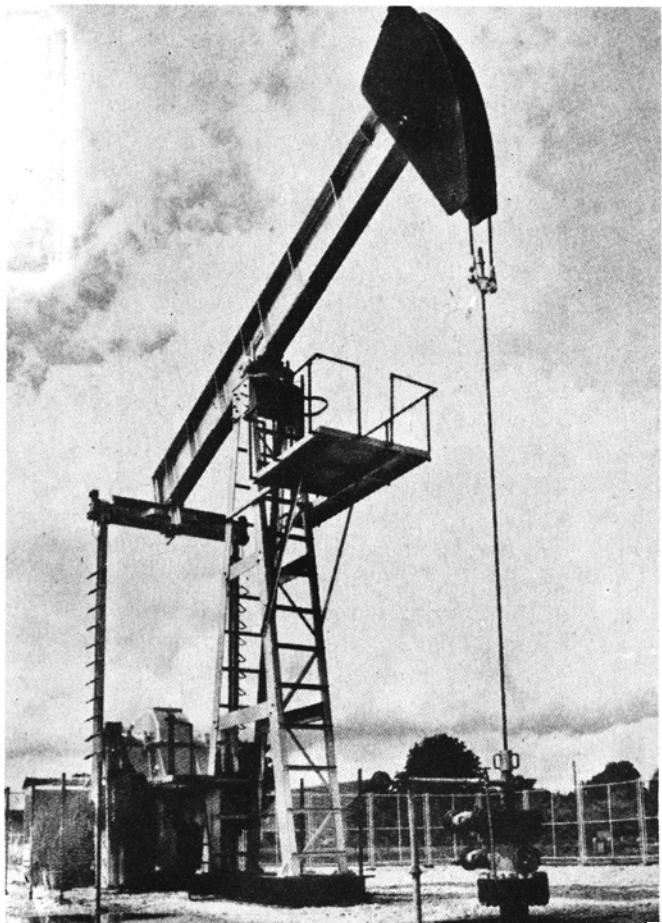
Παλαιότερα, η εκσκαφή για την ανακάλυψη και την εξόρυξη του πετρελαίου γίνόταν με χειρωνακτική εργασία και πρωτόγονες μεθόδους, που φαίνονται τώρα





Σχ. 8.1α.

Η κατάληξη στην επιφάνεια του εδάφους του φρέατος μιας πετρελαιοπηγής με αυθόρυμη έξοδο του πετρελαίου υπό πίεση. Διακρίνεται, στο στόμιο του φρέατος, το οριζόντιο στέλεχος για τον τηλεχειρισμό της κεντρικής βάννας της πηγής.



Σχ. 8.1β.

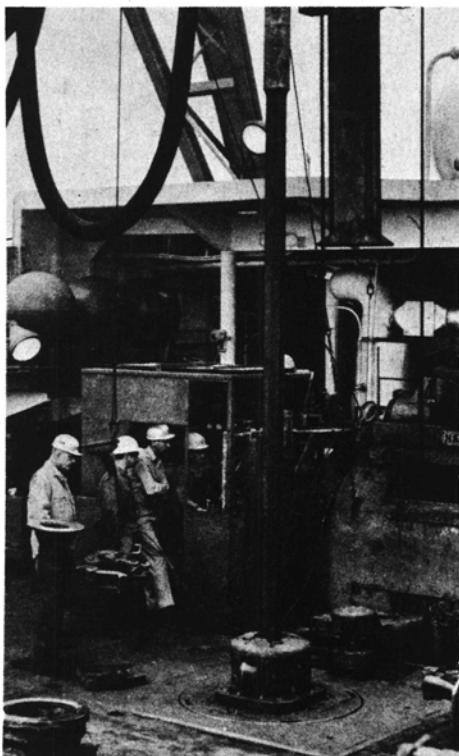
Άντληση φυσικού πετρελαίου από πετρελαιοπηγή με τη βοήθεια μοχλού, που συνδέεται με συρματόσχοινο με το έμβολο μιας υποβρύχιας αντλίας. Το στόμιο του φρέατος, στο οποίο είναι βυθισμένη η αντλία, διακρίνεται εμπρός και δεξιά στη φωτογραφία.



Σχ. 8.1γ.

Πρωτόγονη εκσκαφή φρέατος πετρελαίου στη Βιρμανία το 1910.

Ένας εργάτης σκάβει μέσα στο πηγάδι και φορτώνει τα χώματα σ' ένα καλάθι που ανασύρεται στο έδαφος με τη βοήθεια βαρούλκου. Για τη διευκόλυνση της εργασίας, κατά την έλξη του σχοινιού του βαρούλκου η ομάδα των εργατών κινείται προς τον κατήφορο του λόφου.



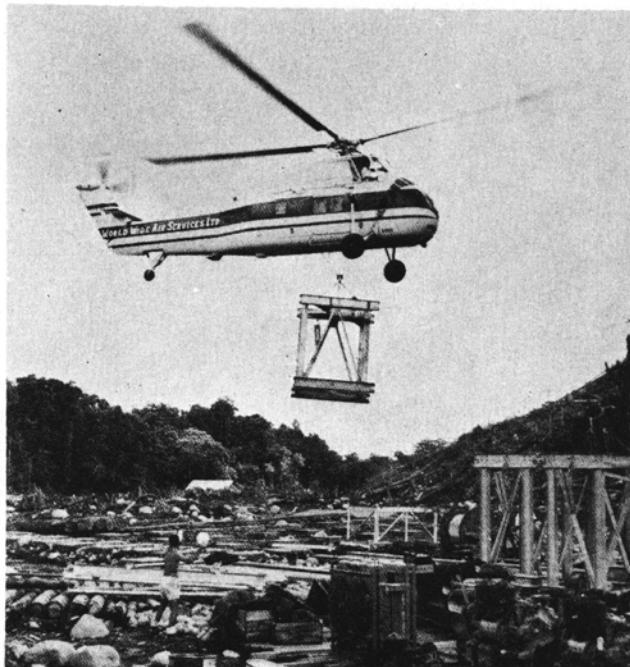
Σχ. 8.1δ.

Περιστροφικό γεωτρύπανο για τη διάνοιξη φρέατων πετρελαιοπηγών, με ικανότητα γεωτρήσεως μέχρι βάθος 7000 μ. Η ισχύς του κινητήρα του είναι 5000 kW.

σχεδόν κωμικές (σχ. 8.1γ). Σήμερα χρησιμοποιούνται ηλεκτροκίνητα περιστροφικά γεωτρύπανα με κοππικά όργανα από πολύ σκληρά υλικά, όπως το καρβίδιο του βολφραμίου και το φυσικό ή τεχνητό διαμάντι. Τα σύγχρονα περιστροφικά γεωτρύπανα έχουν μεγάλη ισχύ και η ταχύτητα διατρήσεως φθάνει τα 100 m την ώρα, όταν τα πετρώματα είναι σχετικά μαλακά (σχ. 8.1δ).

8.1.2 Η μεταφορά του πετρελαίου.

Οι θέσεις των γεωτρήσεων είναι συχνά σε απομονωμένες περιοχές χωρίς οδική σύνδεση με τις πόλεις. Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις, το μόνο διαθέσιμο μεταφορικό μέσο για τα υλικά και το προσωπικό είναι το ελικόπτερο (σχ. 8.1ε). Το πα-



Σχ. 8.1ε.

Μεταφορά με ελικόπτερο των τμημάτων του χαλύβδινου πύργου στηρίζεως του γεωτρυπάνου για την αναζήτηση πετρελαίου σε μια απομονωμένη περιοχή του τροπικού δάσους της Νέας Γουϊνέας. Το βάρος του μεταφερόμενου τμήματος είναι 2 τόννοι.

ραγόμενο φυσικό πετρέλαιο μεταφέρεται από τα φρέατα με χαλύβδινες σωληνώσεις στα κέντρα αποθήκευσεως, που βρίσκονται συνήθως σε παραθαλάσσιες τοποθεσίες για τη διευκόλυνση των μεταφορών. Οι πετρελαιαγωγοί αυτοί είναι κατά κανόνα υπόγειοι, τοποθετημένοι σε τάφρους. Σε ερημικές όμως περιοχές αφήνονται στην επιφάνεια του εδάφους (σχ. 8.1στ). Στη συνέχεια το φυσικό πετρέλαιο φορτώνεται συνήθως σε μεγάλα δεξαμενόπλοια (τάνκερ) και μεταφέρεται στις εγκαταστάσεις κατεργασίας του για την παραγωγή διαφόρων χρησίμων προϊόντων (σχ. 8.1ζ). Τα δεξαμενόπλοια είναι έχοπλισμένα σαν πλωτές βιομηχανικές εγκαταστάσεις, με δίκτυα σωληνώσεων, ισχυρές αντλίες, ατμολέβητες, συγκροτήματα ηλεκτροπαραγωγής, συστήματα πυροσβέσεως, διάταξεις αυτοματισμού κλπ.



Σχ. 8.1στ.

Πετρελαιαγωγοί μεταφοράς φυσικού πετρελαίου από πηγές του εσωτερικού του Ιράν στο λιμάνι Αμπαντάν του Περσικού Κόλπου.

8.1.3 Οι υποβρύχιες πετρελαιοπηγές.

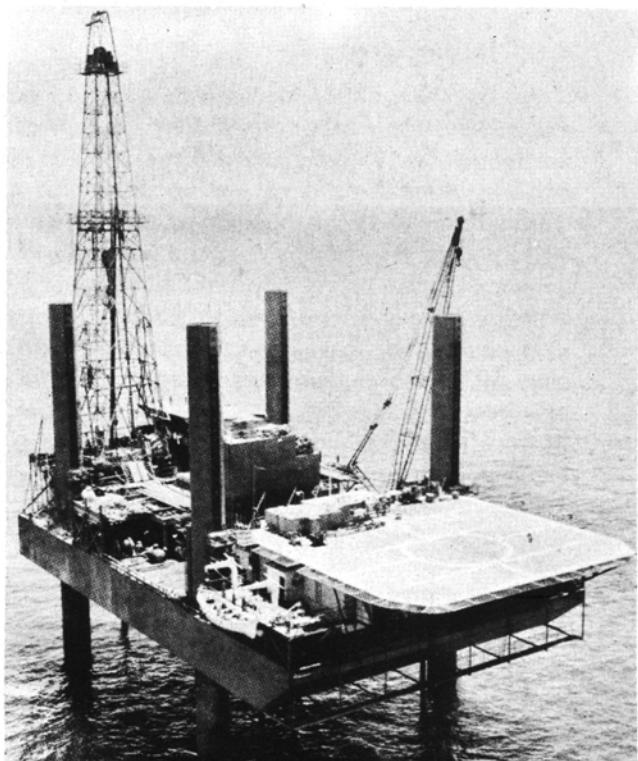
Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για πετρέλαιο είχε ως αποτέλεσμα την επέκταση των ερευνών και εκμεταλλεύσεων στα κοιτάσματα που βρίσκονται κάτω από το βυθό της θάλασσας, παρόλες τις τεχνικές δυσκολίες και αυξημένες δαπάνες που συνεπάγονται οι υποθαλάσσιες εργασίες. Για τις γεωτρήσεις και την εξόρυξη του πετρελαίου χρησιμοποιούνται μεγάλες εξέδρες, που στηρίζονται με πασσάλους στο βυθό της θάλασσας (σχ. 8.1η). Όταν το βάθος της θάλασσας είναι σχετικά μεγάλο, πάνω από 30 m περίπου, χρησιμοποιούνται πλωτές εξέδρες ή ειδικά πλοία εξοπλισμένα με το γεωτρύπανο (σχ. 8.1θ). Οι υποβρύχιες πετρελαιοπηγές συνδέονται με σωληνώσεις με την ακτή για τη μεταφορά του πετρελαίου. Ο χειρισμός στις βάννες των πηγών και των σωληνώσεων είναι τηλεκατευθυνόμενος από ένα παράκτιο σταθμό ελέγχου με τη βοήθεια ραδιοκυμάτων.

Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου φυσικού πετρελαίου προέρχεται σήμερα από υποβρύχιες εκμεταλλεύσεις. Η Μεγάλη Βρεταννία και η Νορβηγία, π.χ. κά-



Σχ. 8.1ζ.

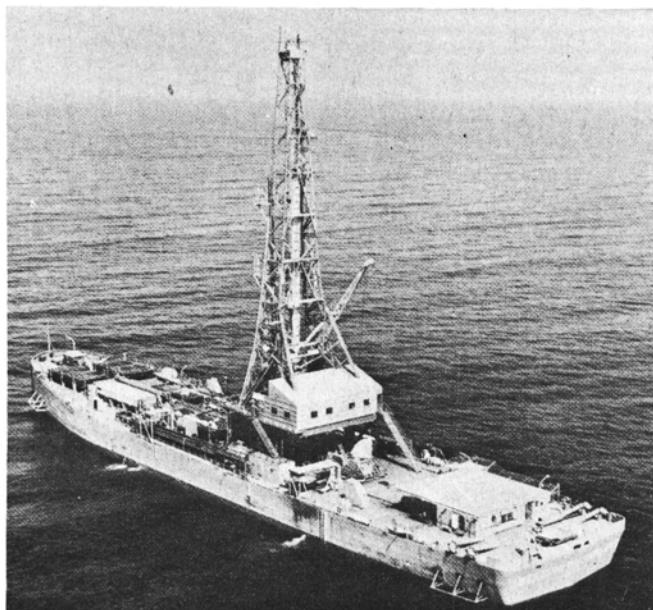
Πετρελαιοφόρο δεξαμενόπλοιο μεταφορικής ικανότητας 120 000 τόννων φυσικού πετρελαίου στο τελευταίο στάδιο της ναυπηγήσεως. Είναι εφοδιασμένο με 3 αντλίες, που είναι σε θέση να αδειάσουν όλο το φορτίο σε χρονικό διάστημα μόλις 25 ωρών.



Σχ. 8.1η.

Σταθερή εξέδρα σε 4 πασσάλους για την εκτέλεση υποβρυχίων γεωτρήσεων.

Αριστερά είναι ο χαλύβδινος πύργος που στηρίζει το γεωτρύπανο και δεξιά το ελικοδρόμιο για την επικοινωνία με την ξηρά.



Σχ. 8.10.

Πλωτό γεωτρύπανο για υποβρύχιες έρευνες πετρελαίου στο Αιγαίο Πέλαγος, λυψαν πλήρως τις ανάγκες τους σε πετρέλαιο χάρη στα πλούσια κοιτάσματα της Βόρειας Θάλασσας, που ανακαλύφθηκαν τα τελευταία χρόνια.

8.1.4 Το φυσικό αέριο.

Με ανάλογες μεθόδους διεξάγονται επίσης οι έρευνες και η εξόρυξη του **φυσικού αερίου**, που αντίθετα με το πετρέλαιο, είναι μίγμα **αερίων** υδρογονανθράκων και προσμίζεων. Κύριο συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο. Το φυσικό αέριο βρίσκεται άλλοτε στα ίδια κοιτάσματα με το πετρέλαιο και άλλοτε μόνο του. Η άντλησή του με χρησιμοποίηση αντλιών δεν είναι πρακτικά δυνατή ούτε συμφέρει, γιατρό είναι εκμεταλλεύσιμα μόνο τα κοιτάσματα που περιέχουν το φυσικό αέριο σε μεγάλη πίεση. Λόγω ακριβώς της υψηλής του πιέσεως και της αέριας καταστάσεώς του, το φυσικό αέριο παρουσιάζει μεγαλύτερο κίνδυνο από το πετρέλαιο για διαφυγή στην πηγή και στις σωλήνωσεις. Στο σχήμα 8.11 η μεγάλη ανατάραξη της θάλασσας εμπρός αριστερά, οφείλεται στις φυσαλίδες του φυσικού αερίου που διαφεύγει από τη σωλήνωση της πηγής του λόγω βλάβης. Πίσω και δεξιότερα, το γεωτρύπανο στη σταθερή εξέδρα εκτελεί διάτρηση στο βυθό για τη διάνοιξη νέου φρέατος φυσικού αερίου. Η φωτογραφία είναι από τη Βόρεια Θάλασσα, που στο βυθό της, εκτός από φυσικό πετρέλαιο, αναλύφθηκε και φυσικό αέριο σε μεγάλες ποσότητες.

8.1.5 Τα αποθέματα είναι περιορισμένα.

Το φυσικό πετρέλαιο είναι η κυριότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων. Ειδικότερα, όπως φαίνεται από τον πίνακα 8.1.1, περισσότερο από το μισό της παραγομένης ενέργειας, υπό οποιαδήποτε μορφή, προέρχεται από τα προϊόντα του φυσικού πετρελαίου. Γιαυτό το λόγο εξορύσσεται σε τε-



Σχ. 8.1ι.

Διαφυγή φυσικού αερίου σε υποβρύχιο φρέαρ. Το κοίτασμα του φυσικού αερίου της φωτογραφίας βρίσκεται σε βάθος 2500m κάτω από το βυθό της θάλασσας. Η πίεσή του, όταν το αέριο φθάσει στην επιφάνεια του βυθού, είναι 80 at.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1.1
Η συμμετοχή των κυριοτέρων ενεργειακών πηγών στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας

Ενεργειακή πηγή	Ποσοστό συμμετοχής
Προϊόντα του πετρελαίου	52%
Γαιάνθρακες	25%
Φυσικό αέριο	17%
Υδατοπώσεις	3%
Πυρηνική ενέργεια	3%

ράστιες ποσότητες σε διάφορες περιοχές της γης και κυρίως στη Σοβιετική Ένωση, στη Μέση Ανατολή και στην Αμερική. Όπως βλέπομε όμως στον πίνακα 8.1.2, τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα του είναι σχετικά μικρά. Τα γνωστά πετρελαιοφόρα κοίτασματα των Η.Π.Α. π.χ. με το σημερινό ρυθμό παραγωγής επαρκούν μόλις για 8 χρόνια και του Καναδά για 11 χρόνια.

8.1.6 Οι έρευνες στην Ελλάδα.

Στην Ελλάδα γίνονται επίμονες έρευνες για την ανακάλυψη κοίτασμάτων πε-

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1.2

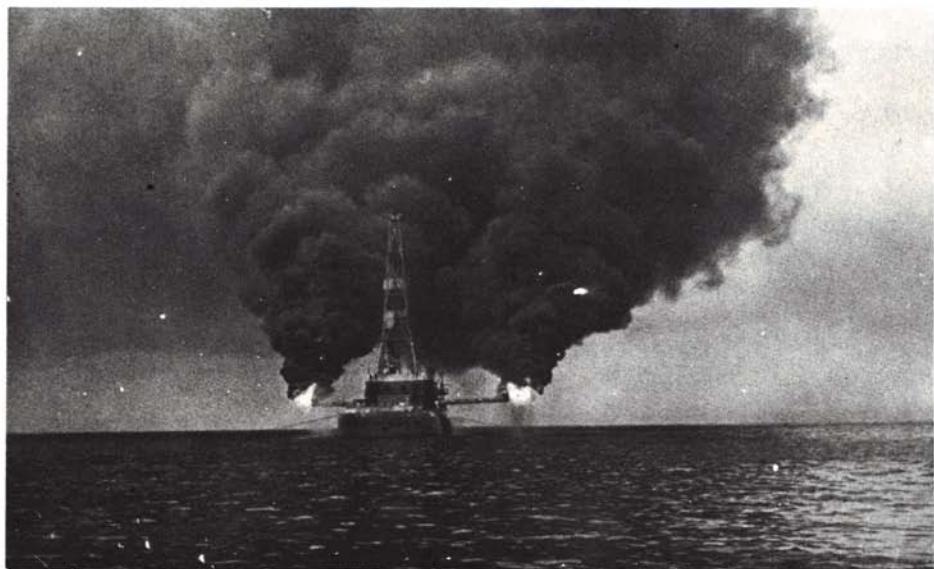
Η ετήσια παραγωγή και τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα φυσικού πετρελαίου στις κυριότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες

Χώρα	Ετήσια παραγωγή	Εκμεταλλεύσιμα αποθέματα
Σοβιετική Ένωση	580 εκατομμύρια τόννοι	9 000 εκατομμύρια τόννοι
Σαουδική Αραβία	490 εκατομμύρια τόννοι	22 000 εκατομμύρια τόννοι
Η.Π.Α.	450 εκατομμύρια τόννοι	3 600 εκατομμύρια τόννοι
Ιράκ	170 εκατομμύρια τόννοι	4 200 εκατομμύρια τόννοι
Ιράν	150 εκατομμύρια τόννοι	8 000 εκατομμύρια τόννοι
Βενεζουέλα	125 εκατομμύρια τόννοι	2 400 εκατομμύρια τόννοι
Κουβέιτ	120 εκατομμύρια τόννοι	9 300 εκατομμύρια τόννοι
Νιγηρία	110 εκατομμύρια τόννοι	2 400 εκατομμύρια τόννοι
Κίνα	105 εκατομμύρια τόννοι	2 700 εκατομμύρια τόννοι
Λιβύη	100 εκατομμύρια τόννοι	3 200 εκατομμύρια τόννοι
Καναδάς	85 εκατομμύρια τόννοι	900 εκατομμύρια τόννοι
Μεξικό	80 εκατομμύρια τόννοι	5 000 εκατομμύρια τόννοι
Μ. Βρεταννία	80 εκατομμύρια τόννοι	2 100 εκατομμύρια τόννοι

τρελαίου στην ξηρά και στη θάλασσα, με μέτρια μέχρι τώρα επιτυχία. Στη θαλάσσια περιοχή του Πρίνου, κοντά στη Θάσο, ανακαλύφθηκε ένα κοίτασμα με εκμεταλλεύσιμο απόθεμα 25 000 000 τόννων φυσικού πετρελαίου (σχ. 8.1α). Έχουν διανοιχθεί 18 φρέατα με συνολική ετήσια παραγωγή 1 200 000 τόννων, που θα καλύπτουν το 10-12% των αναγκών της χώρας σε προϊόντα πετρελαίου επί 20-25 χρόνια. Επίσης, σε μια γειτονική περιοχή ανακαλύφθηκε ένα σημαντικό υποβρύχιο κοίτασμα φυσικού αερίου, το οποίο διοχετεύεται με σωληνώσεις και καταναλώνεται σε ένα εργοστάσιο παραγωγής λιπασμάτων στην απέναντι ακτή, κοντά στην Καβάλα. Άλλη σειρά έρευνητικών γεωτρήσεων στο Κατάκολο της Ηλείας και στην περιοχή του ποταμού Νέστου, απέδειξε επίσης την ύπαρξη κοίτασμάτων φυσικού αερίου (σχ. 8.1β).

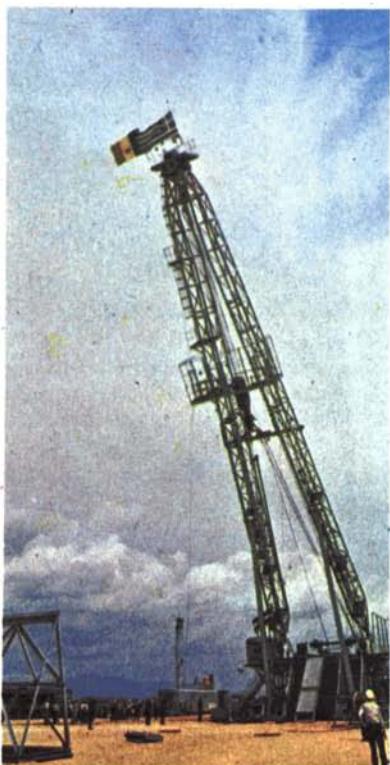
8.2 Απόσταξη και εξευγενισμός του πετρελαίου.

Στη μορφή που εξάγεται το φυσικό πετρέλαιο από τη γη, ως πολύπλοκο δηλαδή μίγμα διαφόρων συστατικών, είναι ακατάλληλο για οποιαδήποτε χρήση. Η αξιοποίησή του κατά τον καλύτερο τρόπο εξασφαλίζεται με την υποβολή του σε μια σειρά κατεργασιών με σκοπό την απομάκρυση των αχρήστων και βλαβερών προσμίξεων, το διαχωρισμό και την κατανομή των συστατικών του σε προϊόντα κατάλληλα για διάφορες χρήσεις (καύσιμα, λιπαντικά, ασφαλτος κλπ.), και τη χημική μετατροπή ορισμένων συστατικών σε άλλες χρησιμότερες μορφές διαφορετι-



Σχ. 8.1ια.

Δοκιμή καύσεως πετρελαίου από υποβρύχια γεώτρηση στη θαλάσσια περιοχή του Πρίνου. Το κοίτασμα βρίσκεται σε βάθος 3000 m κάτω από το βυθό της θάλασσας.



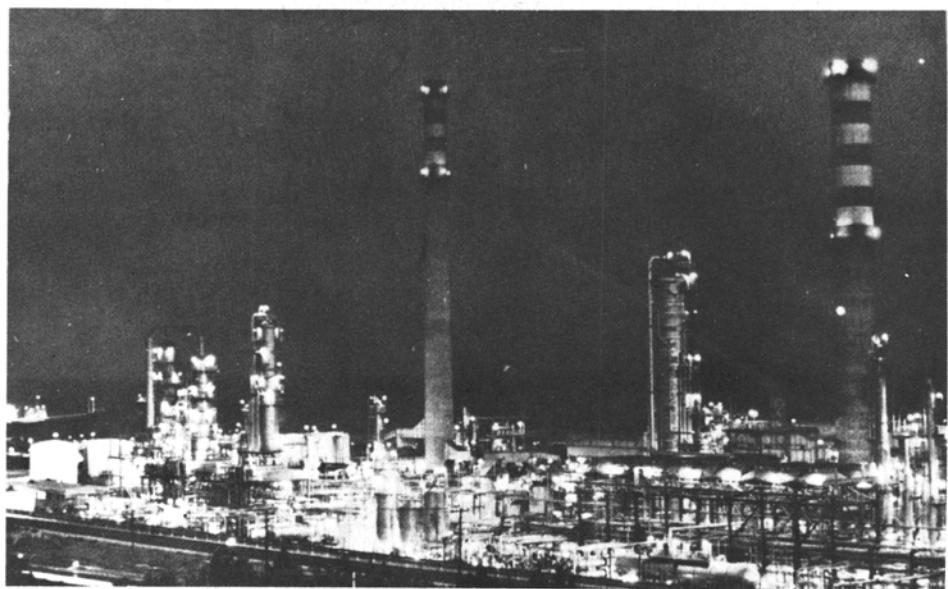
Σχ. 8.1ιβ.

Συναρμολόγηση του πύργου του γεωτρυπάνου για την αναζήτηση υδρογονανθράκων (φυσικού πετρελαίου ή αερίου) στην περιοχή του ποταμού Νέστου.

κής μοριακής δομής. Οι κατεργασίες αυτές διεξάγονται σε μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, που ονομάζονται **διυλιστήρια πετρελαίου**.

8.2.1 Οι διεργασίες στα διυλιστήρια πετρελαίου.

Η ονομασία «διυλιστήριο», που έχει διθεί στις εγκαταστάσεις κατεργασίας του φυσικού πετρελαίου είναι μάλλον αποτυχημένη, γιατί δημιουργεί την εντύπωση ότι εκεί το πετρέλαιο διυλίζεται, δηλαδή διηθείται μέσα από φίλτρα, όπως στις εγκαταστάσεις καθαρισμού του πόσιμου νερού που γνωρίσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στην πραγματικότητα, στα διυλιστήρια πετρελαίου αν και διεξάγονται διηθήσεις σε ορισμένα προϊόντα, είναι πολύ μεγαλύτερη η σημασία ενός πλήθους από άλλες φυσικές και χημικές διεργασίες, όπως αποστάξεις, αναμίξεις, εκχυλίσεις, διασπάσεις, συνθέσεις κλπ. Στο σχήμα 8.2α φαίνεται σε φωτογραφία κατά τη γύριτα ένα μεγάλο ελληνικό διυλιστήριο.

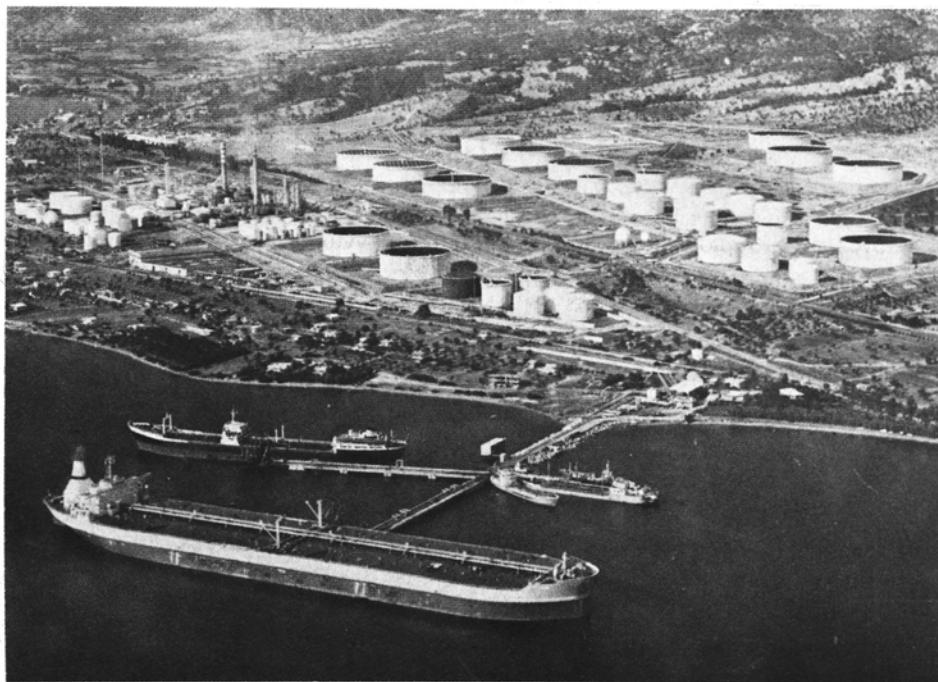


Σχ. 8.2α.

Νυκτερινή φωτογραφία των υπαιθρίων βιομηχανικών συσκευών και εγκαταστάσεων μεγάλου ελληνικού διυλιστηρίου πετρελαίου. Ανάμεσα στις δύο καπνοδόχους, φωτισμένες για την ασφάλεια πτήσεως των αεροπλάνων, διακρίνεται η στήλη αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου.

Τα διυλιστήρια κατασκευάζονται συνήθως κοντά στη θάλασσα, για να είναι εύκολη η τροφοδοσία τους με το φυσικό πετρέλαιο, που μεταφέρεται στις περισσότερες περιπτώσεις με δεξαμενόπλοια, αλλά και η αποστολή των προϊόντων τους, συνήθως πάλι με δεξαμενόπλοια, στις αγορές καταναλώσεώς τους. Ένα μεγάλο μέρος από την έκταση των διυλιστηρίων χρησιμοποιείται για τις δεξαμενές αποθηκεύσεως της πρώτης ύλης, δηλαδή του φυσικού πετρελαίου, και των διάφορων έτοιμων προϊόντων που παράγονται από την κατεργασία του (σχ. 8.2β).

Ένα γενικό χαρακτηριστικό και συγχρόνως πλεονέκτημα στα διυλιστήρια πετρελαίου, είναι ότι η πρώτη ύλη και όλα σχεδόν τα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα είναι σε ρευστή κατάσταση (υγρά και αέρια), που συνεπάγεται την εύκολη διακίνη-



Σχ. 8.2β.

Η συνολική έκταση του διύλιστηρίου του σχήματος 8.2α.

Μπροστά είναι οι λιμενικές εγκαταστάσεις εκφορτώσεως και φορτώσεως των δεξαμενοπλοίων. Οι δεξαμενές αποθηκεύσεως, δεξιά και πίσω στη φωτογραφία, έχουν συνολική χωρητικότητα 2 200 000 τόννων. Το συγκρότημα του κυρίως διυλιστηρίου διακρίνεται δύσκολα, στη μικρή έκταση του αριστερού μέρους της φωτογραφίας.

σή τους με σωληνώσεις. Άλλα χαρακτηριστικά είναι ότι οι διάφορες βιομηχανικές συσκευές είναι συνεχούς λειτουργίας και οι ποσότητες των προϊόντων που κατεργάζονται είναι τεράστιες (εκατομμύρια τόννοι το χρόνο).

Η σύσταση του φυσικού πετρελαίου στα υπόγεια κοιτάσματα διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από τη μία περιοχή στην άλλη. Ακόμα και σε πετρελαιοπηγές που απέχουν μόλις 100-200 m μπορεί να εξάγεται πετρέλαιο με μεγάλες ποιοτικές διαφορές. Έτσι, η κατεργασία του φυσικού πετρελαίου διεξάγεται με ένα πλήθος διαφορετικών μεθόδων, που προσαρμόζονται κάθε φορά στην περιεκτικότητα και το είδος των υδρογονανθράκων και προσμίξεων που περιέχει, αλλά και στο είδος και τις ποσότητες των προϊόντων που έχουν ζήτηση στην αγορά.

8.2.2 Αφαλάτωση και αφιδάτωση.

Το πρώτο στάδιο κατεργασίας του φυσικού πετρελαίου είναι συνήθως η απομάκρυνση του χλωριούχου νατρίου και του νερού δηλαδή η **αφαλάτωση** και η **αφιδάτωση**. Το χλωριούχο νάτριο, που η περιεκτικότητά του στο πετρέλαιο φθάνει συχνά μέχρι 2% περίπου, απομακρύνεται με πλύση με γλυκό νερό. Αρχικά γίνεται ανάμιξη του φυσικού πετρελαίου με νερό, σε αναλογία 5-10%, υπό πίεση 5-10 at και θερμοκρασία 100-150°C. Σχηματίζεται γαλάκτωμα από σταγόνες πετρελαίου

και νερού και το χλωριούχο νάτριο, εγκαταλείποντας το πετρέλαιο, έρχεται στη διάσπαρτη υδατική φάση, δηλαδή στις σταγόνες του νερού. Στη συνέχεια το θερμό γαλάκτωμα μεταφέρεται σε μεγάλα δοχεία που έχουν στο εσωτερικό τους αναρτημένα ηλεκτρόδια υπό υψηλή τάση. Το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων προκαλεί τη συσσωμάτωση των διασπάρτων σταγόνων του νερού, χάρη στα ηλεκτρικά τους φορτία, και το διαχωρισμό τους από το πετρέλαιο. Το αλατούχο νερό συγκεντρώνεται έτσι στο κάτω μέρος των δοχείων και απομακρύνεται από τον πυθμένα, ενώ το καθαρισμένο πετρέλαιο, με περιεκτικότητα τώρα κάτω από 0,02% NaCl και 0,5% H₂O υπερχειλίζει στο πάνω μέρος των δοχείων (σχ. 8.2γ).

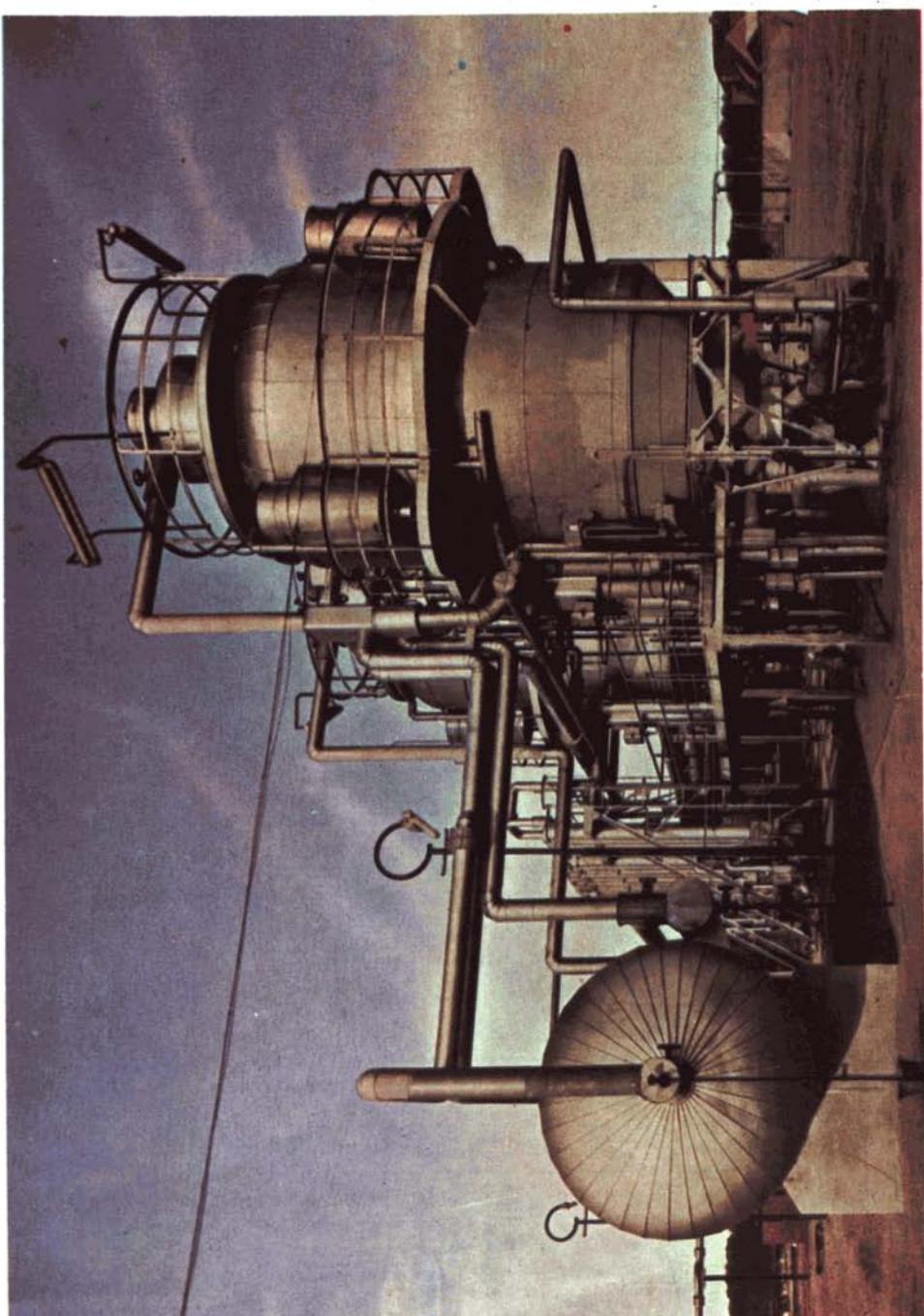
8.2.3 Κλασματική απόσταξη.

Τις δύο παραπάνω φυσικές διεργασίες, εκχύλιση και ηλεκτροστατικό διαχωρισμό, ακολουθεί μια άλλη φυσική διεργασία διαχωρισμού, η **κλασματική απόσταξη**, που έχει ως αποτέλεσμα την κατανομή των συστατικών του φυσικού πετρελαίου σε συνήθως έξι διαφορετικά προϊόντα, αποτελούμενα από χημικές ενώσεις με γειτονικά σημεία βρασμού. Στη συνηθέστερη μέθοδο, όπως εφαρμόζεται σε πολλά διυλιστήρια, το φυσικό πετρέλαιο προθερμαίνεται στους 100°C, σε ενάλλακτες θερμότητας, από τα θερμά υπολείμματα της αποστάξεως, και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 300-340°C σε σωληνωτούς λέβητες και στέλνεται στη στήλη της κλασματικής αποστάξεως (σχ. 8.2δ). Η στήλη έχει συνήθως ύψος 25-40 m περίπου και αποτελείται από 35 περίπου ορόφους που χωρίζονται από διάτρητους δίσκους.

Το θερμό φυσικό πετρέλαιο, που είναι περίπου το μισό εξαερωμένο λόγω της θερμάνσεως στους 300-340°C, εισάγεται στο 1/3 περίπου του ύψους της στήλης και διαχωρίζεται. Οι ατμοί ανέρχονται προς τους ανώτερους ορόφους της στήλης και το υγρό κατέρχεται προς τους κατώτερους. Η στήλη δεν έχει ενιαία θερμοκρασία σε όλο της το ύψος, αλλά με εναλλάκτες θερμότητας διατηρείται ομαλή μεταβολή από τη θερμοκρασία περίπου 110°C στη κορυφή μέχρι τους περίπου 300°C στη βάση της. Καθώς οι ατμοί των εξαεριωμένων συστατικών του πετρελαίου ανεβαίνουν προς τα επάνω, συναντούν τους ορόφους που έχουν θερμοκρασία αντίστοιχη με το σημείο βρασμού τους και υγροποιούνται. Επομένως το υγρό που συγκεντρώνεται στον κάθε όροφο της στήλης αποτελείται από συστατικά με το ίδιο ή γειτονικά σημεία βρασμού. Τα υγρά ανά έξι περίπου διαδοχικούς ορόφους ενώνονται και εξάγονται από τη στήλη, αποτελώντας ένα **κλάσμα** της αποστάξεως, δηλαδή ένα μίγμα συστατικών, κυρίως υδρογονανθράκων, με σημεία βρασμού που βρίσκονται σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών.

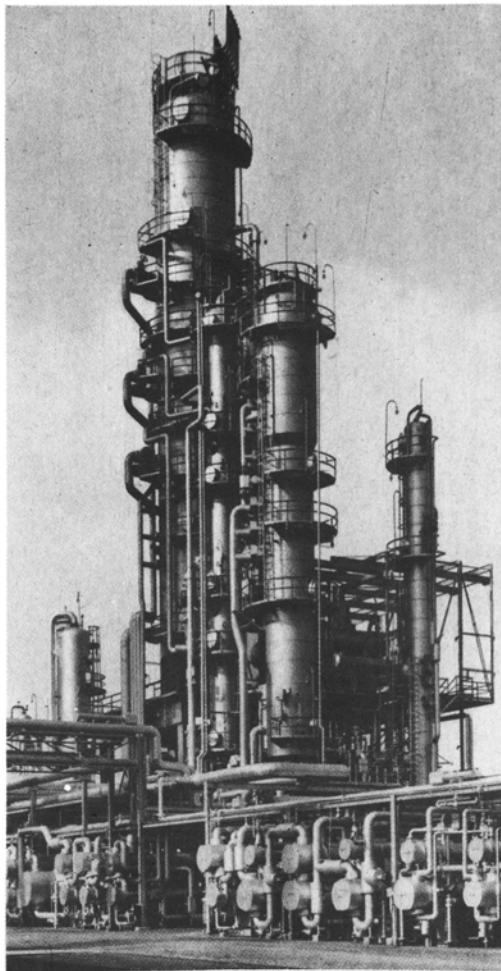
8.2.4 Τα προϊόντα της αποστάξεως.

Στο παράδειγμα του σχήματος 8.2ε, με τον τρόπο αυτό τα συστατικά του φυσικού πετρελαίου διαχωρίζονται σε έξι προϊόντα. Στα συστατικά, δηλαδή, που έχουν πολύ χαμηλό σημείο βρασμού (κάτω από 30°C περίπου) και εξάγονται τελικά σε αέρια κατάσταση από τους εναλλάκτες θερμότητας της στήλης, στα συστατικά υψηλού σχετικά σημείου βρασμού (πάνω από 300-340°C), που συγκεντρώνονται υγρά στη βάση της στήλης σαν υπόλειμμα της αποστάξεως, και στα συστατικά που τροφοδοτήθηκαν στην στήλη σε αέρια κατάσταση και υγροποιήθηκαν στους ορό-



Σχ. 8.2γ.

Εγκατάσταση πλύσεως, αφαλατώσεως και αφυδατώσεως φυσικού πετρελαίου, επήσιας ικανότητας 1 200 000 τόνινων. Αριστερά είναι ο εναλλάκτης θερμοληπτής για τη θέρμανση του μίγματος φυσικού πετρελαίου-νερού και δεξιά είναι δύο κατακόρυφα δοχεία για τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό. Ο διαχωριστής, στα δοχεία αυτά, διεξέγεται σε δύο διαδοχικές βαθμίδες για την πληρέστερη απομάκρυνση του αλατού νερού.



Σχ. 8.26.

Στήλη κλασματικής αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου.
Δεξιά και πίσω από την κύρια στήλη εικονίζονται δυο μικρότερες βοηθητικές στήλες αποστάξεως και
χαμηλά στο έδαφος είναι μια σειρά από εναλλάκτες θερμότητας.

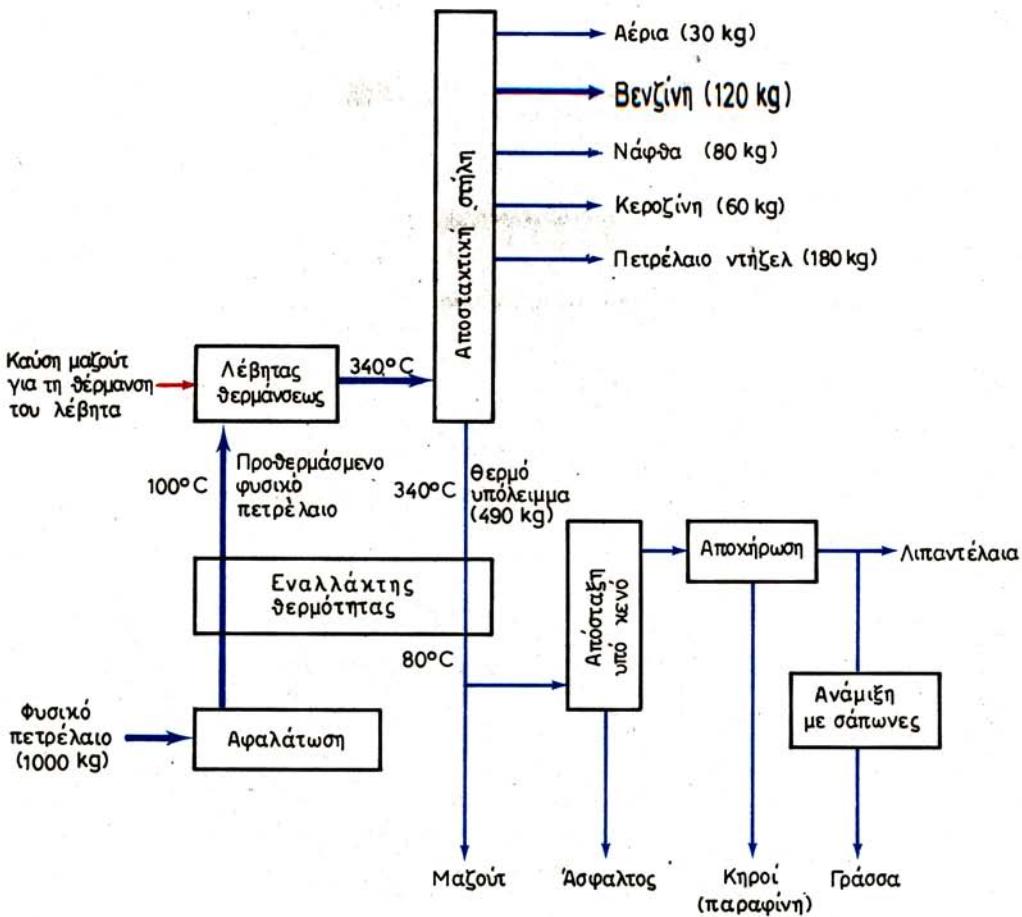
φους της σχηματίζοντας 4 διαφορετικά κλάσματα αποστάξεως.

Στον πίνακα 8.2.1 αναγράφονται τα όρια θερμοκρασίας βρασμού και τα κυριό-

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2.1

*Παράδειγμα των ορίων της θερμοκρασίας βρασμού και της χημικής συστάσεως
των προϊόντων της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου*

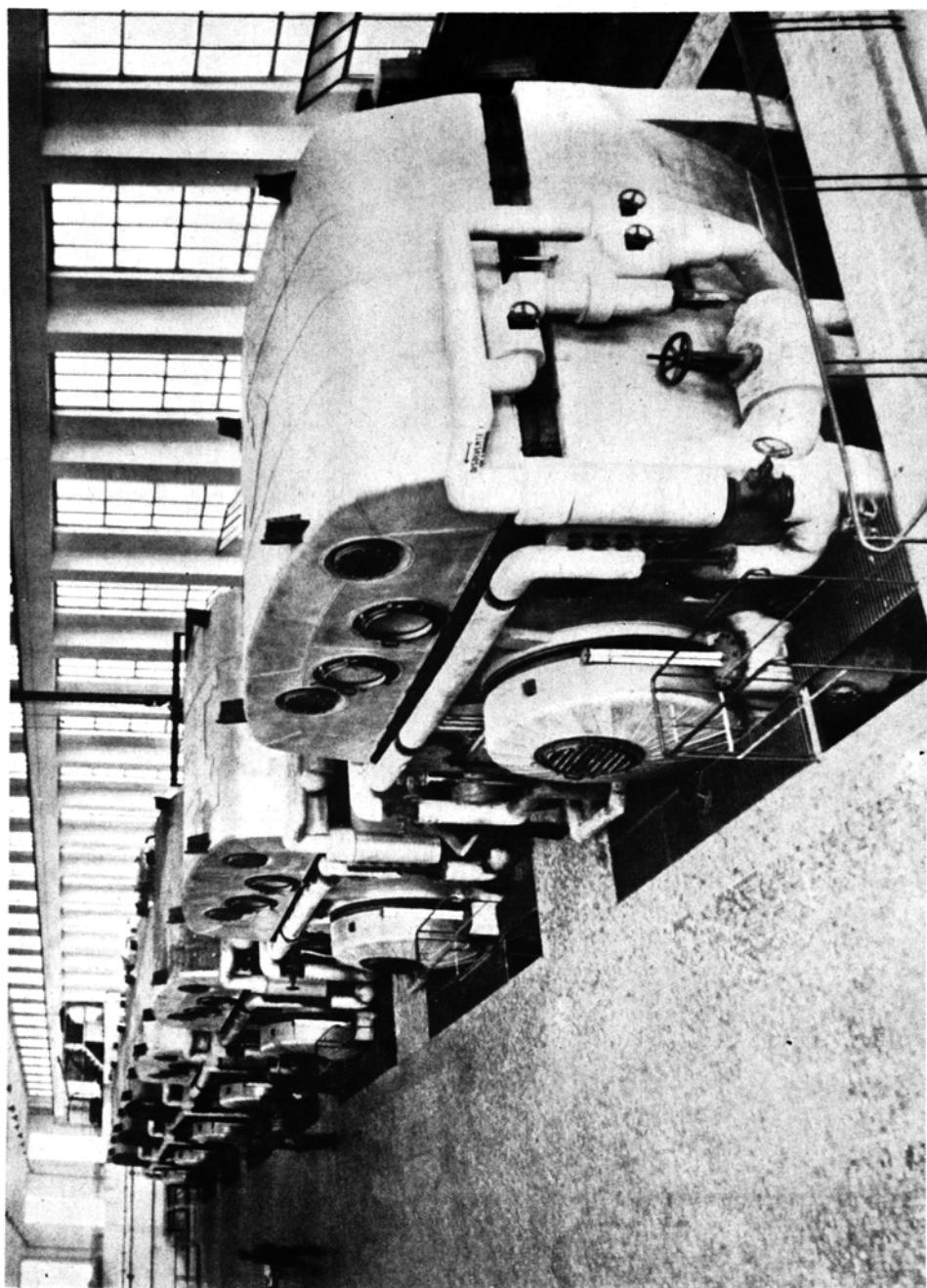
Προϊόν	Όρια βρασμού	Κυριότερα συστατικά
Αέρια	μέχρι 30°C	Αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, προπυλένιο, βουτυλένιο
Βενζίνη	30 – 120°C	Πεντάνιο μέχρι οκτάνιο
Νάφθα	120 – 175°C	Οκτάνιο μέχρι δεκάνιο
Κεροζίνη	175 – 200°C	Δεκάνιο μέχρι δωδεκάνιο
Πετρέλαιο ντήσελ	200 – 340°C	Δωδεκάνιο μέχρι εικοσάνιο
Υπόλειμμα	πάνω από 340°C	Διάφορες μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις



Σχ. 8.2ε.

Παράδειγμα διαγράμματος ροής υλικών στην αποστακτική στήλη ενός διϋλιστηρίου. Η κατανάλωση καυσίμων στη στήλη και οι απώλειες της διεργασίας αντιστοιχούν περίπου στο 4% της αρχικής ποσότητας του φυσικού πετρελαίου.

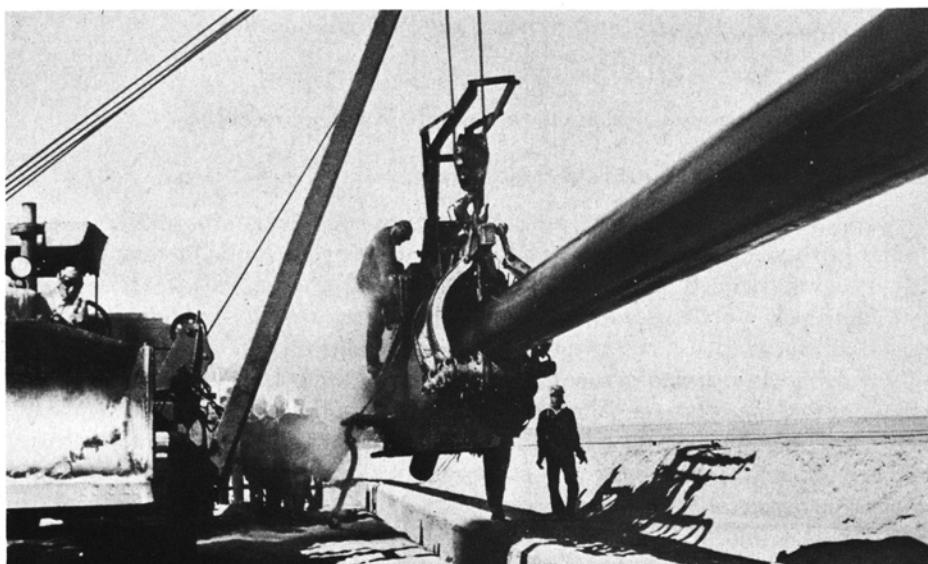
τέρα συστατικά των προϊόντων της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου. Τα **αέρια**, από τα προϊόντα αυτά, υγροποιούνται εύκολα με μικρή πίεση και κυκλοφορούν στο εμπόριο υγροποιημένα σε μεταλλικές φίαλες με την ονομασία **υγραέρια**. Χρησιμοποιούνται ως καύσιμο, καθώς και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Το κλάσμα της **βενζίνης** χρησιμοποιείται ως καύσιμο στους κινητήρες των αυτοκινήτων και ως διαλύτης των διαφόρων ειδών λαδιού. Η **νάφθα** όπως και τα αέρια, είναι πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Γενικά, τα προϊόντα που παρασκευάζονται από συστατικά του πετρελαίου (ή του φυσικού αερίου) ονομάζονται **πετροχημικά** προϊόντα. Η **κεροζίνη** είναι το καύσιμο των αεριωθουμένων αεροπλάνων. Μικρές ποσότητες κεροζίνης χρησιμοποιούνται και ως καύσιμο στις λάμπες πετρελαίου με την ονομασία **φωτιστικό** πετρέλαιο. Το **πετρέλαιο ντήζελ** είναι το καύσιμο των πετρελαιομηχανών εσωτερικής καύσεως (κινητήρες ντήζελ). Ονομάζεται επίσης **αεριέλαιο**, γιατί είναι κατάλληλο για την παραγωγή



Σχ. 8.2στ.

Σειρά φίλτρων τυμπάνου για την αποκήρυση λιπαντελίων, με έπλησια δυναμικότητα 80 000 τόνους.

καυσίμων αερίων. Το **υπόλειμμα** της αποστάξεως χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε εστίες εξωτερικής καύσεως για τη θέρμανση καμίνων, με την ονομασία **μαζούτ** ή υποβάλλεται σε νέα κατεργασία και αποστάζεται σε ειδική στήλη υπό κενό (περίπου 0,1 at). Τα κλάσματα της νέας αυτής αποστάξεως προορίζονται κυρίως για την παρασκευή των **λιπαντελαίων** (λιπαντικά λάδια ή ορυκτέλαια) μετά την απομάκρυνση των **κηρών**. Οι κηροί (παραφίνη) είναι στερεοί υδρογονάνθρακες, με 22 ως 28 άτομα άνθρακα στο μοριό τους. Αποχωρίζονται από τα λιπαντέλαια με ψύξη και διήθηση και χρησιμοποιούνται περίπου κατά 70% για την αδιαβροχοποίηση χαρτονιού, χαρτιού (λαδόχαρτο) και υφασμάτων, κατά 20% για την παρασκευή κεριών και κατά 10% ως συστατικό των βερνικιών. Η διεργασία του αποχωρισμού των κηρών ονομάζεται **αποκήρωση** των λιπαντελαίων και διεξάγεται σε φίλτρα τυμπάνου (σχ. 8.2στ.). Το διήθημα αποτελείται από υδρογονάνθρακες μέ 20 ως 50 άτομα άνθρακα στο μοριό τους και χρησιμοποιείται για την παρασκευή των ελαφρών, μέσων και βαριών τύπων των λιπαντελαίων. Επίσης, μίγματα λιπαντελαίων με σαπούνι σχηματίζουν ημιστερεές λιπαντικές μάζες, τα **γράσσα**. Το υπόλειμμα της αποστάξεως υπό κενό είναι η **άσφαλτος** (πίσσα), που χρησιμοποιείται στην επίστρωση των δρόμων, στην προστατευτική επικάλυψη κατά της υγρασίας στις οικοδομές, στην αδιαβροχοποίηση του χαρτιού (πισσόχαρτο) και στην προστασία των χαλυβδίνων κατασκευών από τη διάβρωση (σχ. 8.2ζ). Από το υπόλειμμα της αποστάξεως αποχωρίζεται επίσης μία πολτώδης λευκή μάζα, η **βαζελίνη**, που ρευστοποιείται σε θερμοκρασία 60°C περίπου. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων αλλά και ως λιπαντικό, π.χ. στις στρόφιγγες των γυάλινων συσκευών.

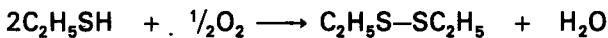


Σχ. 8.2ζ.

Επικάλυψη με άσφαλτο (πισσάρισμα) χαλύβδινης σωληνώσεως, για την προστασία της από τη διάβρωση, πριν τοποθετηθεί σε υπόγεια τάφρο.

8.2.5 Οι ανεπιθύμητες θειούχες προσμίξεις.

Συχνά τα προϊόντα της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου περιέχουν ανεπιθύμητες προσμίξεις και κυρίως θειούχες ενώσεις που είναι δύσοσμες και διαβρωτικές. Οι μερκαπτάνες, με γενικό τύπο RSH, μπορούν να οξειδωθούν και να μετατραπούν σε διθειούχες ενώσεις που δεν προκαλούν δυσοσμία. Η οξειδωση γίνεται με το οξυγόνο του αέρα και καταλύτη διχλωριούχο χαλκό. Η μετατροπή της αιθυλομερκαπτάνης π.χ. γίνεται με την αντίδραση:



Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η καταπολέμηση της δυσοσμίας, παραμένει όμως το πρόβλημα της διαβρώσεως γιατί κατά την καύση του προϊόντος η θειούχος ένωση παράγει διοξείδιο του θείου που ρυπαίνει την ατμόσφαιρα και διαβρώνει τις μεταλλικές και λίθινες κατασκευές. Το διοξείδιο του θείου, π.χ. είναι η κύρια αιτία της πρόσφατης καταστροφής των μαρμαρίνων μνημείων στην Ακρόπολη της Αθήνας.

Ριζική λύση είναι η κατακράτηση των μερκαπτανών με πλύση με διάλυμα καυστικού νατρίου καθώς και η θέρμανση του θειούχου προϊόντος του πετρελαίου με υδρογόνο στους 400°C, σε πίεση 60 atm με καταλύτη οξείδια του κοβαλτίου και μολυβδαινίου. Στις συνθήκες αυτές γίνεται διάσπαση τών θειούχων οργανικών ενώσεων και το θείο που ελευθερώνεται αντιδρά με το υδρογόνο και σχηματίζει υδρόθειο. Στη συνέχεια το υδρόθειο καίγεται με μικρή ποσότητα οξυγόνου, όση ακριβώς αντιστοιχεί στην καύση του $\frac{1}{3}$ του υδροθείου προς διοξείδιο του θείου:



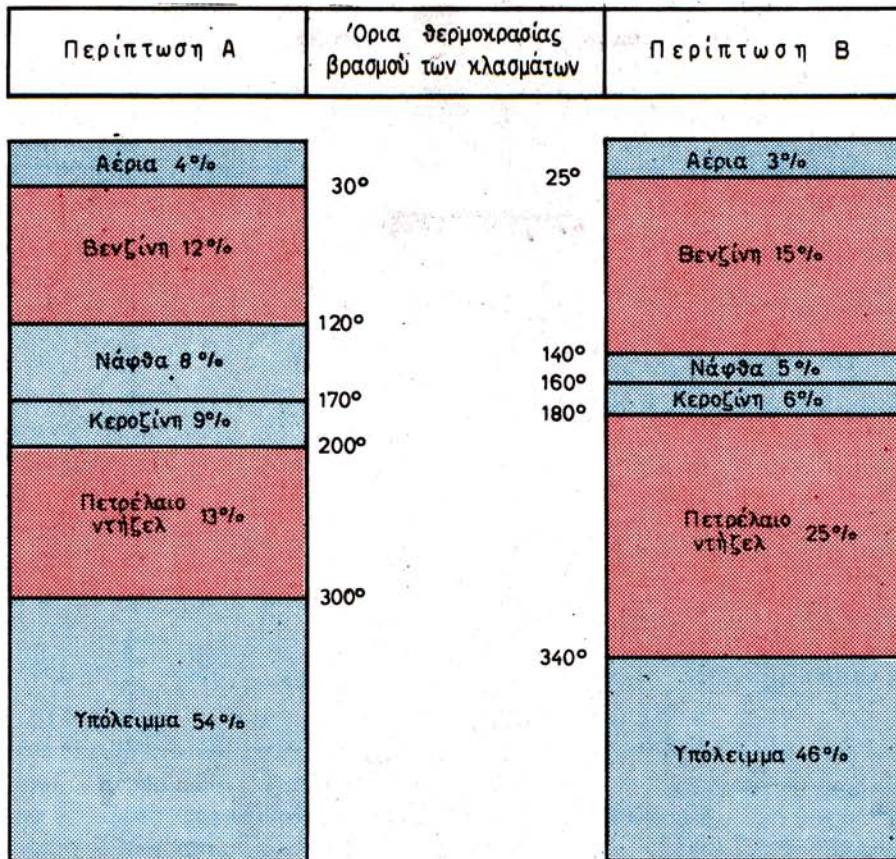
και το μίγμα που σχηματίζεται αντιδρά και δίνει καθαρό θείο



που χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή θειικού οξέος.

8.2.6 Η ποσοτική αναλογία των προϊόντων.

Ανάλογα με την προέλευση και την ποιότητα του φυσικού πετρελαίου και τον τρόπο λειτουργίας της στήλης, η ποσοτική αναλογία των προϊόντων της κλασματικής του αποστάξεως κυμαίνεται περίπου στο 2-5% αέρια, 12-15% βενζίνη, 0-10% νάφθα, 4-10% κεροζίνη, 13-25% πετρέλαιο ντήζελ και 40-55% υπόλειμμα. Η κατανομή όμως των αναγκών της καταναλώσεως δεν συμπίπτει συνήθως με την αναλογία των προϊόντων της αποστάξεως αλλά υπάρχει μεγαλύτερη ζήτηση για ορισμένα κλάσματα, κυρίως για τη βενζίνη και το πετρέλαιο ντήζελ. Όπως φαίνεται στο παράδειγμα του σχήματος 8.2η, μπορεί να πραγματοποιηθεί αξιόλογη αύξηση της αποδόσεως ενός ή περισσοτέρων κλασμάτων, σε βάρος των άλλων κλασμάτων και του υπολείμματος της αποστάξεως, με κατάλληλη μετατόπιση των ορίων θερμοκρασίας του κάθε κλάσματος. Έτσι μπορεί να γίνει αύξηση της αποδόσεως σε βενζίνη, σε βάρος των αερίων και της νάφθας, και αύξηση της αποδόσεως σε πετρέλαιο ντήζελ, σε βάρος της κεροζίνης και του υπολείμματος της αποστάξεως. Στις δύο περιπτώσεις αποστάξεως του παραδείγματος του σχήματος, αύξανεται η απόδοση του ίδιου φυσικού πετρελαίου από 12% σε 15% για το κλάσμα



Σχ. 8.2η.

Παράδειγμα της δυνατότητας μεταβολής στην αναλογία των προϊόντων της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου, με μετατόπιση των ορίων της θερμοκρασίας βρασμού των διαφόρων κλασμάτων.

της βενζίνης και από 13% σε 25% για το κλάσμα του πετρελαίου με διεύρυνση της θερμοκρασίας βρασμού από 30-120°C σε 25-140°C και από 200-300°C σε 180-340°C αντίστοιχα. Αυτό όμως δεν είναι συνήθως αρκετό και απαιτείται η **χημική τροποποίηση** στα μόρια πολλών από τα συστατικά του φυσικού πετρελαίου, ώστε τα προϊόντα του να εξευγενισθούν και να ανταποκρίνονται κάθε φορά στις μεταβαλλόμενες ποσοτικές και ποιοτικές ανάγκες της αγοράς.

8.2.7 Ο εξευγενισμός των κλασμάτων.

Οι κυριότερες από τις χημικές τροποποιήσεις του εξευγενισμού των προϊόντων της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου αφορούν στο κλάσμα της βενζίνης. Η λειτουργία του βενζινοκινητήρα είναι ομαλότερη και αποδοτικότερη όταν τα μόρια των υδρογονανθράκων περιέχουν διακλαδισμένες αλυσίδες ατόμων άνθρακα, δημιουργώντας το ισοοκτάνιο (2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο), με 3 μικρούς κλάδους που ξεκινούν από την κεντρική αλυσίδα του πεντανίου (πίνακας 8.2.2). Αντίθετα, τα μόρια

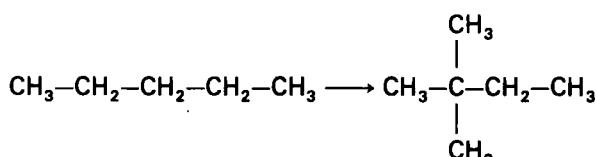
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2.2

Σύγκριση του αριθμού οκτανίου σε υδρογονάνθρακες με ευθύγραμμες και διακλαδωμένες αλυσίδες

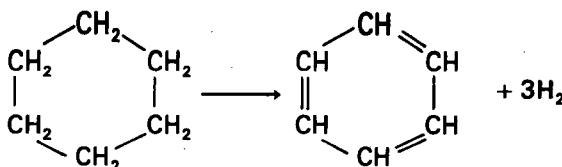
Όνομα	Χημικός τύπος	Αριθμός οκτανίου
Κανονικό επτάνιο	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	0
Κανονικό εξάνιο	$\text{CH}_3\overset{\cdot}{\text{—}}\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	25
Κανονικό πεντάνιο	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	62
Ισοεξάνιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	91
Ισοπεντάνιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$	92
Ισοοκτάνιο	$\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100

των υδρογονανθράκων που αποτελούνται από ευθύγραμμες αλυσίδες ατόμων άνθρακα είναι σχετικά ασταθή, υφίστανται πρόωρη έκρηξη στο εσωτερικό του κινητήρα, και του προκαλούν ένα «κτύπημα» που τον καταπονεί και τον υπερθερμαίνει. Έτσι, ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο βενζινοκινητήρα, οι υδρογονάνθρακες βαθμολογούνται με μία κλίμακα που ονομάζεται **αριθμός οκτανίου**. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οκτανίου μιας βενζίνης, τόσο καλύτερη είναι η λειτουργία του βενζινοκινητήρα. Από τα παραδείγματα του πίνακα 8.2.2 είναι φανερή η πλεονεκτικότητα των υδρογονανθράκων με διακλαδισμένες αλυσίδες.

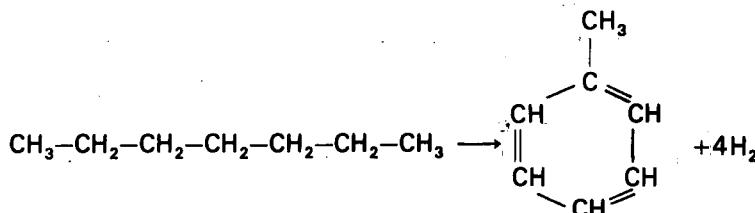
Η βελτίωση της βενζίνης με χημική τροποποίηση των μορίων της ονομάζεται **αναμόρφωση** και διεξάγεται με θέρμανση επί 10 ως 20 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία 500°C και πίεση 20 at, με καταλύτη λευκόχρυσο ή μολυβδαίνιο. Με την αναμόρφωση αυξάνεται ο αριθμός οκτανίου της βενζίνης κατά 20-30 βαθμούς, που οφείλεται στον ισομερισμό υδρογονανθράκων ευθύγραμμης αλυσίδας σε υδρογονάνθρακες διακλαδισμένης αλυσίδας, στη μετατροπή κυκλικών μη αρωματικών (ναφθενικών) υδρογονανθράκων σε αρωματικούς, καθώς και στην κυκλοποίηση ακύκλων υδρογονανθράκων. Παραδείγματα τέτοιων χημικών μεταβολών είναι ο ισομερισμός του κανονικού πεντανίου σε ισοπεντάνιο:



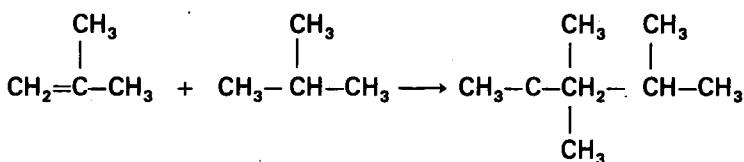
η μετατροπή του κυκλοεξανίου σε βενζόλιο:



και η μετατροπή του κανονικού επτανίου σε τολουόλιο:

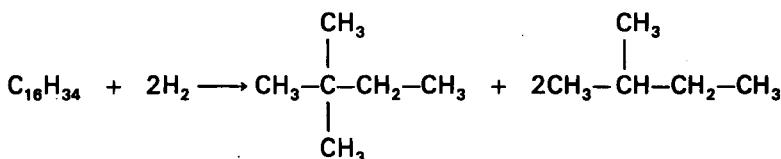


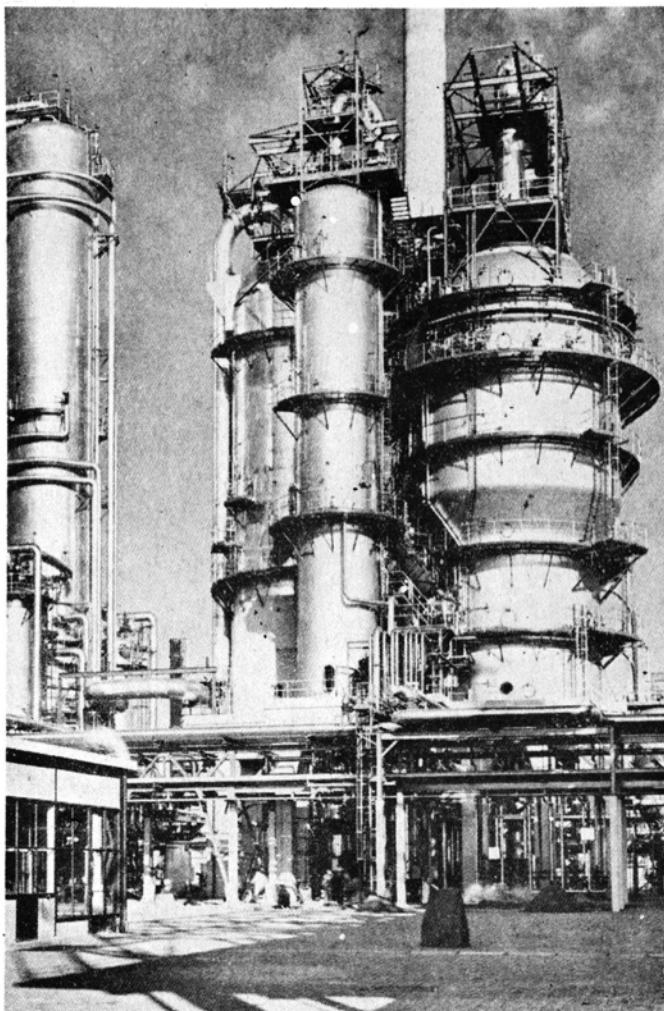
Ανάλογο αποτέλεσμα πραγματοποιείται και με την **αλκυλίωση** των υδρογονανθράκων, δηλαδή την προσθήκη της ρίζας $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$ (αλκύλιο). Η αντίδραση π.χ. ισοβουτυλενίου και ισοβουτανίου, με καταλύτη θειικό οξύ ή υδροφθορικό οξύ, δίνει ισοοκτάνιο:



που αντιστοιχεί στην προσθήκη της ρίζας του ισοβουτυλίου στο ισοβουτάνιο.

Η διάσπαση των μεγάλων μορίων των υδρογονανθράκων στα βαριά κλάσματα και στο υπόλειμμα της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου, για τη μετατροπή τους σε μικρότερα μόρια, που αντιστοιχούν στα ελαφρότερα κλάσματα και κυρίως στη βενζίνη, ονομάζεται **πυρόλιση** (πυροδιάσπαση). Διεξάγεται με θέρμανση στους $450-800^\circ\text{C}$, σε πίεση 20-60 at, με προσθήκη συνήθως υδρογόνου και με καταλύτη μίγμα οξειδίων του αργιλίου και του πυριτίου. Για τη διεργασία αυτή χρησιμοποιούνται συχνά αντιδραστήρες ρευστοστερεής κλίνης (σχ. 8.20). Με τον τρόπο αυτό π.χ. το δεκαεξάνιο του πετρελαίου ντήζελ μετατρέπεται κατά μεγάλο ποσοστό σε μίγμα ισοεξανίου και ισοπεντανίου που είναι συστατικά της βενζίνης:



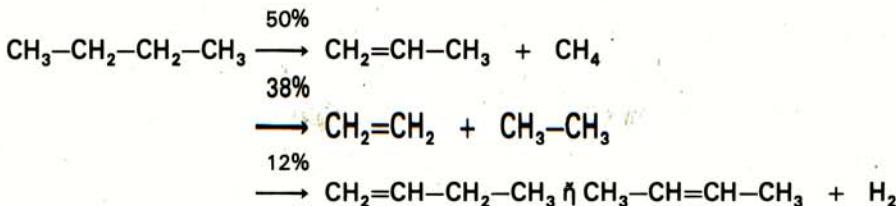


Σχ. 8.20.

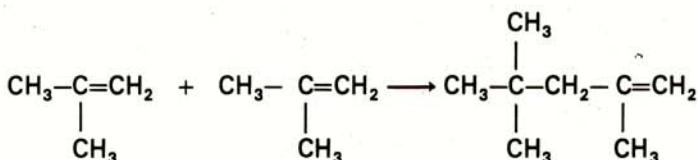
Καταλυτική πυρόλυση σε αντιδραστήρα ρευστοστερεής κλίνης.

Οι μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες εισέρχονται στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα, συναντούν την κλίνη του καταλύτη και διασπώνται σε μικρότερα μόρια. Στη συνέχεια διαβ.βάζονται στις αποστακτικές στήλες που διακρίνονται αριστερά από τον αντιδραστήρα και διαχωρίζονται σε προϊόντα διαφόρων συστάσεων.

Η πυρόλυση εφαρμόζεται επίσης στα αέρια της αποστάξεως καθώς και στα κλάσματα της βενζίνης και της νάφθας για την παραγωγή ακορέστων υδρογονανθράκων, κυρίως αιθυλενίου και προπυλενίου, χρησίμων για τη σύνθεση πετροχημικών προϊόντων. Το βουτάνιο π.χ. με πυρόλυση στους 450°C χωρίς καταλύτη, δίνει ένα μίγμα προπυλενίου, μεθανίου, αιθυλενίου, αιθανίου, βουτυλενίων και υδρογόνου από τις παράλληλες αντιδράσεις διασπάσεως:



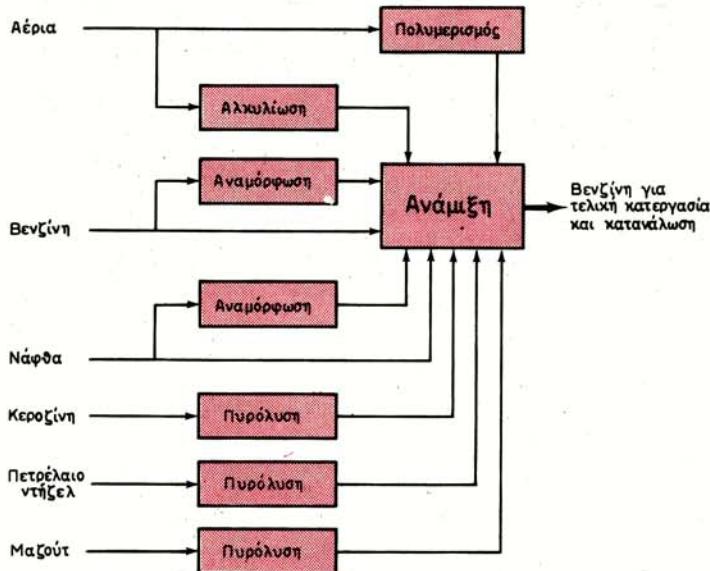
Μία ακόμη διεργασία που εφαρμόζεται στα αέρια της αποστάξεως είναι ο πολυμερισμός των ακορέστων υδρογονανθράκων τους για τον σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων. Το ισοβουτικό π.χ. διμερίζεται με καταλύτη θειικό οξύ ή φωσφορικό οξύ και μετατρέπεται σε ισοοκτένιο:



που είναι επίσης συστατικό της βενζίνης.

8.2.8 Τα τελικά προϊόντα.

Με κατάλληλη ανάμιξη των προϊόντων της αποστάξεως και του εξευγενισμού (πυρόλιση, αναμόρφωση κλπ.) του φυσικού πετρελαίου σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα που στέλνονται στην κατανάλωση (σχ. 8.2i) Έτσι, όπως είδαμε στα πα-

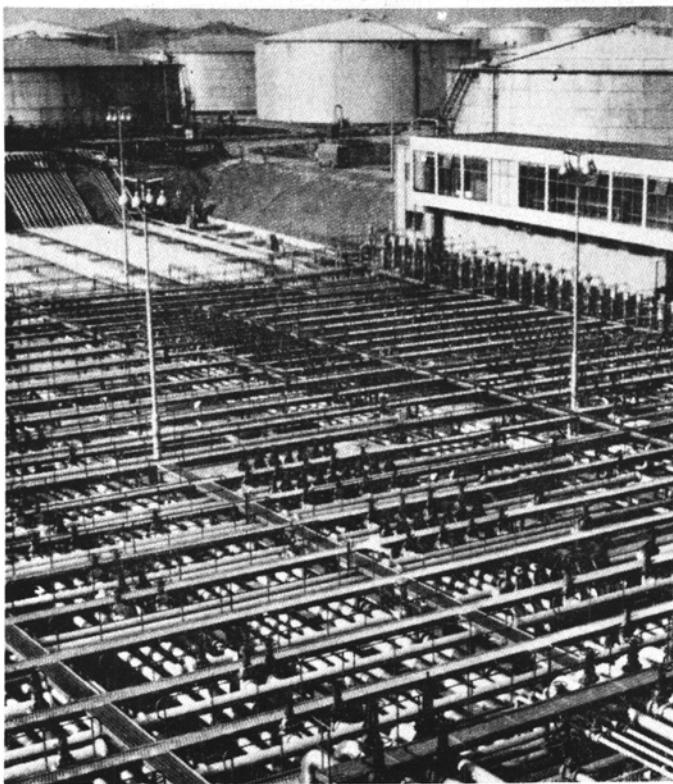


Σχ. 8.21.

Δυνατότητες παρασκευής βενζίνης με εξεγενισμό των προϊόντων της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου.

ραπάνω παραδείγματα, η βενζίνη μπορεί να προέρχεται από ανάμιξη του αντίστοιχου κλάσματος της αποστάξεως και της νάφθας, αναμορφωμένων ή όχι, με τα προϊόντα της αλκυλιώσεως και του πολυμερισμού των αερίων της αποστάξεως, και με τα προϊόντα της πυρολύσεως των βαρυτέρων κλασμάτων ή του υπολείμματος της αποστάξεως.

Λόγω των πολύ μεγάλων ποσοτήτων των προϊόντων που διακινούνται στα διυλιστήρια πετρελαίου, οι αναμίξεις δεν γίνονται συνήθως σε δοχεία-αναμικτήρες, γιατί θα έπρεπε αυτά να είναι τεραστίων διαστάσεων, αλλά με ρυθμισμένες παροχές που τροφοδοτούν μια κεντρική σωλήνωση. Μια τέτοια εγκατάσταση αναμίξεως φαίνεται στο σχήμα 8.2ia. Στα σύγχρονα διυλιστήρια, η ρύθμιση των συστη-



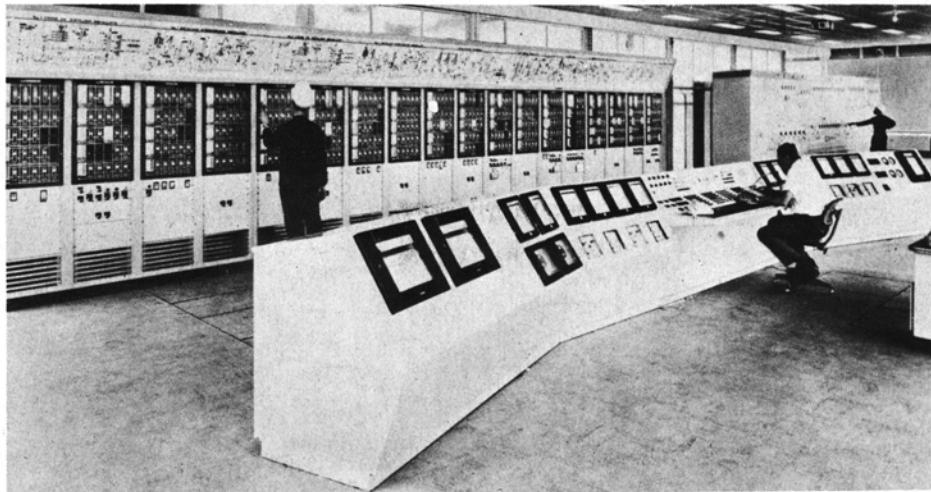
Σχ. 8.2ia.

Πλέγμα σωληνώσεων για την άναμιξη των προϊόντων ενός μεγάλου διυλιστηρίου.

μάτων αναμίξεως, αλλά και γενικότερα οι χειρισμοί σε όλα τα τμήματα της εγκατάστασεως είναι τηλεκατευθυνόμενοι και διεξάγονται από πίνακες σε κεντρικές αίθουσες ελέγχου (σχ. 8.2ib).

8.2.9 Η γεωγραφική κατανομή.

Τα περισσότερα διυλιστήρια πετρελαίου είναι συγκεντρωμένα στις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες, που αποτελούν και τις μεγαλύτερες αγορές καταναλώσεως των προϊόντων της αποστάξεως και κατεργασίας του φυσικού πετρελαίου. Γιαυτό



Σχ. 8.2ιβ.

Το κέντρο ελέγχου και ρυθμίσεως της λειτουργίας όλων των εγκαταστάσεων σε ένα σύγχρονο μεγάλο διυλιστήριο ικανότητας ετήσιας κατεργασίας 10 000 000 τόννων φυσικού πετρελαίου.

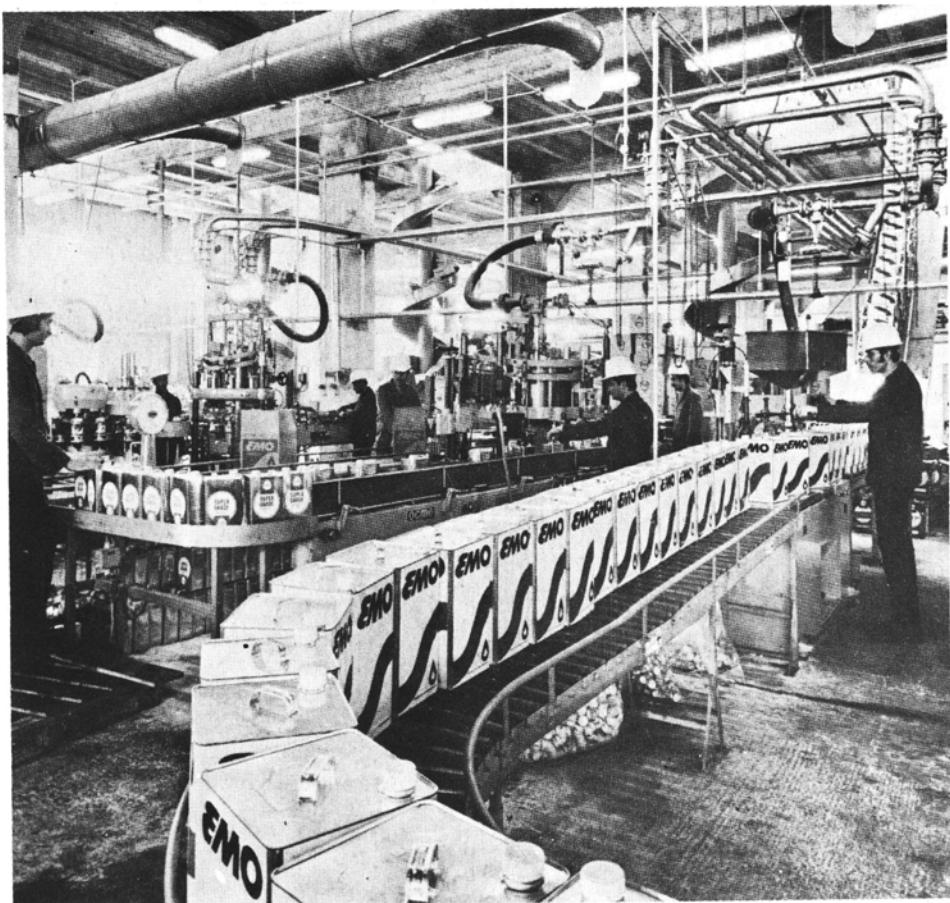
το λόγο καμιά από τις λιγότερο αναπτυγμένες πετρελαιοπαραγωγές χώρες του πίνακα 8.1.2, όπως η Σαουδική Αραβία, το Ιράκ, το Ιράν, η Βενεζουέλα κλπ., δεν έχει διυλιστήρια ανάλογης δυναμικότητας προς την πετρελαιοπαραγωγή τους. Αντίθετα, όπως βλέπουμε στον πίνακα 8.2.3, μεγάλες εγκαταστάσεις διυλιστηρίων υπάρχουν σε χώρες με καθόλου ή ασήμαντη παραγωγή φυσικού πετρελαίου αλλά με υψηλή βιομηχανική ανάπτυξη, όπως η Ιαπωνία, η Ιταλία, η Δυτική Γερμανία και η Γαλλία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2.3

Οι χώρες με τις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις διυλιστηρίων πετρελαίου

Χώρα	Συνολική ετήσια δυναμικότητα
Η.Π.Α.	600 000 000 τόννοι
Σοβιετική Ένωση	300 000 000 τόννοι
Ιαπωνία	170 000 000 τόννοι
Ιταλία	150 000 000 τόννοι
Δυτική Γερμανία	130 000 000 τόννοι
Γαλλία	120 000 000 τόννοι
Μ. Βρεταννία	110 000 000 τόννοι
Καναδάς	70 000 000 τόννοι

Στην Ελλάδα λειτουργούν 4 διυλιστήρια πετρελαίου, από τα οποία τα 3 είναι στην περιοχή της Ελευσίνας και το τέταρτο στη Θεσσαλονίκη. Η συνολική ετήσια δυναμικότητα των τεσσάρων αυτών διυλιστηρίων φθάνει τα 20.000.000 τόνους (σχ. 8.2ιγ). Η δυναμικότητα αυτή είναι περίπου διπλάσια από την εσωτερική κατανάλωση της χώρας.



Σχ. 8.2ιγ.

Το τμήμα της συσκευασίας λιπαντέλαιών σε ένα ελληνικό διύλιστήριο.

8.3 Οι πρώτες ύλες της πετροχημείας.

Το μεγαλύτερο μέρος από τα προϊόντα που εξάγονται από το φυσικό πετρέλαιο χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Συγκεκριμένα, αν αφαιρέσουμε τις απώλειες της κατεργασίας, η συνολική ποσότητα του καύσιμου υγραερίου, της βενζίνης, της κεροζίνης, του πετρελαίου ντίζελ και του καύσιμου μαζούτ, αντιστοιχεί περίπου στο 82% της ποσότητας του φυσικού πετρελαίου που κατεργάζονται τα διυλιστήρια. Ένα άλλο σημαντικό μέρος από τα προϊόντα του πετρελαίου, περίπου το 12% χρησιμοποιείται όπως παράγεται στα διυλιστήρια, δηλαδή χωρίς άλλη ουσιαστική κατεργασία, σε διάφορες εφαρμογές που δεν προϋποθέτουν την καύση του. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα λιπαντέλαια, η άσφαλτος, οι κηροί, οι διαλύτες.

Το υπόλοιπο 6% από τα προϊόντα του πετρελαίου χρησιμοποιείται από την πετροχημική βιομηχανία και μετατρέπεται σε **πετροχημικά προϊόντα**. Με την ονομασία αυτή χαρακτηρίζονται τα οργανικά χημικά προϊόντα, τα οποία ως αποκλειστική ή ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή τους έχουν χημικές ενώσεις που προέρχονται από την κατεργασία του πετρελαίου ή ακόμη και άλλων ανθρακούχων ο-

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.3

Το κόστος παραγωγής των κυριοτέρων πετροχημικών πλαστικών πολυμερών

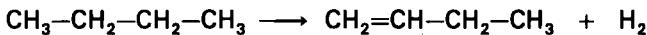
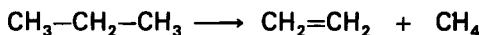
Πλαστική ύλη	Κόστος παραγωγής
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	50 δρχ/kg
Πολυστυρόλιο	55 δρχ/kg
Πολαιθυλένιο	100 δρχ/kg
Πολυπροπυλένιο	150 δρχ/kg
Πολυεστέρες	200 δρχ/kg
Πολυαμίδια (νάϋλον)	400 δρχ/kg

ρυκτών (φυσικό αέριο, γαιάνθρακες). Στον πίνακα 8.3.1 αναγράφονται οι κυριότερες κατηγορίες των πετροχημικών προϊόντων. Αν και το ποσοστό 6% φαίνεται μικρό σε σχέση με τις άλλες χρήσεις του πετρελαίου, τα πετροχημικά προϊόντα κυριαρχούν στην αγορά αφού αποτελούν το 90% του συνόλου των προϊόντων της οργανικής χημικής βιομηχανίας και συγχρόνως περισσότερο από το μισό της συνολικής παραγωγής χημικών προϊόντων στον κόσμο.

Οι σημαντικότερες πρώτες ύλες για την παραγωγή των πετροχημικών προϊόντων είναι το αιθυλένιο, το προπυλένιο και το βενζόλιο. Μικρότερης σχετικά σημασίας είναι το μεθάνιο, το ακετυλένιο, τα ακόρεστα παράγωγα του βουτανίου (βουτυλένια, βουταδιένιο) και ορισμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως το τολουόλιο (μεθυλοβενζόλιο) και τα ξυλόλια (διμεθυλοβενζόλια).

8.3.1 Το αιθυλένιο.

Το **αιθυλένιο** είναι η κυριότερη πρώτη ύλη της πετροχημικής βιομηχανίας. Παρασκευάζεται με πυρόλυση των διαφόρων ελαφρών και μέσων κλασμάτων του πετρελαίου (αέρια, βενζίνη, νάφθα) σε σωληνωτούς αντιδραστήρες σε θερμοκρασία 450-800°C. Κατά τις πυρολύσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα διάφορες διασπάσεις των κορεσμένων υδρογονάνθρακων, που περιέχονται στα παραπάνω κλάσματα του πετρελαίου. Π.χ. η πυρόλυση του αιθανίου, του πρόπανου και του βουτανίου, δίνει, εκτός από αιθυλένιο, τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες προπυλένιο, βουτυλένιο και βουταδιένιο, καθώς επίσης μεθάνιο και υδρογόνο, με αντιδράσεις όπως οι παρακάτω:



Στις υψηλές θερμοκρασίες της πυρολύσεως, το αιθυλένιο που σχηματίσθηκε μπορεί να αντιδράσει με τα άλλα προϊόντα, με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδό-

σεως της πυρολύσεως. Αυτό αποφεύγεται με την εμφύσηση στον αντιδραστήρα μεγάλης ποσότητας υδρατμού, που προκαλεί την αραίωση του μίγματος, και με την ταχεία δίοδο των αντιδρώντων σωμάτων από τον αντιδραστήρα, ώστε να μη μείνουν στις υψηλές θερμοκρασίες για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από 1 sec περίπου. Επακολουθεί απότομη ψύξη στους 40°C και διαχωρισμός των διαφόρων προϊόντων της πυρολύσεως με διαδοχικές αποστάξεις υπό ψύξη και πίεση και με εκχυλίσεις.

8.3.2 Το προπυλένιο, τα βουτυλένια, το βουταδιένιο.

Το **προπυλένιο**, καθώς και τα ισομερή **βουτυλένια** και το **βουταδιένιο**, παράγονται συγχρόνως με το αιθυλένιο κατά τις παραπάνω πυρολύσεις. Με κατάλληλη ρύθμιση των συνθηκών της πυρολύσεως, και κυρίως της θερμοκρασίας, προκαλείται αύξηση της αποδόσεως στο ένα ή το άλλο προϊόν, σε βάρος των υπολοίπων. Συνήθως, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την παραγωγή αιθυλενίου. Στον πίνακα

8.3.2 βλέπομε τη διαφορετική σύσταση των προϊόντων πυρολύσεως της νάφθας, ανάλογα με τη θερμοκρασία διεξαγωγής της. Συχνά επίσης η κατεύθυνση της πυρολύσεως επηρεάζεται με τη χρησιμοποίηση καταλυτών. Π.χ. η παρουσία αλουμίνιας ευνοεί την πυρόλυση του βουτανίου προς βουταδιένιο και όχι προς βουτυλένια ή ελαφρότερους υδρογονάνθρακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3.2

**Τα προϊόντα της πυρολύσεως της νάφθας
σε σχετικά χαμηλότερη και υψηλότερη θερμοκρασία**

Προϊόντα	Θερμοκρασία πυρολύσεως	
	700°C	850°C
Αιθυλένιο	19%	32%
Προπυλένιο	15%	13%
Βουτυλένια και βουταδιένιο	11%	8%
Μεθάνιο, αιθάνιο και προπάνιο	13%	19%
Συστατικά της βενζίνης (πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο, οκτάνιο)	36%	20%
Βαρύτεροι υδρογονάνθρακες	4%	6%
Απώλειες	2%	2%

Ο τρόπος διεξαγωγής της καταλυτικής αυτής πυρολύσεως του βουτανίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, γιατί σε σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 8 ως 10 λεπτά) ο καταλύτης καλύπτεται με ένα στρώμα άνθρακα, που σχηματίζεται από την πλήρη διάσπαση μιας μικρής ποσότητας βουτανίου:



με αποτέλεσμα τη διακοπή της καταλυτικής δράσεως. Η δυσκολία αυτή αντιμετωπίζεται με την εγκατάσταση τριών παραλλήλων όμοιων αντιδραστήρων που λειτουργούν εναλλακτικά. Δηλαδή, μόλις αρχίσει η αδρανοποίηση του καταλύτη από την απόθεση του άνθρακα στον πρώτο αντιδραστήρα, το βουτάνιο διαβιβάζεται και πυρολύνεται στον δεύτερο, ενώ στον πρώτο διοχετεύεται θερμός αέρας μέχρι

την πλήρη καύση του άνθρακα και την αναγέννηση του καταλύτη. Στο διάστημα όμως αυτό έχει αδρανοποιηθεί ο καταλύτης του δεύτερου αντιδραστήρα. Διακόπτεται λοιπόν η διαβίβαση του βουτανίου από το δεύτερο αντιδραστήρα και η πυρόλυση γίνεται στον τρίτο αντιδραστήρα, ενώ τώρα ο θερμός αέρας διοχετεύεται για την αναγέννηση του καταλύτη στο δεύτερο αντιδραστήρα. Παράλληλα, στον πρώτο αντιδραστήρα γίνεται εμφύσηση υδρατμού που τον καθαρίζει από τα καυσαέρια της καύσεως του άνθρακα με τον αέρα. Έτσι, μόλις αρχίσει η αδρανοποίηση του καταλύτη στον τρίτο αντιδραστήρα, ο πρώτος έχει γίνει πάλι έτοιμος για να δεχθεί το βουτάνιο και να συνεχίσει τη διεργασία της πυρολύσεως, ενώ συγχρόνως θα καθαρίζεται ο δεύτερος αντιδραστήρας.

Η κατανόηση της διαδοχής των παραπάνω φάσεων της λειτουργίας των αντιδραστήρων πυρολύσεως βουτανίου, ώστε να μη διακόπτεται η παραγωγή βουταδιενίου, είναι εύκολη με τη βοήθεια του σχήματος 8.3α. Ύστερα από τις 4 φάσεις που περιγράψαμε ακολουθεί η πέμπτη φάση με τη διεξαγωγή της πυρολύσεως στο δεύτερο αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, η πυρόλυση διεξάγεται στον τρίτο αντιδραστήρα, όπως ακριβώς και στην τρίτη φάση κλπ.

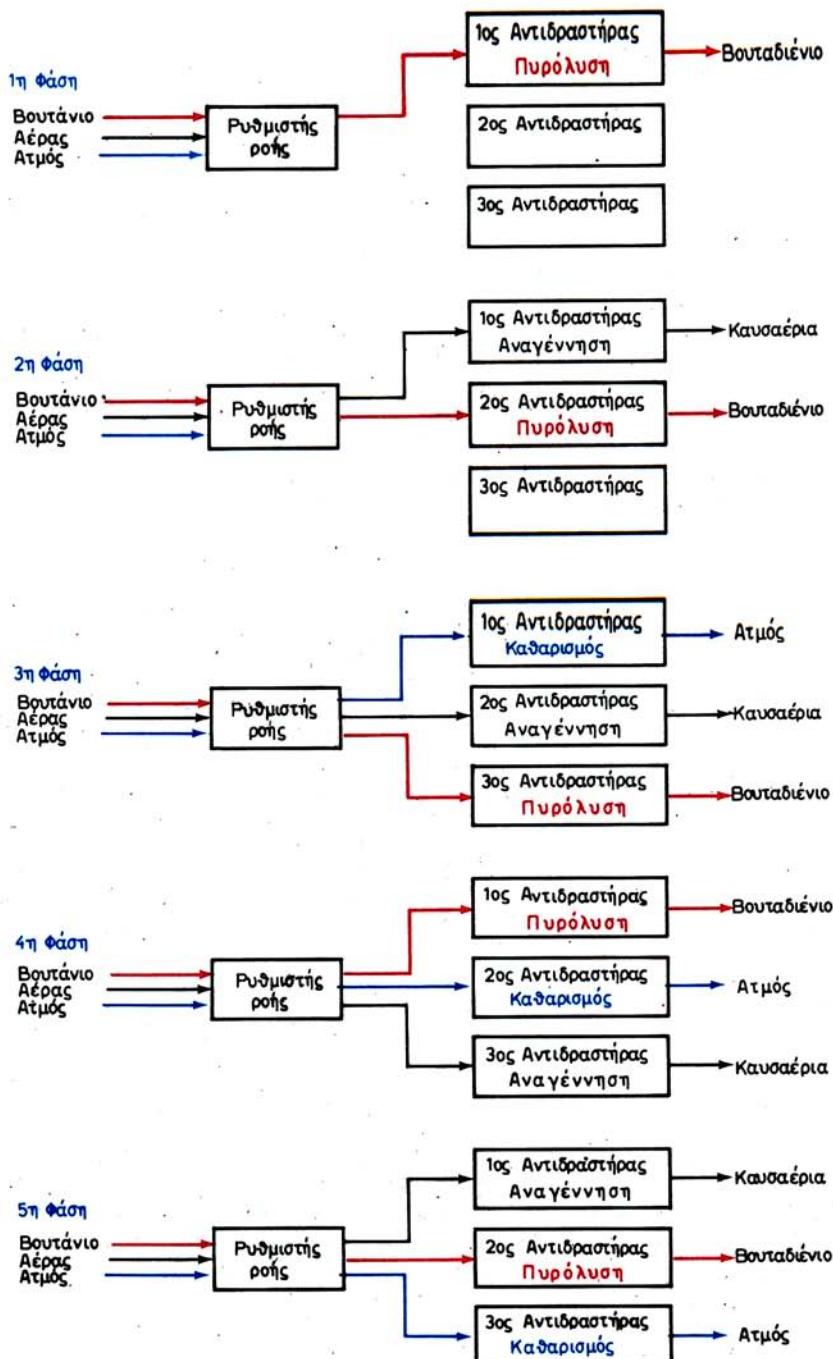
8.3.3 Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Το **βενζόλιο** και οι άλλοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στην πετροχημεία, παρασκευάζονται κυρίως κατά την καταλυτική αναμόρφωση των μέσων κλασμάτων του πετρελαίου (βενζίνη και νάφθα). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αναμόρφωση συνοδεύεται με τη μετατροπή των ακύλων υδρογονανθράκων σε κυκλικούς και αρωματικούς. Άλλη μεγάλη πηγή για την παραγωγή του βενζολίου και των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι η απόσταξη των γαιανθράκων. Όπως είδαμε στο κεφάλαιο της χαλυβουργίας, η πύρωση των λιθανθράκων σε κλειστούς θαλάμους, εκτός από το κώκ και τα καύσιμα αέρια δίνει και ένα υγρό απόσταγμα, τη **λιθανθρακόπτσσα**. Το προϊόν αυτό είναι πλούσιο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες που διαχωρίζονται με διαδοχικές αποστάξεις. Μεγάλη απόδοση έχουν ορισμένες ποιότητες πισσούχων γαιανθράκων, με περιεκτικότητα περίπου 7% πίσσα. Με απόσταξη, η πίσσα χωρίζεται σε άσφαλτο και πισσέλαια, που με νέα απόσταξη δίνουν κλάσματα μεγάλης περιεκτικότητας σε βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο, ναφθαλίνη κλπ. (σχ. 8.3β).

8.3.4 Το μεθάνιο και το ακετυλένιο.

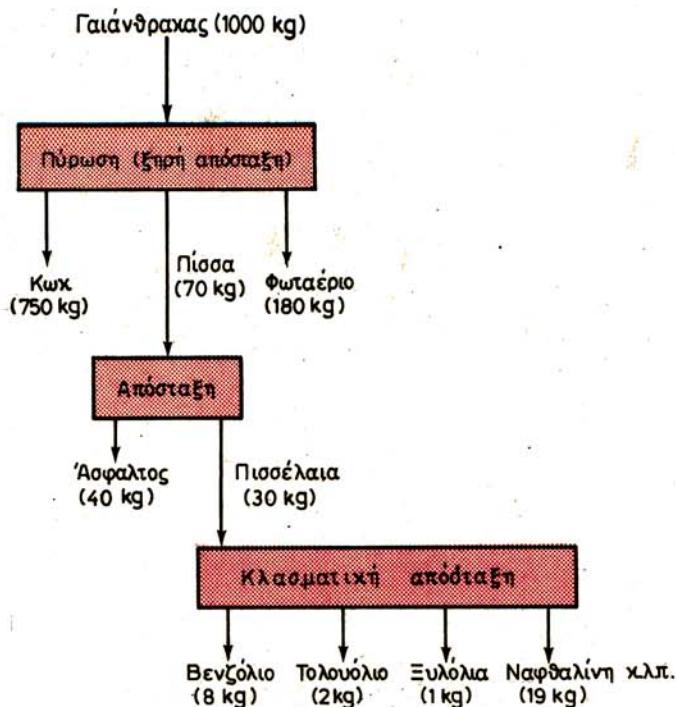
Οι υπόλοιπες δύο σημαντικές πρώτες ύλες παραγωγής πετροχημικών προϊόντων, το μεθάνιο και το ακετυλένιο, παράγονται κυρίως, άμεσα ή έμμεσα, από το φυσικό αέριο, που εξάγεται από τη γη με τρόπο όμοιο με το φυσικό πετρέλαιο. Το **μεθάνιο** περιέχεται στο φυσικό αέριο σε μεγάλη συνήθως αναλογία. Π.χ. το φυσικό αέριο που εξάγεται από το βυθό της Βόρειας Θάλασσας περιέχει 94% CH_4 , από τις γεωτρήσεις της Αλγερίας 84%, του Τέξας και της Πενσυλβανίας 81% και της Μέσης Ανατολής περίπου 76% CH_4 . Ο διαχωρισμός του μεθανίου από τα υπόλοιπα συστατικά του φυσικού αερίου (κυρίως αιθάνιο, προπάνιο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα) γίνεται εύκολα με διάφορες φυσικές μεθόδους, όπως η ψύξη, η συμπίεση και η προσρόφηση.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του **ακετυλενίου** παράγεται με πυρόλυση του μεθανίου:



Σχ. 8.3a.

Πρέγραμμα εναλλακτικής λειτουργίας των τριών αντιδραστήρων πυρολύσεως, σε μια εγκατάσταση συνεχούς παραγωγής βουταδιενίου με καταλυτική πυρόλυση βουτανίου.



Σχ. 8.3β.

Διάγραμμα ροής υλικών κατά την παραγωγή βενζολίου και άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων από πισσούχο γαιάνθρακα.



σε θερμοκρασία 1400-1600°C. Η θέρμανση γίνεται με ηλεκτρικό τόξο ή με καύση ενός μέρους του μεθανίου:



και το προϊόν ψύχεται ταχύτατα στους 200°C, για να μη διασπασθεί το ακετυλένιο που σχηματίσθηκε. Συγκεκριμένα, τα αέρια παραμένουν στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών του σωληνωτού αντιδραστήρα για χρονικό διάστημα μικρότερο από 0,05 sec και στη συνέχεια το προϊόν καταιονίζεται με ψυχρό νερό ή πετρέλαιο. Τα προϊόντα περιέχουν περίπου 8-12% ακετυλένιο.

8.3.5 Τα πετροχημικά προϊόντα.

Από τις πρώτες ύλες της πετροχημείας, που αναφέρθηκαν παραπάνω, παράγεται μια πολύ μεγάλη ποικιλία ενδιαμέσων προϊόντων και τελικών πετροχημικών προϊόντων. Ένα μέρος από τα προϊόντα αυτά αναγράφεται στο πίνακα 8.3.3. Στις επόμενες παραγράφους θα εξετάσουμε τις βιομηχανικές μεθόδους για την παραγωγή των κυριοτέρων πετροχημικών προϊόντων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3.3

Παραδείγματα ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων, που παράγονται από τις 5 κυριότερες πρώτες ύλες της πετροχημείας

1. ΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

- Πολυαιθυλένιο → **Πλαστικά**
- Διχλωραιθάνιο → Βινυλοχλωρίδιο → **Πλαστικά**
- Αιθυλοβενζόλιο → Στυρόλιο → **Πλαστικά, Συνθετικό καουτσούκ**
- Αιθυλενοξίδιο → Αιθυλενογλυκόλη → **Εκρηκτικά, Πολυμερή**
- Αιθανόλη → Οξεικός ανυδρίτης → **Φάρμακα, Ημισυνθετικές ίνες**

2. ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

- Πολυπροπυλένιο → **Πλαστικά**
- Προπυλενογλυκόλη → **Πολυμερή**
- Ισοπρένιο → **Συνθετικό καουτσούκ**
- Γλυκερίνη → **Εκρηκτικά**
- Ισοπροπυλική αλκοόλη → Ακετόνη → **Διαλύτες**
- Δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο → **Απορρυπαντικά**

3. ΒΕΝΖΟΛΙΟ

- Αδιπικό οξύ → Εξαμεθυλενοδιαμίνη → **Πλαστικά**
- Αιθυλοβενζόλιο → Στυρόλιο → **Πλαστικά, Συνθετικό καουτσούκ**
- Φαινόλη → **Συνθετικές ρητίνες**
- Βενζολοσουλφονικό οξύ → **Φάρμακα**
- Ανιλίνη → **Χρώματα**
- Δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο → **Απορρυπαντικά**

4. ΜΕΘΑΝΙΟ

- Μεθανόλη → **Πλαστικά**
- Φωσγένιο → Τολουολοδισοκυανικός εστέρας → **Πολυμερή**
- Αιθάλη → **Χρώματα, Ελαστικά**
- Υδρογόνο → Αμμωνία → **Λιπάσματα, Εκρηκτικά**
- Ακφτυλένιο

5. ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ

- Βινυλακετυλένιο → Χλωροπρένιο → **Συνθετικό καουτσούκ**
- Βινυλοχλωρίδιο → **Πλαστικά**
- Τετραχλωραιθάνιο → Τριχλωραιθυλένιο κλπ. → **Διαλύτες**

8.4 Η παραγωγή των πολυμερών.

Τρεις από τις κυριότερες κατηγορίες πετροχημικών προϊόντων του πίνακα 8.3.1, τα πλαστικά, τα συνθετικά ελαστικά και τα συνθετικά νήματα έχουν το κοινό χαρακτηριστικό ότι αποτελούνται από μεγάλα **πολυμερή** μόρια. Τα μόρια αυτά σχηματίζονται με τη χημική σύνδεση, δηλαδή τον **πολυμερισμό**, πολλών μικροτέρων **μονομερών** μορίων. Εκτός όμως από τα παραπάνω τεχνητά σώματα, πολλές από τις σπερεές φυτικές και ζωικές πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας αποτελούνται επίσης από μεγάλα μόρια, που μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζονται με πολυμερι-

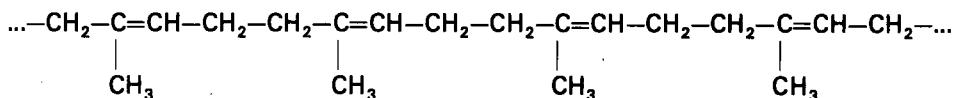
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.1
Τα κυριότερα είδη συνθετικών πετροχημικών ελαστικών υλών

Δομική ομάδα του πολυμερούς μορίου στο συνθετικό ελαστικό	Αντίστοιχα μονομερή μόρια
$\dots -\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{C=CH}}-\text{CH}_2-\dots$ πολυϊσοπρένιο	$\text{CH}_2=\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ισοπρένιο
$\dots -\text{CH}_2-\text{CH=CH}-\text{CH}_2-\dots$ πολυβουταδιένιο	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ βουταδιένιο
$\dots -\text{CH}_2-\text{CCl=CH}-\text{CH}_2-\dots$ νεοπρένιο	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ χλωροπρένιο
$\dots -\text{CH}_2-\text{CH=CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_5}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH=CH}_2}}{\text{CH}}-\dots$ συμπολυμερές στυρολίου-βουταδιενίου	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ στυρόλιο
$\dots -\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\dots$ πολυουρεθάνη	CH_3 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ 2,4-τολουολοδιισοκυανικός εστέρας
	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ αιθυλενογλυκόλη

σμό μικρότερων μορίων. Τέτοια φυσικά πολυμερή υλικά είναι το καουτσούκ, το ξύλο, το δέρμα, το μαλλί κλπ.

8.4.1 Πολυμερή συμπυκνώσεως και πολυμερή προσθήκης.

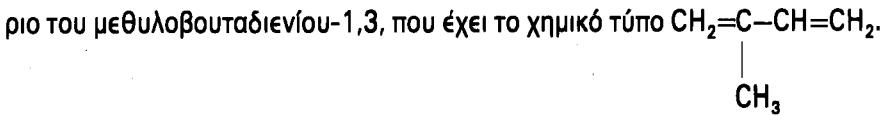
Ας πάρομε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών πολυμερών για να δούμε τους κυριότερους τρόπους σχηματισμού των μορίων τους, που εφαρμόζονται και στη βιομηχανική παρασκευή των συνθετικών πολυμερών. Τα μόρια του **φυσικού καουτσούκ** έχουν τη μορφή μεγάλης αλυσίδας με περισσότερα από χίλια άτομα άνθρακα και χημικό τύπο,



με περιοδική επανάληψη της ομάδας $-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{C=CH}}-\text{CH}_2-$.

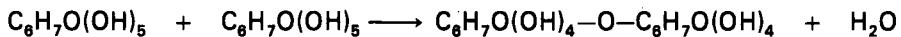


Στη δομική αυτή μονάδα τα άτομα έχουν την ίδια τοποθέτηση όπως στο μό-



Επομένως το μονομερές του καουτσούκ είναι το μεθυλο-βουταδιένιο-1,3, που είναι γνωστότερο με την εμπειρική ονομασία ισοπρένιο. Μπορούμε λοιπόν να πούμε ότι το φυσικό καουτσούκ σχηματίζεται από το ισοπρένιο με αντιδράσεις προσθήκης στους διπλούς δεσμούς, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μετάθεση και μείωση του πλήθους των διπλών δεσμών. Γενικότερα, τα πολυμερή που σχηματίζονται από ακόρεστους υδρογονάθρακες ή παράγωγά τους, με αντιδράσεις στους διπλούς δεσμούς, ονομάζονται **πολυμερή προσθήκης**.

Μια άλλη κατηγορία πολυμερών είναι τα **πολυμερή συμπυκνώσεως**, που σχηματίζονται από τη χημική σύνδεση όμοιων ή διαφορετικών μορίων, με ταυτόχρονη αφαίρεση μορίων νερού ή άλλων μικρών μορίων ή με ανακατάταξη των ατόμων στα μόρια. Παράδειγμα φυσικών πολυμερών συμπυκνώσεως είναι η **κυτταρίνη** και τα άλλα **σάκχαρα** (ή **υδατάνθρακες**). Η κυτταρίνη, συγκεκριμένα, που είναι το κύριο συστατικό του ξύλου και όλων των φυτικών ιστών, έχει εμπειρικό τύπο $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ή, ακριβέστερα, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$, με τρία ελεύθερα υδροξύλια ανά ομάδα και αντιστοιχεί στον πολυμερισμό ν μορίων γλυκόζης με αφαίρεση ν μορίων νερού. Η κατανόηση του μηχανισμού του πολυμερισμού συμπυκνώσεως είναι πιο εύκολη στην απλούστερη περίπτωση της μαλτόζης, που είναι το διμερές της συμπυκνώσεως της γλυκόζης. Το μόριο της γλυκόζης έχει πέντε ελεύθερα υδροξύλια. Ένα υδροξύλιο από ένα μόριο γλυκόζης συνδυάζεται με ένα υδροξύλιο από ένα άλλο μόριο γλυκόζης και με την απόσπαση ενός μορίου νερού σχηματίζεται η μαλτόζη



στην οποία τα δύο μόρια γλυκόζης ενώνονται μέσω ενός ατόμου οξυγόνου. Για το σχηματισμό της κυτταρίνης απαιτείται η πολυσυμπύκνωση, με ανάλογο τρόπο, χιλίων περίπου μορίων γλυκόζης σε μορφή αλυσίδας



που αποδίδεται από τον τύπο $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$.

8.4.2 Φυσικά πολυμερή, συνθετικά πολυμερή, τεχνητές ύλες.

Τα φυσικά πολυμερή σχηματίζονται φυσιολογικά στους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς ή παράγονται από αυτούς τεχνητά με ανθρώπινη επέμβαση. Π.χ. ο χυμός του καουτσουκόδενδρου και το ρετσίνι (ρρητίνη) του πεύκου συλλέγονται με τον τραυματισμό του φλοιού των δέντρων. Αντίθετα, τα **συνθετικά πολυμερή** (ή **συνθετικές ρητίνες**) είναι βιομηχανικά πετροχημικά προϊόντα.

Ανάλογα με το είδος, το μέγεθος και τον τρόπο συνδέσεως των πολυμερών μορίων, οι **τεχνητές ύλες** που σχηματίζονται αποκτούν πολύ διαφορετικές ιδιότητες. Μπορουν π.χ. να είναι σκληρές, όπως το γυαλί, μαλακές όπως το δέρμα ή ανθεκτικές όπως τα μέταλλα κλπ. Έτσι οι ύλες αυτές αντικαθιστούν συχνά με επιτυχία πολλές φυσικές οργανικές πρώτες ύλες ή ανόργανα βιομηχανικά προϊόντα όπως το καουτσούκ, το ξύλο, το βαμβάκι, το μαλλί, το μετάξι, το δέρμα, το γυαλί, το γύψο, τα μέταλλα κλπ. Σε πολλές περιπτώσεις τα τεχνητά σώματα, που κατασκευά-

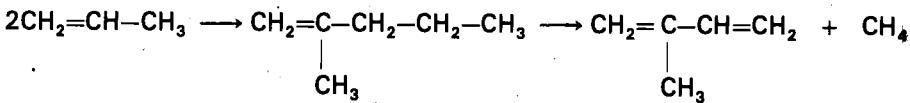
ζονται από πετροχημικές πρώτες ύλες, αποτελούν τέλειες απομιμήσεις των αντιστοίχων φυσικών προϊόντων, ενώ άλλοτε μπορούν να έχουν ανώτερες ιδιότητες ή και εντελώς διαφορετικές.

Από τεχνική άποψη, τα συνθετικά πολυμερή μειονεκτούν συνήθως σε δύο ίδιότητες. Έχουν χαμηλό σημείο τήξεως ή μαλακύνσεως (συχνά κάτω από 100°C) και είναι εύφλεκτα. Τα κύρια πλεονεκτήματα, αντίθετα, είναι η αντοχή στη διάβρωση, η μονωτική τους ικανότητα για τη θερμότητα και τον ηλεκτρισμό, η ευκολία της διαμορφώσεως σε διάφορα σχήματα και το φθηνό συνήθως κόστος παραγωγής.

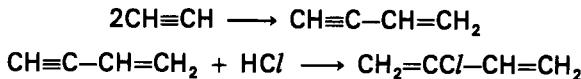
Δύο σημαντικές ιδιότητες που βρίσκομε συχνά στις τεχνητές ύλες και που οφείλονται στο μεγάλο μέγεθος των πολυμερών μορίων, είναι η **ελαστικότητα** και η **πλαστικότητα**. Η διαφορά των δύο ιδιοτήτων είναι στη συμπεριφορά των σωμάτων ύστερα από την εφαρμογή μιας δυνάμεως που παραμέρφωσε το σχήμα και τον όγκο τους. Όταν απομακρυνθεί η δύναμη, τα **ελαστικά** σώματα επανέρχονται στον αρχικό τους σχήμα και όγκο, ενώ στα **πλαστικά** σώματα η παραμέρφωση είναι μόνιμη και τα σώματα διατηρούν τη νέα τους μορφή.

8.4.3 Τα τεχνητά ελαστικά υλικά.

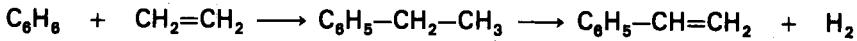
Το κυριότερο τεχνητό ελαστικό υλικό είναι το **συνθετικό καουτσούκ**, που έχει αντικαταστήσει το φυσικό καουτσούκ σε ποσοστό 70% περίπου της συνολικής καταναλώσεως. Στον πίνακα 8.4.1 αναγράφονται τα πολυμερή μόρια των κυριοτέρων ειδών τεχνητού ελαστικού πετροχημικής προελεύσεως. Τα πολυμερή αυτά προέρχονται από μονομερή μόρια, που είναι τα ίδια πετροχημικές πρώτες ύλες ή παρασκευάζονται από αυτές με εφαρμογή των διαφόρων βιομηχανικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, το ισοπρένιο παρασκευάζεται από το προπυλένιο. Ο διμερισμός του προπυλενίου δίνει 2-μεθυλοπεντένιο-1, που πυρολύεται προς ισοπρένιο και μεθάνιο:



Το χλωροπρένιο παρασκευάζεται από το ακετυλένιο, που μετατρέπεται με διμερισμό σε μονοβινυλοακετυλένιο. Αντιδρώντας στη συνέχεια το μονοβινυλοακετυλένιο με υδροχλώριο δίνει χλωροπρένιο:



Το στυρόλιο παρασκευάζεται με αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου που σχηματίζεται με την αντίδραση βενζολίου και αιθυλενίου:



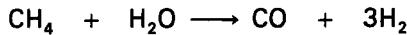
Η αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου είναι μια έντονα ενδόθερμη αντίδραση που συνοδεύεται με αύξηση του όγκου λόγω του σχηματισμού αερίων προϊόντων. Γιαυτό η διεξαγωγή της ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρηλές πίεσεις.

Ο 2,4-τολουολοδισοκυανικός εστέρας παρασκευάζεται με αντίδραση του φωσγενίου (COCl_2) και της 2,4-τολουολοδιαμίνης. Από τα δύο αυτά ενδιάμεσα

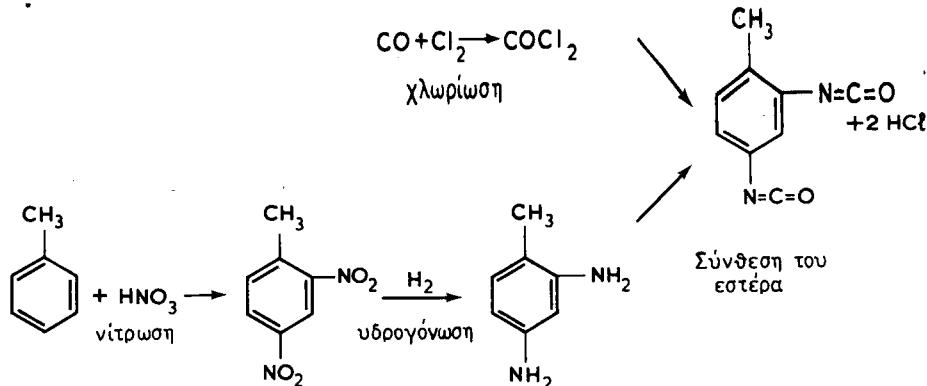
προϊόντα, το πρωτό, δηλαδή το φωσγένιο, παράγεται συνήθως από το μεθάνιο ή άλλους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου με καταλυτική μερική καύση,



ή με αντίδραση με υδρατμό,



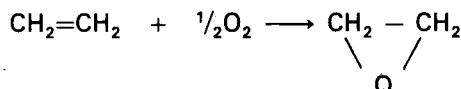
που δίνουν υδραέριο, από το οποίο αποχωρίζεται το μονοξείδιο του άνθρακα και χλωριώνεται. Η 2,4-τολουολοδιαμίνη παρασκευάζεται από το τολουόλιο, που, όπως είδαμε, παράγεται μαζί με άλλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, έξιλόλια κλπ.) κατά την καταλυτική αναμόρφωση των κλασμάτων του πετρελαίου ή την απόσταξη της πίσσας των γαιανθράκων. Η νίτρωση του τολουολίου με μίγμα πυκνού νιτρικού και θειικού οξέος δίνει 2,4-δινιτροτολουόλιο, που μετατρέπεται στην αντίστοιχη διαμίνη με καταλυτική υδρογόνωση. Στό σχήμα 8.4α φαίνεται το σύνολο των χημικών μεταβολών στις διαδοχικές διεργασίες για την παραγωγή του 2,4-τολουολοδισοκυανικού εστέρα.



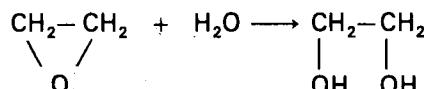
Σχ. 8.4α.

Οι διαδοχικές χημικές μεταβολές των πετροχημικών πρώτων υλών για την σύνθεση του 2,4-τολουολοδισο-κυανικού εστέρα, ενδιάμεσου προϊόντος για την παραγωγή της πολυουρεθάνης.

Η αιθυλενογλυκόλη, τέλος, παρασκευάζεται από το αιθυλένιο. Η καταλυτική οξείδωση του αιθυλενίου δίνει αιθυλενοξείδιο,

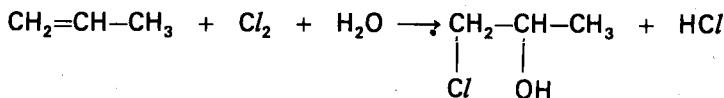


που ενυδατώνεται με ένα μόριο νερού και μετατρέπεται σε αιθυλενογλυκόλη:

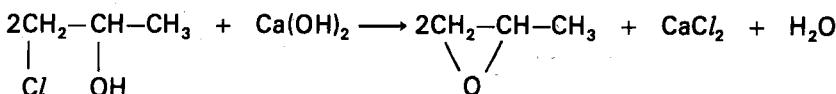


Συχνότερα, για την παραγωγή της πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται ανώτερες

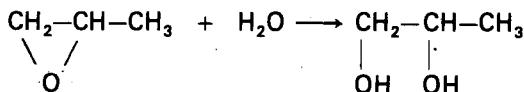
δισθενείς αλκοόλες, όπως η προπυλενογλυκόλη. Πρώτη ύλη για την παρασκευή της προπυλενογλυκόλης είναι το προπυλένιο, με ενδιάμεσα προϊόντα την προπυλενοχλωρυδρίνη και το προπυλενοξείδιο. Το προπυλένιο αντιδρά εύκολα με χλώριο και νερό σε θερμοκρασία 50°C και δίνει προπυλενοχλωρυδρίνη,



που θερμαίνεται με υδροξείδιο του ασβεστίου και μετατρέπεται σε προπυλενοξείδιο,



και με ενυδάτωση με ένα μόριο νερού, όπως και στην περίπτωση της αιθυλενογλυκόλης, δίνει την προπυλενογλυκόλη:

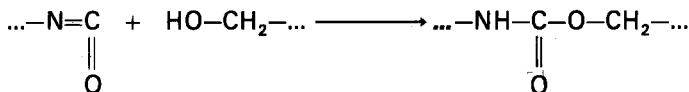


8.4.4 Το συνθετικό καουτσούκ.

Τα διάφορα είδη του συνθετικού καουτσούκ αποτελούνται κυρίως από τα τέσσερα πρώτα από τα πολυμερή μόρια του πίνακα 8.4.1. Όπως βλέπομε, τα πολυμερή αυτά έχουν πλήρη, μεγάλη, μικρή ή καμία ομοιότητα με το μόριο του φυσικού καουτσούκ. Το πολυϊσοπρένιο είναι πλήρης απομίμηση του φυσικού καουτσούκ και έχει τις ίδιες ιδιότητες με αυτό. Το πολυβουταδιένιο έχει απλούστερη μοριακή δομή. Χρησιμοποιείται συνήθως για την παρασκευή μιγμάτων με φυσικό ή συνθετικό καουτσούκ γιατί αυξάνει την αντοχή τους στη θερμότητα. Μεγαλύτερη αντοχή στη θερμότητα και στην οξειδωση έχει το νεοπρένιο (πολυχλωροπρένιο) που είναι άφλεκτο υλικό. Το συμπολυμερές στυρολίου-βουταδιενίου, γνωστότερο με τα αρχικά SBR (Styrene Butadiene Rubber), είναι το φθηνότερο από τα συνθετικά καουτσούκ και αποτελεί τη συνηθισμένη πρώτη ύλη για την κατασκευή των ελαστικών τροχών των αυτοκινήτων.

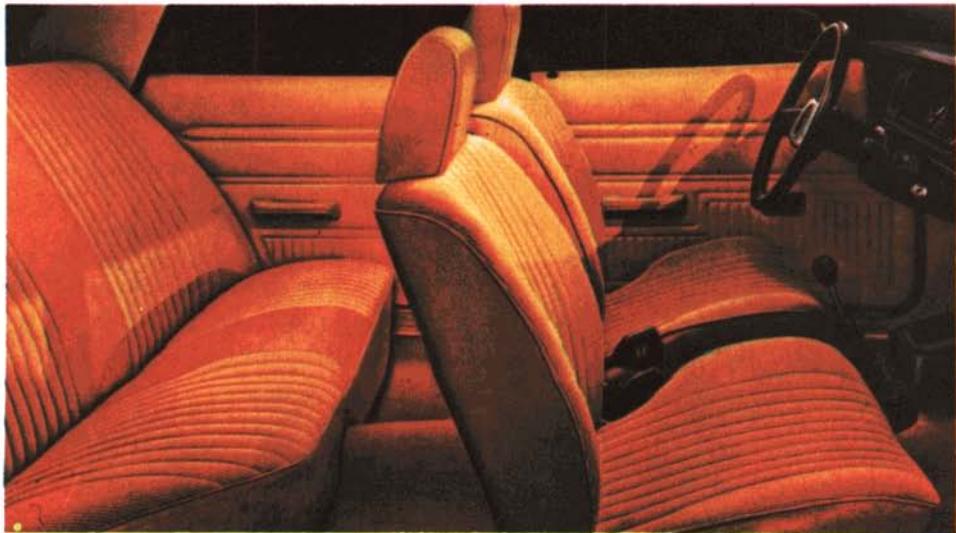
8.4.5 Η πολυουρεθάνη.

Τα μόρια των παραπάνω συνθετικών καουτσούκ είναι πολυμερή ή συμπολυμερή προσθήκης. Η πολυουρεθάνη, αντίθετα, είναι συμπολυμερές συμπυκνώσεως με ανακατάταξη απόμων υδρογόνου:



και ο σκελετός της αλυσίδας του πολυμερούς μορίου αποτελείται όχι μόνο από ά-

τομα άνθρακα, όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, αλλά και από άτομα αζώτου και οξυγόνου. Η ονομασία του πολυμερούς οφείλεται στην επανάληψη της ομάδας της ουρεθάνης (—NHCOO—). Ανάλογα με τις πρώτες ύλες της παρασκευής της, και κυρίως την πολυσθενή αλκοόλη, οι πολυουρεθάνες σχηματίζουν αφρώδη ελαστικά σώματα, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στρωμάτων, καθισμάτων και μονώσεων ή συμπαγή στερεά σώματα (σχ. 8.4β). Από συμπαγή πολυουρεθάνη κατασκευάζονται έπιπλα, τηλεοράσεις, σόλες παπούτσιών κλπ.



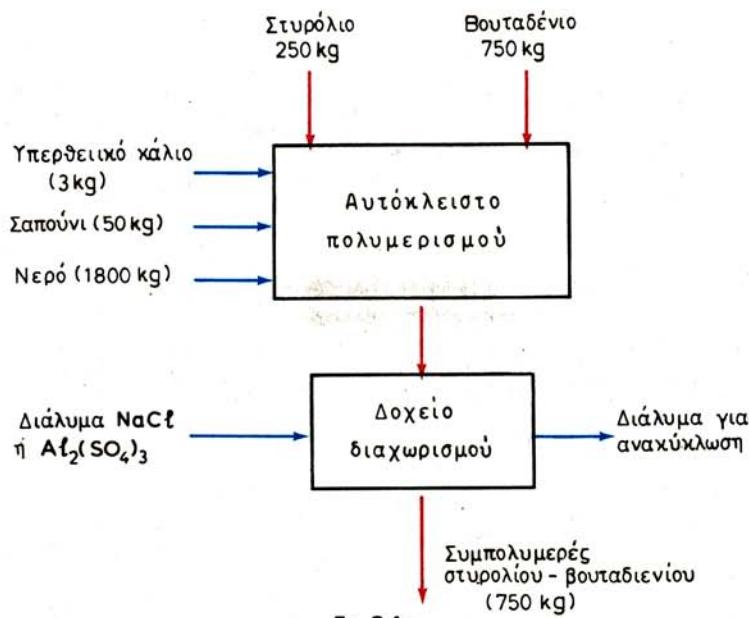
Σχ. 8.4β.

Το μαλακό υπόστρωμα των καθισμάτων στα αυτοκίνητα κατασκευάζεται συνήθως από πολυουρεθάνη που περιέχει πολλούς πόρους, σαν να είναι στερεός αφρός.

8.4.6 Η διεξαγωγή του πολυμερισμού.

Υστερά από την παρασκευή των μονομερών μορίων, το επόμενο στάδιο για την παραγωγή του συνθετικού καουτσούκ είναι ο πολυμερισμός των μονομερών. Συνήθως ο πολυμερισμός διεξάγεται με τα μονομερή είτε σε κατάσταση διαλύματος σε υδρογονάνθρακες είτε σε κατάσταση γαλακτώματος σε νερό, με τη βοήθεια καταλυτών. Η διεργασία είναι εξώθερμη, γιαυτό γίνεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και υπό ψύξη.

Ο συμπολυμερισμός του στυρολίου και του βουταδιενίου π.χ. διεξάγεται συνήθως σε γαλάκτωμα με νερό, μέσα σε υδρόψυκτο αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα, σε θερμοκρασία 50°C και πίεση 3-5 at, με καταλύτη υπερθειικό κάλιο και με προσθήκη μικρής ποσότητας σαπουνιού για την υποβοήθηση του σχηματισμού του γαλακτώματος (σχ. 8.4γ). Η διεργασία διαρκεί περίπου 12 ώρες και η απόδοσή της είναι 75%. Όταν τα συμπολυμερή μόρια αποκτήσουν το επιθυμητό μοριακό βάρος, διακόπτεται η συνέχιση του πολυμερισμού και σταθεροποιείται το μέγεθός τους με τη προσθήκη ουσιών που καταστρέφουν τον καταλύτη, όπως η υδροκινόνη. Στη συνέχεια το μίγμα μεταφέρεται σε άλλο δοχείο και γίνεται ανάμιξη με διάλυμα χλωριούχου νατρίου ή θειικού αργιλίου για τη θρόμβωση και παραλαβή του

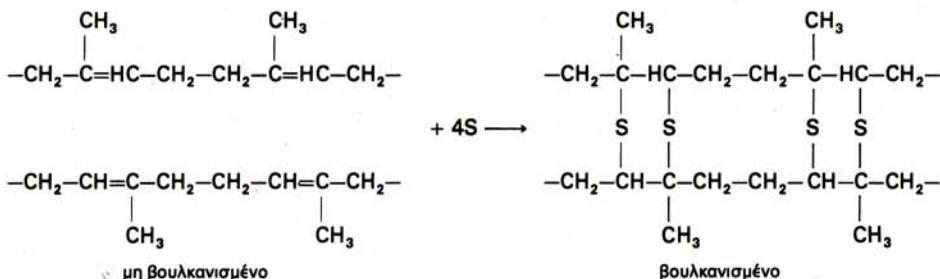


Διάγραμμα ροής υλικών για την παραγωγή συμπολυμερούς στυρολίου-βουταδιενίου.

συμπολυμερούς σε στερεή μορφή, ενώ οι ποσότητες των μονομερών που δεν αντέδρασαν, διαχωρίζονται με συμπίεση και απόσταξη για να ανακυκλωθούν στο αυτόκλειστο του συμπολυμερισμού.

Για την απόκτηση συνεκτικότητας και ελαστικότητας, πρέπει να δημιουργηθούν στο συνθετικό καουτσούκ, όπως άλλωστε και στο φυσικό καουτσούκ, δεσμοί διασυνδέσεως μεταξύ των πολυμερών μορίων, ώστε να μη διαρρέει η μάζα του υλικού. Αυτό εξασφαλίζεται με την παρεμβολή ατόμων θείου, που το καθένα τους ενύνεται με δύο γειτονικά πολυμερή μόρια, αντιδρώντας με τους διπλούς δεσμούς τους, και τα συγκρατεί μεταξύ τους. Η αντίστοιχη κατεργασία ονομάζεται **βουλκανισμός** ή **θείωση** του καουτσούκ και διεξάγεται σε θερμοκρασία 140-160°C με προσθήκη θείου σε αναλογία 3-5%.

Στην περίπτωση του βουλκανισμού π.χ. του πολυϊσοπρενίου, η διασύνδεση των πολυμερών μορίων και η ενσωμάτωση ατόμων θείου στο βουλκανισμένο προϊόν, δίνεται από την εξίσωση:



Όπως ασφαλώς θα παρατηρήσατε, η γραφή των πολυμερών μορίων του πολυισοπρενίου στην παραπάνω εξίσωση είναι κάπως τροποποιημένη, σε σχέση με εκείνη που γνωρίσαμε στις προηγούμενες παραγράφους. Αυτό έγινε βέβαια για τη διευκόλυνση της παρουσιάσεως των δεσμών διασυνδέσεως.

8.4.7 Τα ελαστικά των αυτοκινήτων.

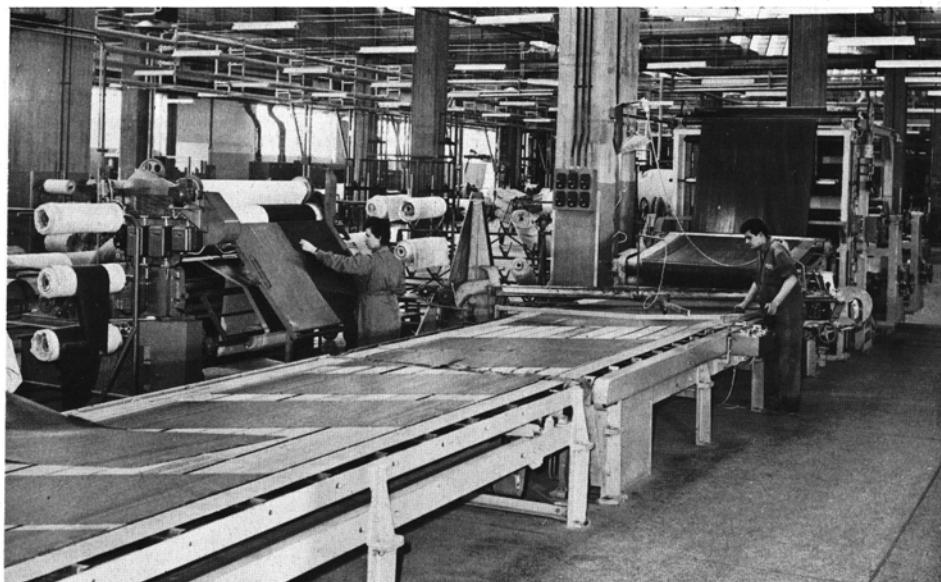
Οι μεγαλύτερες ποσότητες των διαφόρων ειδών του συνθετικού καουτσούκ χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ελαστικών για τους τροχούς των αυτοκινήτων (επίσωτρα), σε μίγμα με ίση σχεδόν ποσότητα φυσικού καουτσούκ. Σε μεγάλα ζυμωτήρια με κυλίνδρους (μπένιμπουρυ) γίνεται ανάμιξη του φυσικού καουτσούκ, του συμπολυμερούς στυρολίου-βουταδιενίου και μικροτέρων ποσοτήτων άλλων ειδών συνθετικού καουτσούκ, μαζί με θείο ή θειούχες οργανικές ενώσεις για το βουλκανισμό, επί 10 λεπτά περίπου. Στο μίγμα γίνεται επίσης προσθήκη διαφόρων επιταχυντών του βουλκανισμού, αντιοξειδωτικών ουσιών για την προστασία του καουτσούκ από την επίδραση του οξυγόνου, καθώς και σημαντικής ποσότητας αιθάλης για την ενίσχυση της αντοχής του ελαστικού στην τριβή. Στη συνέχεια, το ομοιογενοποιημένο μίγμα περνά από κυλίνδρους που το μετατρέπουν σε φύλλα.

Τα ελαστικά, για να αντέχουν στην εσωτερική πίεση του αέρα και στην τριβή του τροχού με το έδαφος, είναι ενισχυμένα με στρώσεις από χαλύβδινα σύρματα ή από υφάσματα με ίνες εμποτισμένες με καουτσούκ. Οι στρώσεις αυτές ονομάζονται «λινά», αν και οι ίνες τους δεν αποτελούνται ποτέ από φυσικές ίνες λιναριού αλλά από τεχνητές ανθεκτικές ίνες νάυλον ή ρεγιόν ή από μεταλλικά σύρματα. Ειδικότερα, τα χαλύβδινα σύρματα είναι επιχαλκωμένα στην επιφάνεια για την καλύτερη πρόσφυση του καουτσούκ και για να μη σκουριάσει ο χάλυβας με την επίδραση της υγρασίας και του οξυγόνου του αέρα.

Τα σύρματα ή το ύφασμα, σε μορφή ταινίας μεγάλου μήκους, διαβρέχονται με τήγμα θερμού καουτσούκ, εμποτίζονται (γομάρονται) και στη συνέχεια κόβονται από την ταινία τα λινά σε καθορισμένες διαστάσεις (σχ. 8.4δ). Τα ελαστικά κατασκευάζονται συνήθως με 2 ως 4 στρώσεις λινών. Ανάλογα με τον τρόπο τοποθέτησεως των διαδοχικών στρώσεων, τα ελαστικά ονομάζονται «διασταυρούμενα» ή «κακτινωτά» (ράντιαλ).

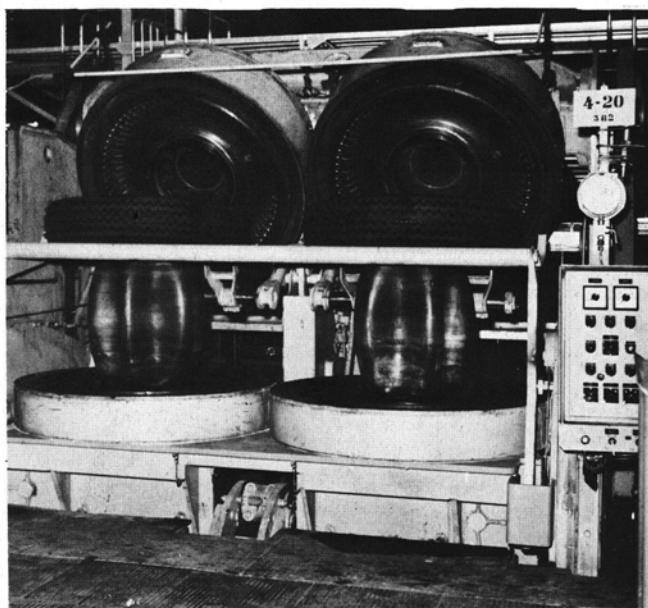
Ειδικευμένοι εργάτες συναρμολογούν τις στρώσεις των λινών σε κυλινδρικό σχήμα βαρελιού και προσθέτουν στην επιφάνειά του τα φύλλα του ομοιογενοποιημένου μίγματος του καουτσούκ, που θα σχηματίσουν τελικά, στην επόμενη φάση, το ανάγλυφο πέλμα (τακούνι) του ελαστικού. Στην τελική αυτή φάση της κατασκευής του ελαστικού γίνεται ταυτόχρονα η διαμόρφωση και ο βουλκανισμός του. Το κυλινδρικό κατασκεύασμα από τα συναρμολογημένα λινά και τα φύλλα του καουτσούκ τοποθετείται σε θερμαινόμενα καλούπια, που ονομάζονται κλίβανοι βουλκανισμού (σχ. 8.4ε). Στο εσωτερικό του κλίβανου υπάρχει ένας κατακόρυφος ελαστικός κυλινδρικός ατμοθάλαμος, στον οποίο διαβιβάζεται θερμός ατμός με πίεση περίπου 10 at. Η πίεση του ατμού προκαλεί τη διαστολή του ατμοθαλάμου, με αποτέλεσμα να συμπιέζονται τα φύλλα του καουτσούκ πάνω στην εσωτερική επιφάνεια του καλουπιού και να αποκτούν έτσι την ανάγλυφη μορφή του πέλματος.

Η θερμοκρασία του κλίβανου είναι περίπου 150°C και η διάρκεια της κατεργασίας είναι ανάλογη με το μέγεθος των ελαστικών. Για τα ελαστικά των κοινών επιβατηγών αυτοκινήτων αρκεί χρονικό διάστημα 20 λεπτών, ενώ π.χ. η διεξαγωγή του βουλκανισμού στη μεγάλη μάζα των ελαστικών των γεωργικών ελκυστήρων (τρακτέρ), ήταν χρόνος περίπου 1-2 ώρες περίπου (σχ. 8.4στ). Υστερά από τη συμπλήρωση του βουλκανισμού, διακόπτεται η διαβιβάση του ατμού στον κλίβανο, χωρίζεται το καλούπι σε δύο τμήματα και αποσύρεται το έτοιμο ελαστικό, που υποβάλλεται σε ποιοτικό έλεγχο και στέλνεται στην αγορά.



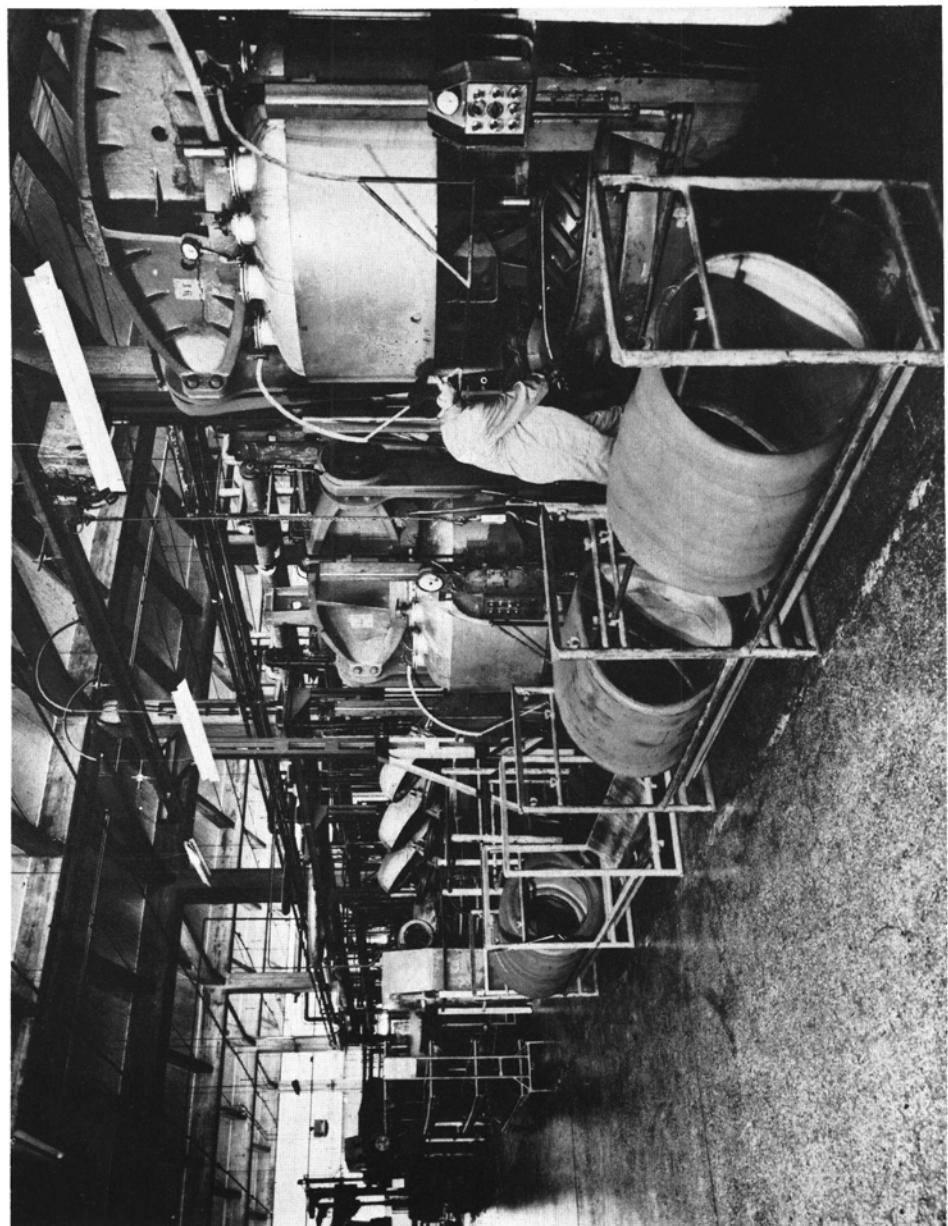
Σχ. 8.4δ.

Το τμήμα κοπής των «λινών» σε ελληνικό εργοστάσιο παραγωγής ελαστικών αυτοκινήτων.
Η γομμαρισμένη ταινία που διακρίνεται στο βάθος έχει μήκος 250 m περίπου και πλάτος 145 cm.



Σχ. 8.4ε.

Δύο ανοικτοί κλίβανοι βουλκανισμού για την παραγωγή ελαστικών αυτοκινήτων.
Διακρίνονται τα πάνω μέρη των καλουπιών, τα δύο έτοιμα βουλκανισμένα ελαστικά και, χαμηλότερα,
οι εσωτερικοί κυλινδρικοί ατμοθάλαμοι που προκαλούν τη συμπίεση του καουτσούκ στην επιφάνεια
των καλουπιών.



Σχ. 8.4στ.

Βουλκανισμός μεγάλων ελαστικών, διαμέτρου 180 cm, για τροχούς γεωργικών ελκυστήρων σε εργοστάσιο κοντά στην Πάτρα. Εμπρός βλέπομε τα συναρμολογημένα λινά με τα φύλλα του καουτσούκ, σε σχήμα βαρελίου, πριν από το βουλκανισμό.

8.4.8 Θερμοπλαστικά και θερμοστατικά.

Εκτός από τις τεχνητές ελαστικές ύλες, που εξετάσθηκαν παραπάνω, η άλλη μεγάλη κατηγορία των τεχνητών υλών από πολυμερή μόρια πετροχημικής προελεύσεως είναι τα **πλαστικά**.

Η χαρακτηριστική ιδιότητα των πλαστικών πολυμερών είναι η δυνατότητα διαμορφώσεώς τους στο σχήμα διαφόρων ανθεκτικών αντικειμένων, με την εφαρμογή θερμάνσεως και συμπιέσεως. Ανάλογα με τη θερμική τους συμπεριφορά και τη διατήρηση ή την απώλεια της πλαστικότητά τους, τα πολυμερή πλαστικά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: στα θερμοπλαστικά και στα θερμοστατικά (ή θερμοσκληρανόμενα) υλικά.

Οι **θερμοπλαστικές** ύλες, που σχηματίζονται συνήθως με πολυμερισμό προσθήκης, μαλακώνουν, γίνονται εύπλαστες και τήκονται κάθε φορά που θερμαίνονται και ύστερα, με τη ψύξη, σκληραίνουν. Δηλαδή, η θερμική κατεργασία δεν καταστρέφει τον πλαστικό τους χαρακτήρα. Αντίθετα, οι **θερμοστατικές** (ή θερμοσκληρανόμενες) ύλες, που σχηματίζονται, συνήθως, με πολυμερισμό συμπυκνώσεως, χάνουν οριστικά την πλαστικότητά τους και αποκτούν μόνιμη μορφή με την ψύξη ύστερα από θέρμανση σε ορισμένη θερμοκρασία. Δεν είναι δηλαδή δυνατή μια νέα μορφοποίησή τους με επανάληψη της θερμάνσεως.

Η απώλεια της πλαστικότητας των θερμοστατικών υλών οφείλεται στη δημιουργία, με τη θέρμανση, χημικών δεσμών που διασυνδέουν τα πολυμερή μόρια, όπως στην περίπτωση του βουλκανισμού του καουτσούκ. Λόγω των δεσμών αυτών, ένα αντικείμενο από θερμοστατικό πλαστικό (μια τσατσάρα, ένα κομμάτι ύφασματος κλπ) μπορεί να θεωρηθεί ότι ολόκληρο αποτελείται από ένα μόνο ενιαίο μόριο. Ωστε η θέρμανση των θερμοστατικών πολυμερών είναι μια χημική διεργασία, ενώ στα θερμοπλαστικά, που δεν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί με τη θέρμανση, η διεργασία είναι φυσική.

Στον πίνακα 8.4.2 αναγράφονται έξι από τα κυριότερα πετροχημικά πλαστικά υλικά. Τα τέσσερα πρώτα είναι θερμοπλαστικά και τα δύο τελευταία θερμοστατικά, στα οποία οι δεσμοί διασυνδέσεως γίνονται με αντιδράσεις στους διπλούς δεσμούς των πολυμερών μορίων.

8.4.9 Οι πρώτες ύλες των πλαστικών.

Όπως και στην περίπτωση των τεχνητών ελαστικών υλών, η παραγωγή των αντικειμένων από πλαστικές ύλες ακολουθεί τρία κύρια διαδοχικά στάδια. Την παρασκευή των μονομερών υλικών, τον πολυμερισμό τους και τη μορφοποίηση των πολυμερών. Συχνά, τα δύο πρώτα ή τα δύο τελευταία στάδια συγχωνεύονται σε μία κοινή διεργασία.

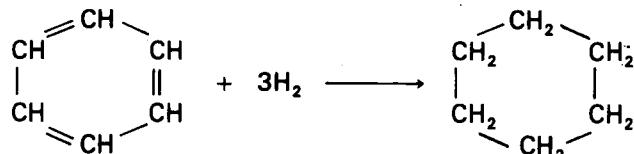
Από τα μονομερή του πίνακα 8.4.2, το αιθυλένιο και το πρόπυλένιο είναι τα ίδια, όπως γνωρίζομε, πετροχημικές πρώτες ύλες. Η παρασκευή του βινυλοχλωρίδιου με διάφορες μεθόδους από αιθυλένιο, ακετυλένιο, χλώριο, υδροχλώριο και οξυγόνο έχει περιγραφεί στην παράγραφο 1.5.2. Επίσης αναφέρθηκε παραπάνω η παρασκευή του στυρολίου από βενζόλιο και αιθυλένιο και της αιθυλενογλυκόλης από αιθυλένιο.

Η εξαμεθυλενοδιαμίνη και το αδιπικό οξύ είναι προϊόντα του κυκλοεξανίου που

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.2
Παραδείγματα από τα κυριότερα πετροχημικά πλαστικά

Δομική ομάδα του πολυμερούς μορίου	Αντίστοιχα μονομερή μόρια
...—CH ₂ —CH ₂ —... πολυαιθυλένιο	CH ₂ =CH ₂ αιθυλένιο
...—CH ₂ —CH—... CH ₃ πολυαπροπυλένιο	CH ₂ =CH—CH ₃ προπυλένιο
...—CH ₂ —CH—... Cl πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	CH ₂ =CHCl/ βινυλοχλωρίδιο
...—CH ₂ —CH—... C ₆ H ₅ πολυστυρόλιο ή πολυστυρένιο	CH ₂ =CH—  στυρόλιο ή στυρένιο
...—NH—(CH ₂) ₆ —NH—C(=O)—(CH ₂) ₄ —C(=O)—...	NH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —NH ₂ εξαμεθυλενοδιαμίνη
πολυαμίδιο (νάυλον 66)	HO—C(=O)—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —C(=O)OH αδιπικό δέιν
...—O—C(=O)—C ₆ H ₄ —C(=O)—O—CH ₂ —CH ₂ —... πολυεστέρας	HO—C(=O)—  —C(=O)OH τερεφθαλικό οξύ
	CH ₂ OH—CH ₂ OH αιθυλενογλυκόλη

παρασκευάζεται με υδρογόνωση του βενζολίου με καταλύτη νικέλιο:

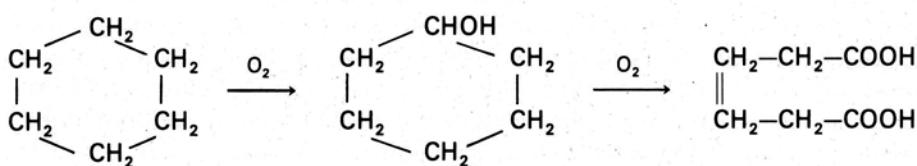


ή αποχωρίζεται με κλασματική απόσταξη από το μίγμα των υδρογονανθράκων της βενζίνης (σχ. 8.4ζ). Αρχικά γίνεται καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε δύο στάδια, με ενδιάμεσο προϊόν την κυκλοεξανόλη, και παρασκευάζεται το αδιπικό οξύ,



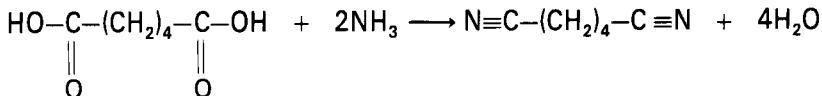
Σχ. 8.4ζ.

Αποστακτικές στήλες για τον πλήρη διαχωρισμό των υδρογονανθράκων από τα διάφορα κλάσματα του φυσικού πετρελαίου.



που είναι συγχρόνως η μία από τις δύο πρώτες ύλες για την παραγωγή του νάυλου και ενδιάμεσο προϊόν για την παρασκευή της άλλης πρώτης ύλης, δηλαδή της εξαμεθυλενοδιαμίνης. Για την παρασκευή της, το αδιπικό οξύ αντιδρά με αμμωνία και

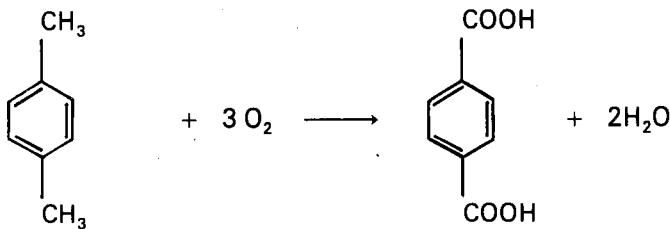
μετατρέπεται σε αδιπονιτρίλιο,



που υδρογονώνεται καταλυτικά σε πολύ υψηλή πίεση (700 at) και δίνει εξαμεθυλενοδιαμίνη:



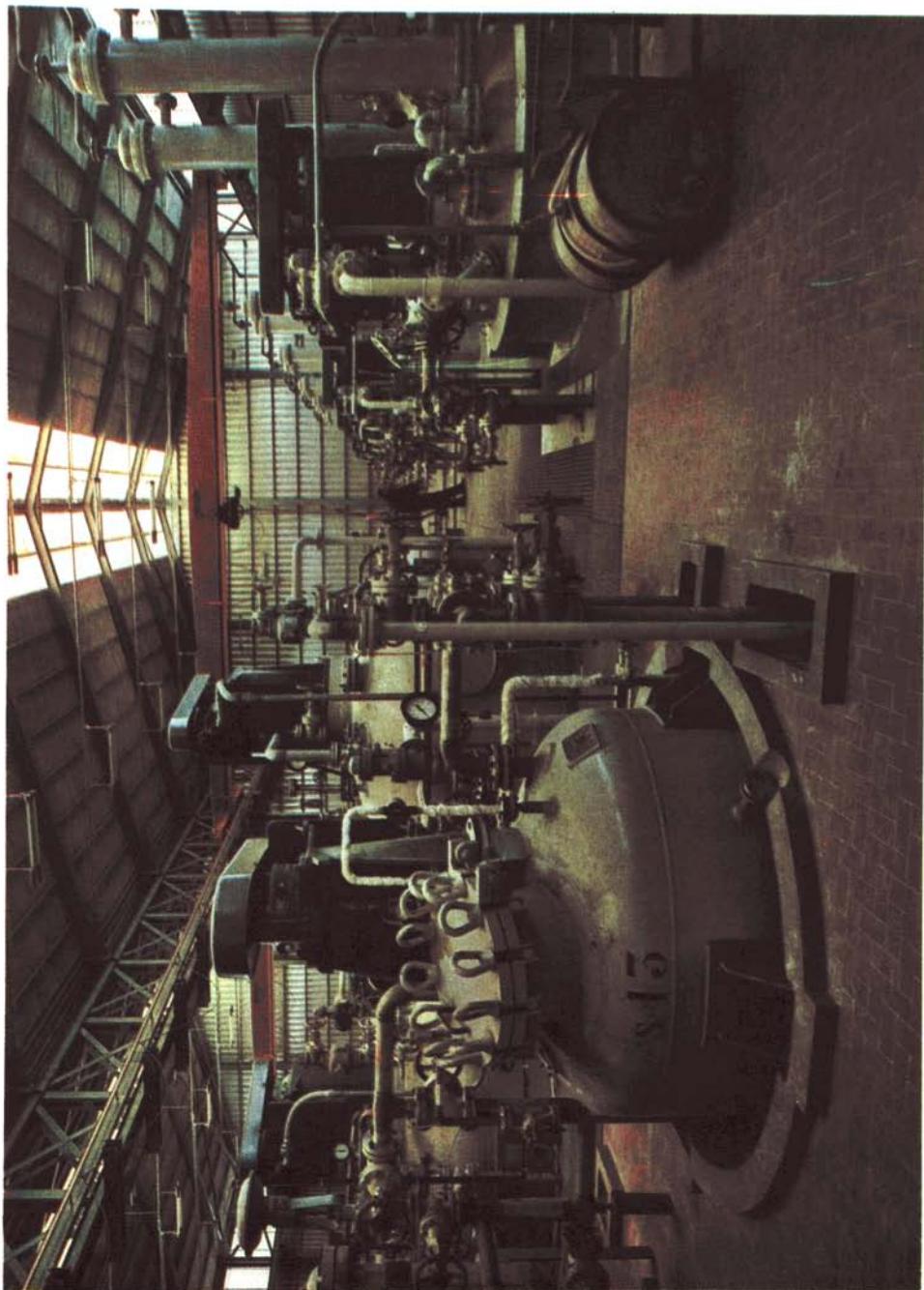
Πρώτη ύλη για την παρασκευή του τερεφθαλικού οξέος είναι το π-ξυλόλιο, που σχηματίζεται, όπως είδαμε, μαζί με το βενζόλιο και το τολουόλιο στην καταλυτική αναμόρφωση των κλασμάτων του πετρελαίου ή αποχωρίζεται από την πίσσα των γαιανθράκων. Η μετατροπή του π-ξυλολίου σε τερεφθαλικό οξύ γίνεται με καταλυτική οξείδωση σε θερμοκρασία 200°C και πίεση 20at:



8.4.10 Πολυαιθυλένιο υψηλής και χαμηλής πυκνότητας.

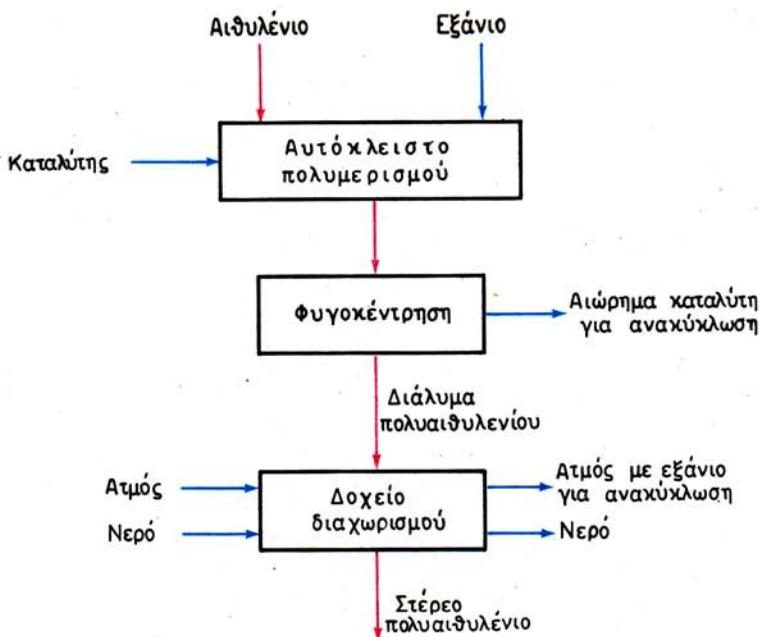
Το δεύτερο στάδιο για την παραγωγή των πλαστικών, δηλαδή ο πολυμερισμός των μονομερών μορίων, διεξάγεται με όμοιες μεθόδους όπως και στην περίπτωση των τεχνητών ελαστικών υλών, σε διάλυμα ή σε γαλάκτωμα, με τη βοήθεια καταλυτών. Το πολυαιθυλένιο, ειδικότερα, παράγεται σε σωληνωτούς αντιδραστήρες σε θερμοκρασία 300°C περίπου και πίεση 1000-3000 at. Το προϊόν έχει χαμηλή σχετικά πυκνότητα ($0,92 \text{ g/cm}^3$) και μέσο μοριακό βάρος που κυμαίνεται από 50 000 μέχρι 300 000, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση διεξαγωγής του πολυμερισμού. Για την πραγματοποίηση της διεργασίας απαιτείται η παρουσία μιας μικρής ποσότητας οξυγόνου, περίπου 0,01%.

Μια άλλη ποιότητα πολυαιθυλενίου με κάπως υψηλότερη σχετικά πυκνότητα ($0,96-0,98 \text{ g/cm}^3$), μεγαλύτερη ανθεκτικότητα, ανώτερη θερμοκρασία μαλακύσσεως και μέσο μοριακό βάρος που φθάνει μέχρι 3 000 000, παράγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, περίπου 150°C, και πολύ χαμηλότερη πίεση (6-30 at), με χρησιμοποίηση διαφόρων καταλυτών, όπως το τριχλωριούχο τιτάνιο, οργανικές ενώσεις του αργιλίου κλπ. Ο πολυμερισμός διεξάγεται σε αυτόκλειστο και ο καταλύτης βρίσκεται σε αιώρημα σε έναν υγρό υδρογονάνθρακα, συνήθως εξάνιο (σχ. 8.4η). Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία και η πίεση της διεργασίας, τόσο μεγαλύτερο μέσο μοριακό βάρος αποκτά το σχηματιζόμενο πολυμερές. Υστερά από τη συμπλήρωση του πολυμερισμού, αποχωρίζεται ο διασπαρμένος καταλύτης με φυγοκέντρηση και το διάλυμα του πολυαιθυλενίου στο εξάνιο μεταφέρεται σε άλλο δοχείο, όπου με προσθήκη νερού και ατμού καταβυθίζεται το πολυαιθυλένιο, ενώ το εξάνιο αποστάζει μαζί με τον ατμό (σχ. 8.4θ). Η διαφορά στις ιδιότητες μεταξύ του πολυαιθυλενίου υψηλής και χαμηλής πυκνότητας οφείλεται στο μέγεθος και τη

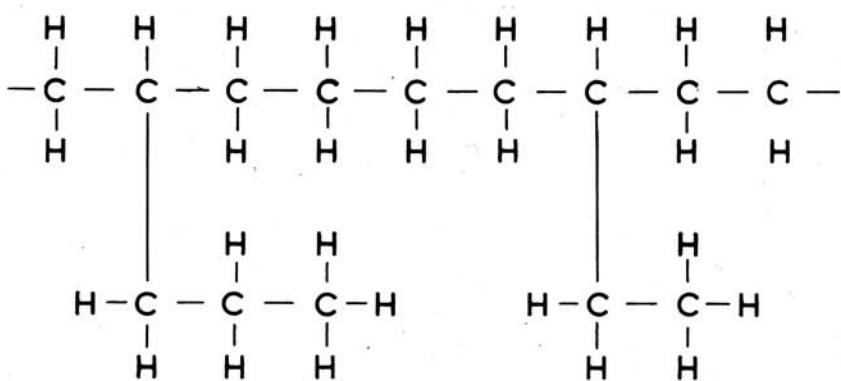


Σχ. 8.4η.

Το πάνω μέρος ενός αυτοκλέιστου για τη διεξαγωγή πολυμερισμού, με ασυνεχή λειτουργία. Διακρίνεται το κάλυμμα της κλειστής ανθρωποθυρίδας, που ανοίγει για την επιθεώρηση και τον περιοδικό καθαρισμό του εσωτερικού του κλειστού.



Σχ. 8.40.
Διάγραμμα παραγωγής πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας.



Σχ. 8.41.
Παράδειγμα δομής πολυμερούς μορίου πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας. Για κάθε 1000 άτομα άνθρακα αντιστοιχούν 20 ως 30 περίπου πλευρικοί κλάδοι.

δομή της αλυσίδας του πολυμερούς μορίου. Στο πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας η αλυσίδα είναι ευθύγραμμη, ενώ το πολυμερές μόριο του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας περιέχει πολλές πλευρικές αλυσίδες (σχ. 8.41).

Το πολυαιθυλένιο έχει τη μεγαλύτερη κατανάλωση από οποιοδήποτε πλαστικό. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή του φθάνει τα 13 000 000 τόννους περίπου, που αντιστοιχεί στο 25% της συνολικής παραγωγής πλαστικών. Χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή ευκάμπτων σωλήνων, οικιακών σκευών και λεπτών δια-

φανών φύλλων για συσκευασίες. Ακόμα και οι ονομαζόμενες σακκούλες «νάυλον» είναι συνήθως κατασκευασμένες από πολυαιθυλένιο. Η μεγάλη κατανάλωση του πολυαιθυλενίου οφείλεται στο συνδυασμό των χρησίμων ιδιοτήτων και του χαμηλού κόστους παραγωγής (πίνακας 8.4.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.3

Το κόστος παραγωγής των κυριοτέρων πετροχημικών πλαστικών πολυμερών

Πλαστική ύλη	Κόστος παραγωγής
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	100 δρχ/kg
Πολυστυρόλιο	110 δρχ/kg
Πολυαιθυλένιο	120 δρχ/kg
Πολυπροπυλένιο	150 δρχ/kg
Πολυεστέρες	200 δρχ/kg
Πολυαμίδια (νάυλον)	400 δρχ/kg

8.4.11 Πολυπροπυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυστυρόλιο.

Με όμοια μέθοδο με το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας παράγεται και το πολυπροπυλένιο με πολυμερισμό του προπυλενίου, ενώ το πολυβινυλοχλωρίδιο, όπως είδαμε στην παράγραφο 1.2.8, ως παράδειγμα βιομηχανικής αντιδράσεως πολυμερισμού, παράγεται από το βινυλοχλωρίδιο σε μίγμα με νερό σε κατάσταση γαλακτώματος.

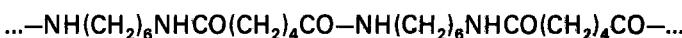
Το πολυστυρόλιο είναι ευδιάλυτό στο μονομερές στυρόλιο και επομένως δεν χρειάζεται προσθήκη άλλου διαλύτη ή ανάμιξη με νερό για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού, αλλά αρκεί η θέρμανση του μονομερούς στυρολίου στους 90°C και η βαθμιαία αύξηση της μέχρι τους 180°C περίπου. Στην περίπτωση αυτή, ο πολυμερισμός γίνεται στη μάζα του μονομερούς.

8.4.12 Πολυαμίδια και πολυεστέρες.

Τα πολυαμίδια (νάυλον) παράγονται με πολυσυμπύκνωση διαμίνης και διοξέος. Με ανάμιξη εξαμεθυλενοδιαμίνης, π.χ. με αδιπικό οξύ και θέρμανση στους 280°C επί 2-3 ώρες, σχηματίζεται αρχικά το διμερές με αφάρεση ενός μορίου νερού:

$$\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 + \text{HOOC(CH}_2\text{)}_4\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$$

και στη συνέχεια οι ελεύθερες αμινικές και καρβοξυλικές ομάδες, στα άκρα του διμερούς, αντιδρούν με άλλα μόρια διοξέος και διαμίνης, αντίστοιχα, και σχηματίζονται τα πολυμερή μόρια,

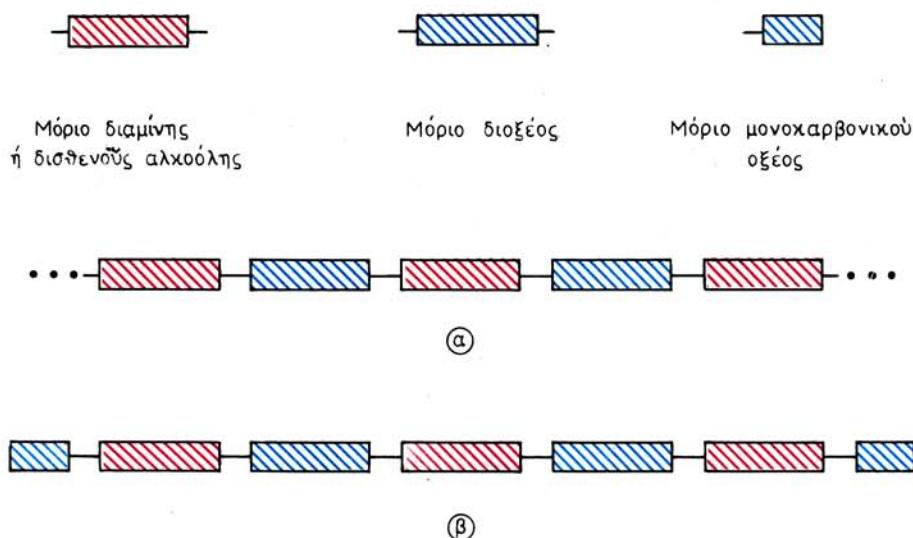


που περιέχουν από 100 ως 150 μόρια διαμίνης και διοξέος. Όταν τα πολυμερή μόρια αποκτήσουν το επιθυμητό μέγεθος, η συνέχιση του πολυμερισμού διακόπτεται με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας οξικού οξέος που αντιδρά με τις ελεύθερες αμινοομάδες. Το οξικό οξύ είναι μονοκαρβονικό οξύ και έτσι η αντίδρασή του με τις αμινοομάδες δεν συνοδεύεται με την προσθήκη ελευθέρων καρβοξυλομά-

δων στο πολυμερές, όπως θα συνέβαινε αν αντιδρούσε το δικαρβονικό αδιπικό οξύ (σχ. 8.4ια).

Το πολυαμίδιο που παρασκευάζεται με την επίδραση εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικού οξέος ονομάζεται ειδικότερα νάυλον 66. Η ένδειξη 66 δηλώνει ότι το κάθε ένα από τα δύο μονομερή μόρια από τα οποία προέρχεται το πολυμερές μόριο, δηλαδή η εξαμεθυλενοδιαμίνη και το αδιπικό οξύ, περιέχει 6 άτομα άνθρακα. Έτσι ένα πολυαμίδιο που παρασκευάζεται από την πολυσυμπύκνωση της εξαμεθυλενοδιαμίνης και του σεβακικού οξέος, $\text{HOCO}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, χαρακτηρίζεται ως νάυλον 610. Οι εμπορικές πάντως ονομασίες των πολυμερών, και γενικότερα των χημικών προϊόντων, δεν έχουν συνήθως μια λογική σύνδεση με τη χημική σύσταση του προϊόντος, όπως συμβαίνει στο παραπάνω παράδειγμα, αλλά είναι αυθαίρετες λέξεις ή αριθμοί. Ένα άλλο παράδειγμα λογικής ονομασίας χημικών προϊόντων, που συναντήσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι ο χαρακτηρισμός των μικτών λιπασμάτων με αριθμούς αντίστοιχους με την περιεκτικότητα σε άζωτο, φωσφόρο και κάλιο.

Εντελώς ανάλογα με τα πολυαμίδια πολυμερίζονται και οι πολυεστέρες (το τελευταίο παράδειγμα πολυμερούς πλαστικού του πίνακα 8.4.2), με πολυσυμπύκνωση δικαρβονικών οξέων, όπως το τερεφθαλικό οξύ, και διολών, όπως η αιθυλενογλυκόλη. Η θερμοκρασία του πολυμερισμού είναι 150-200°C και η διακοπή του, όταν το πολυμερές αποκτήσει το επιθυμητό μέγεθος, γίνεται με προσθήκη οξικού οξέος, με το μηχανισμό του σχήματος 8.4ια.



Σχ. 8.4ια.

α) Σχηματισμός πολυμερούς συμπυκνώσεως. β) Διακοπή του πολυμερισμού με αντίδραση μονοκαρβονικού οξέος.

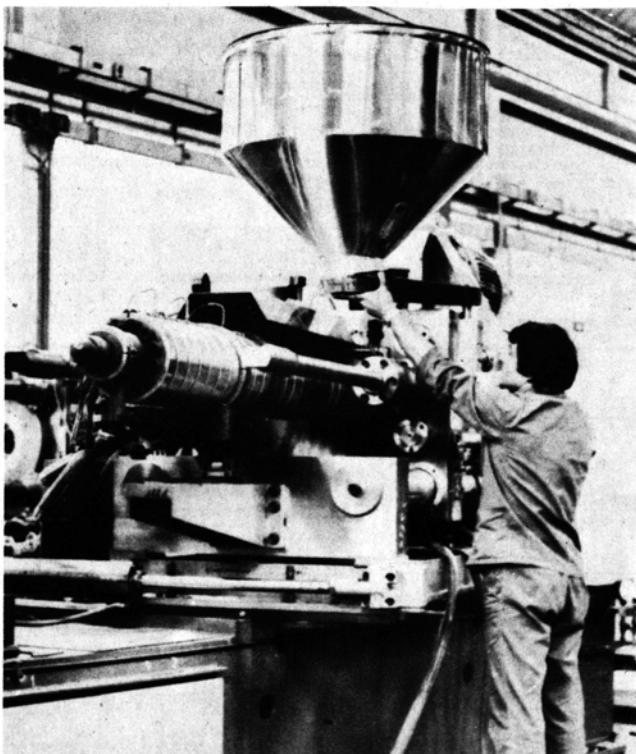
8.4.13 Μορφοποίηση με έγχυση.

Με τη συμπλήρωση της διεργασίας του πολυμερισμού μεταβάλλεται η φυσική

κατάσταση των υλικών καθώς τα αέρια ή υγρά μονομερή καταλήγουν σε στερεά πολυμερή. Στη συνέχεια τα πολυμερή μετατρέπονται σε σκόνη, κόκκους ή φυλλίδια, ώστε να είναι έτοιμα για τη διεξαγωγή του τελικού σταδίου της παραγωγής των πλαστικών, τη **μορφοποίηση**.

Προϋπόθεση για τη δυνατότητα μορφοποιήσεως των πλαστικών υλών είναι η θέρμανσή τους σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, ώστε να μαλακώσουν και να μπορούν επομένως να διαμορφωθούν στο επιθυμητό σχήμα. Η απόκτηση της απαιτούμενης πλαστικότητας υποβοηθείται με την προσθήκη μικρής ποσότητας καταλλήλων οργανικών ουσιών μικρού σχετικά μοριακού βάρους, κυρίως εστέρων, που ονομάζονται **πλαστικοποιητές**.

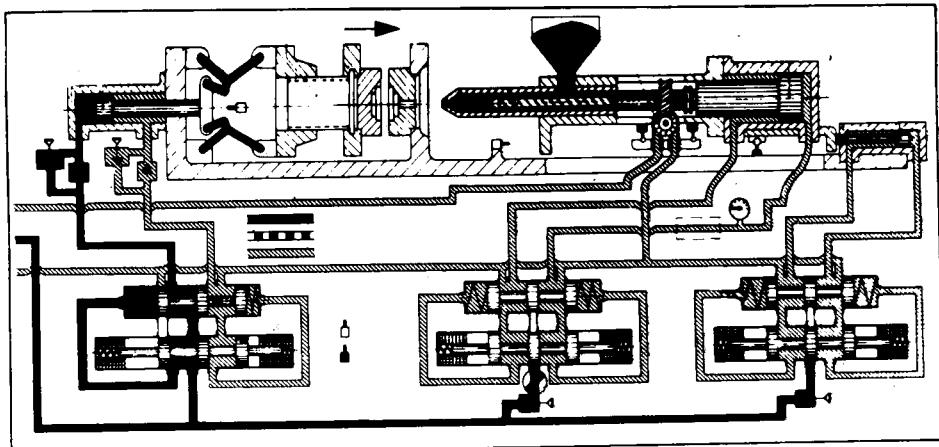
Η συνηθέστερη μέθοδος μορφοποιήσεως θερμοπλαστικών υλών είναι η **έγχυση**, γνωστή και με την αγγλική της ονομασία *injection*. Το πολυμερές με τον πλαστικοποιητή φορτώνεται σε μορφή κόκκων στη χοάνη τροφοδοσίας του μηχανήματος, πέφτει σε έναν οριζόντιο κύλινδρο που θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις ή με ατμό, αποκτά ρευστότητα και πρωθυδούμενο από ένα περιστρεφόμενο κοχλία, ή ένα παλινδρομικό έμβολο, αναγκάζεται να περάσει από ένα ακροφύσιο και να εγχυθεί στο εσωτερικό ενός καλουπιού μέχρι να γεμίσει την κοιλότητά του (σχ. 8.4ιβ). Ύστερα από την ψύξη και τη στερεοποίηση του πολυμε-



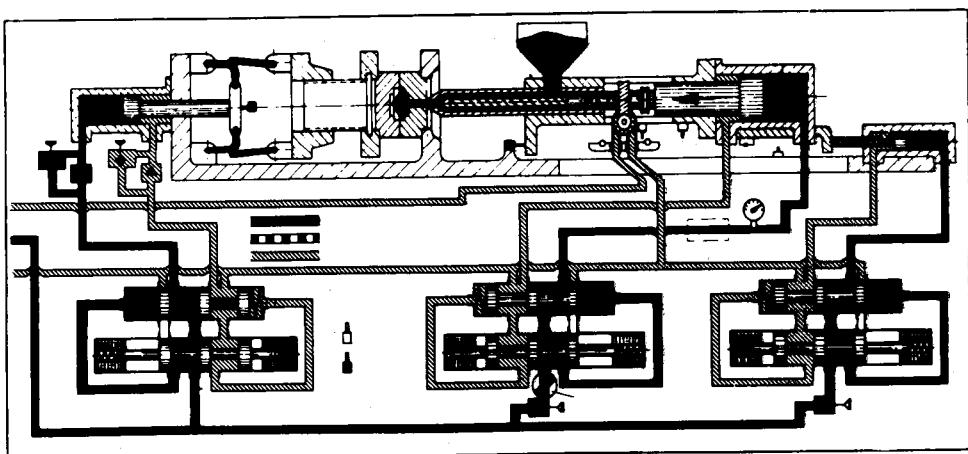
Σχ. 8.4ιβ.

Συναρμολόγηση μηχανήματος εγχύσεως πλαστικών.

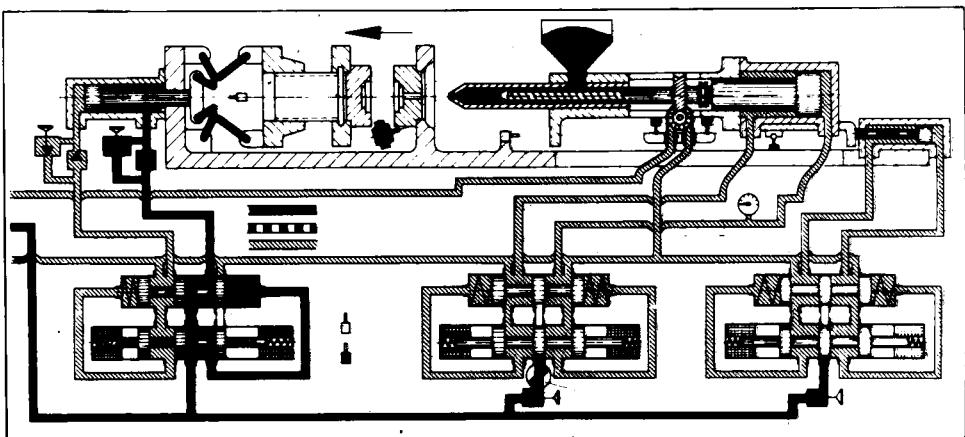
Δεξιά διακρίνεται η χοάνη τροφοδοσίας του πολυμερούς και αριστερά ο οριζόντιος κύλινδρος με το ακροφύσιο, που περιβάλλεται από θερμαντικές αντιστάσεις.



(a)



(b)



(γ)

ρούς, το καλούπι χωρίζεται σε δύο τμήματα και απομακρύνεται το μορφοποιημένο πλαστικό αντικείμενο, ώστε να επαναληφθεί η διαδικασία για την κατασκευή νέου τεμαχίου στο καλούπι (σχ. 8.4ιγ.).

8.4.14 Μορφοποίηση με συνεχή συμπίεση.

Η κατασκευή επιμήκων ή πλαστών αντικειμένων από πλαστική ύλη, όπως σωλήνες, ράβδοι, προφίλ, φύλλα, γίνεται με τη μέθοδο της **συνεχούς συμπίεσεως** ή **εξτρούζιον** (extrusion). Το αντίστοιχο μηχάνημα (εξτρούντερ) είναι μια πρέσσα με θερμαινόμενο κύλινδρο και περιστρεφόμενο κοχλία, ανάλογη με τη μηχανή εγχύσεως. Το θερμό πολυμερές συμπίεζεται με πολύ μεγάλη πίεση προς την έξοδο του κυλίνδρου και μορφοποιείται καθώς περνά από μία μήτρα που έχει το σχήμα της διατομής του αντικειμένου. Αμέσως ύστερα από την έξοδό του, το μορφοποιημένο πολυμερές ψύχεται με αέρα ή ψυχρό νερό για να στερεοποιηθεί εντελώς και περιτυλίγεται σε τύμπανα ή κόβεται σε κομμάτια.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, με συνδυασμό συμπίεσεως και διαστολής, παρουσιάζει η παραγωγή των λεπτών, διαφανών φύλλων πολυαιθυλενίου, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σάκκων και για περιτύλιγμα στις συσκευασίες. Όπως βλέπουμε στα σχήματα 8.4ιδ και 8.4ιε, το θερμό πολυαιθυλένιο συμπίεζεται προς ένα λεπτό κυκλικό άνοιγμα και παίρνει τη μορφή λεπτότοιχου σωλήνα, που διαστέλλεται με εμφύσηση πιεσμένου αέρα στο εσωτερικό του. Στη συνέχεια ο σωλήνας αυτός περνά από περιστρεφόμενους κυλίνδρους, στους οποίους διαμορφώνεται σε διπλό επίπεδο φύλλο και περιτυλίγεται σε ένα τύμπανο. Με τον τρόπο αυτό παράγονται φύλλα πολυαιθυλενίου μεγάλου πλάτους που σε ορισμένες μηχανές φθάνει τα 10 μ. Τα πολύ πλαστιά αυτά φύλλα χρησιμοποιούνται για την κάλυψη θερμοκηπίων.

Με ανάλογη μέθοδο κατασκευάζονται και οι πλαστικές φιάλες από πολυαιθυλένιο και άλλα θερμοπλαστικά όπως το πολυυπροπυλένιο και το πολυυινυλοχλωρίδιο (PVC). Η πρέσσα της συνεχούς συμπίεσεως διαμορφώνει την πλαστική ύλη σε σωλήνα, με παχύτερα τώρα τοιχώματα, που εισάγεται σε ένα καλούπι με το σχήμα της φιάλης και διαστέλλεται με εμφύσηση πιεσμένου αέρα (σχ. 8.4ιστ). Η μέθοδος έχει μεγάλη ομοιότητα με την παραγωγή γυάλινων φιαλών, που γνωρίσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η συσιαστική διαφορά βρίσκεται στο ότι εδώ οι θερμοκρασίες είναι πολύ χαμηλότερες (περίπου 150°C) και ότι ενώ στο γυαλί χρειάζονται δύο διαδοχικά καλούπια, για τα πλαστικά, που είναι πιο εύπλαστα ωλικά, αρκεί η χρησιμοποίηση ενός μόνο καλουπιού.

Σχ. 8.4ιγ.

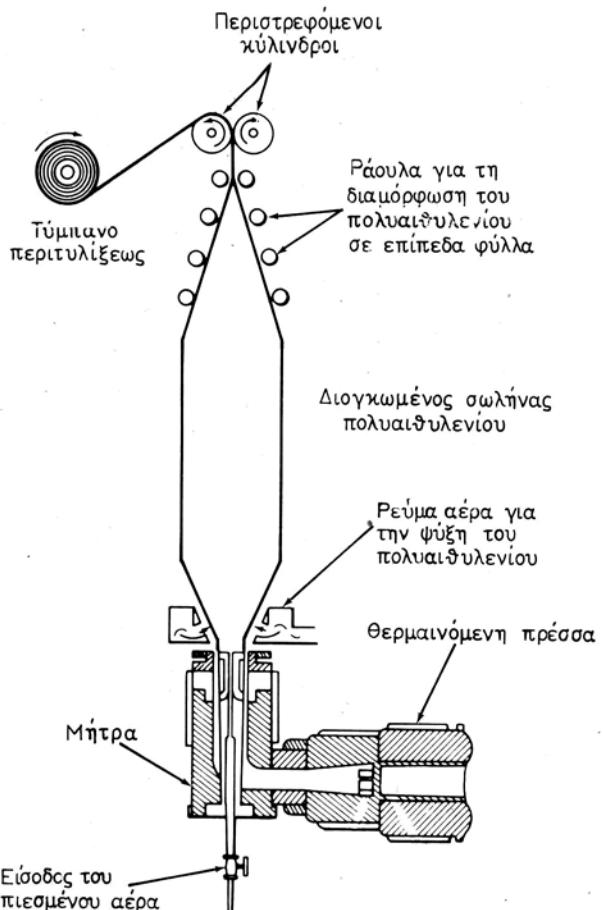
Τρεις φάσεις από τη λειτουργία ενός μηχανήματος εγχύσεως πλαστικών.

- Συνένωση των δύο τμημάτων του καλουπιού.
- Το ακροφύσιο προσαρμόζεται στο καλούπι και αρχίζει το γέμισμα της κοιλότητάς του με πολυμερές.
- Υστερά από το πλήρες γέμισμα της κοιλότητας και απορρίπτεται το έτοιμο πλαστικό αντικείμενο. Στα κάτω μέρος είναι σχεδιασμένα, από δεξιά προς τα αριστερά, τα υδραυλικά συστήματα για τη μετακίνηση του θερμαινόμενου κυλίνδρου με το ακροφύσιο, τη μετακίνηση και την περιστραφή του κοχλία μέσα στον κύλινδρο και τη συναρμολόγηση και αποσυναρμολόγηση του καλουπιού.



Σχ. 8.4ιδ.

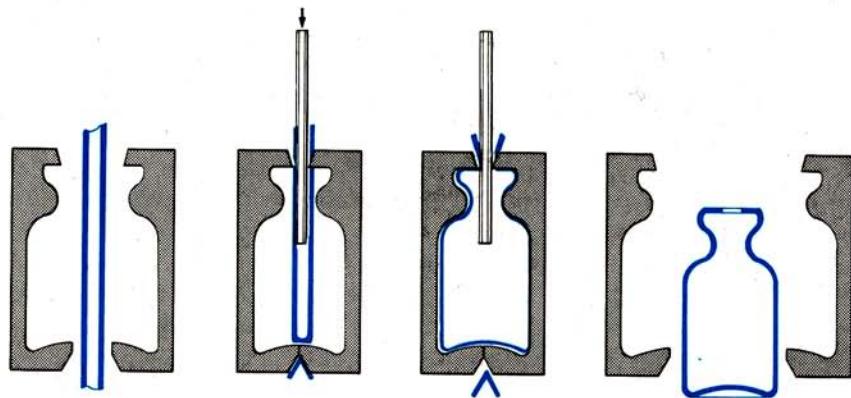
Διαστολή του πολυαιθυλενίου με εμφύσηση αέρα. Στο κάτω μέρος της φωτογραφίας είναι το κυκλικό άνοιγμα, στο οποίο σχηματίζεται με συμπίεση ο λεπτότοιχος σωλήνας του πολυαιθυλενίου. Οι ελαστικοί σωλήνες γύρω από το άνοιγμα φέρνουν ψυχρό αέρα για την ψύξη του πολυαιθυλενίου.



Σχ. 8.4ιε.

Η παραγωγή λεπτών φύλλων πολυαιθυλενίου με τη μέθοδο της εμφυσήσεως αέρα.

Κάτω δεξιά είναι η άκρη του θερμαινόμενου κυλίνδρου της πρέσσας συνεχούς συμπιέσεως (εξτρούντερ), που τροφοδοτεί τη μήτρα με το λεπτό κυκλικό άνοιγμα. Ο πιεσμένος αέρας εισάγεται από τον σωληνίσκο στο κάτω μέρος της μήτρας. Στο πάνω μέρος είναι οι περιστρεφόμενοι κύλινδροι που διαμορφώνουν τον λεπτότοιχο σωλήνα του πολυαιθυλενίου, ύστερα από τη διαστολή του, σε διπλό επίπεδο φύλλο και το οδηγούν στο τύμπανο περιτυλίξεως.

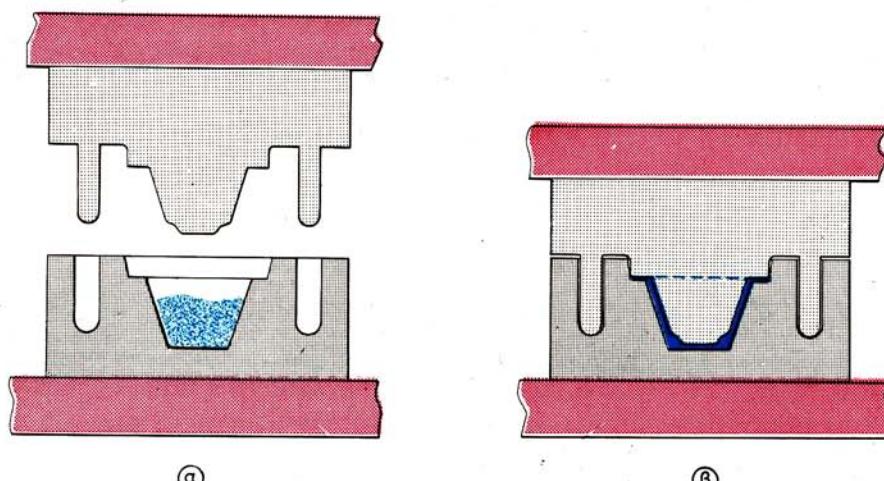


Σχ. 8.4ιστ.

Παραγωγή πλαστικών φιαλών σε καλούπι, με εμφύσηση πιεσμένου αέρα.

8.4.15 Μορφοποίηση με απλή συμπίεση.

Οι μέθοδοι της συνεχούς συμπιέσεως είναι ακατάλληλες για τη μορφοποίηση των περισσοτέρων θερμοστατικών υλών, γιατί μπορεί να χάσουν την πλαστικότητα τους αν μείνουν για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα στις θερμοκρασίες των αντιστοίχων μηχανημάτων. Συνήθως εφαρμόζεται η μέθοδος της **απλής συμπίεσης**, με τοποθέτηση του θερμοστατικού πολυμερούς σε ένα καλούπι, τη θέρμανσή του, ώστε να αποκτήσει κάποια ρευστότητα και τη συμπίεσή του επί αρκετό χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός με την ανάπτυξη των χημικών δεσμών διασυνδέσεως μεταξύ των πολυμερών μορίων (σχ. 8.4ιζ). Η παρ-



Σχ. 8.4ιζ.

Παραγωγή αντικειμένων από θερμοστατικά πολυμερή με θέρμανση και απλή συμπίεση.

- Τοποθέτηση υπολογισμένης ποσότητας πολυμερούς στο ανοικτό καλούπι.
- Κλείσιμο του καλούπι και μορφοποίηση του αντικειμένου.

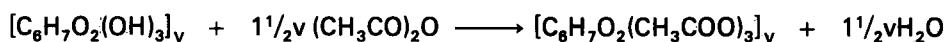
γωγή των πλαστικών αντικειμένων από νάυλον και άλλα πολυαμίδια π.χ. γίνεται με θέρμανση στους 160°C και πίεση 400 at επί χρονικό διάστημα 2 λεπτών περίπου.

8.4.16 Η παραγωγή συνθετικών και ημισυνθετικών ινών.

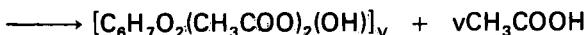
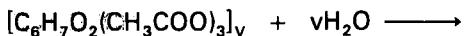
Ο τρόπος παραγωγής **συνθετικών ινών** από πολυμερείς ύλες, για την κατασκευή νημάτων (κλωστής) και την ύφανση υφασμάτων, έχει μεγάλες ομοιότητες με τη μέθοδο της συνεχούς συμπιέσεως, που γνωρίσαμε παραπάνω. Το πολυμερές τίκεται ή διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και συμπιέζεται με μεγάλη πίεση στη συσκευή νηματοποιίσεως (σπινιέρα), που καταλήγει σε ένα διάτρητο δίσκο από ανοξείδωτο χάλυβα με πολλές λεπτές τρύπες, διαμέτρου 0,05mm περίπου. Καθώς το τήγμα ή το διάλυμα περνά μέσα από τις τρύπες της συσκευής και βγαίνει στον ελεύθερο χώρο, στρεοποιείται με ψύξη ή αντίστοιχα με εξάτμιση του διαλύτη, σχηματίζοντας λεπτές ίνες από το πολυμερές (σχ. 8.4i). Η ταχύτητα παραγωγής των ινών με αυτόν τον τρόπο είναι πολύ μεγάλη και φθάνει τα 10 μέτρα μήκους ανά δευτερόλεπτο περίπου. Συνήθως, επακολουθεί τράβηγμα των ινών, ώστε να παραλληλισθούν τα πολυμερή μόρια, να προσανατολισθούν κατά μήκος της ίνας και να αυξηθεί η αντοχή της.

Τα νήματα από συνθετικές ίνες αποτελούν το 25% της συνολικής καταναλώσεως και τα νήματα από φυσικές ίνες, κυρίως βαμβάκι και μαλλί, το 55%. Το υπόλοιπο 20% αποτελείται από ένα ενδιάμεσο είδος, τις ημισυνθετικές ίνες από τροποποιημένη κυτταρίνη, που ονομάζονται συνήθως ρεγιόν. Ως πρώτη ύλη έχουν ένα φυσικό προϊόν, την κυτταρίνη του ξύλου, που μετατρέπεται με διάφορες μεθόδους σε διαλυτή μορφή και διαμορφώνεται σε ίνες. Μια τέτοια μέθοδος είναι η μετατροπή της κυτταρίνης σε ίνες οξικής κυτταρίνης, με τη βοήθεια δύο πετροχημικών προϊόντων, του οξικού ανυδρίτη και της ακετόνης.

Όπως είδαμε παραπάνω, το πολυμερές μόριο της κυτταρίνης περιέχει τρία ελεύθερα υδροξύλια στην κάθε δομική του ομάδα. Από τους οξικούς εστέρες της κυτταρίνης, ο διεστέρας, με εστεροποίηση των δύο από τα τρία υδροξύλια, είναι διαλυτός στην ακετόνη, ενώ ο τριεστέρας είναι αδιάλυτος. Με επίδραση οξικού ανυδρίτη στην κυτταρίνη και καταλύτη θειικό οξύ παράγεται ο τριεστέρας,



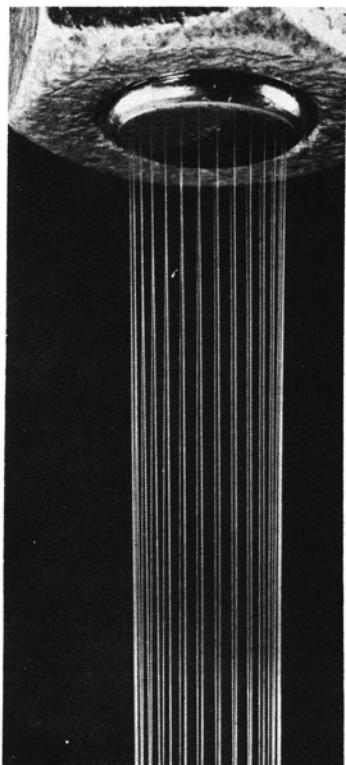
που, στη συνέχεια, αραιώνεται με νερό, υφίσταται μερική υδρόλυση και μετατρέπεται στο διεστέρα,



δηλαδή στην ευδιάλυτη μορφή. Το προϊόν διαλύεται σε τριπλάσιο όγκο ακετόνης και διαβιβάζεται στη συσκευή του σχήματος 8.4i, όπου με εμφύσηση αέρα εξατμίζεται η ακετόνη και σχηματίζεται το νήμα της οξικής κυτταρίνης.

8.5 Άλλα πετροχημικά προϊόντα.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες των πετροχημικών πρώτων υλών καταναλώνονται για την παραγωγή των συνθετικών και ημισυνθετικών πολυμερών. Πολύ μεγάλος όμως είναι και ο αριθμός των βιομηχανικών κλάδων, που ασχολούνται με την κα-



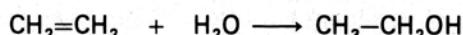
Σχ. 8.4η.
Συσκευή παραγωγής συνθετικών ινών.

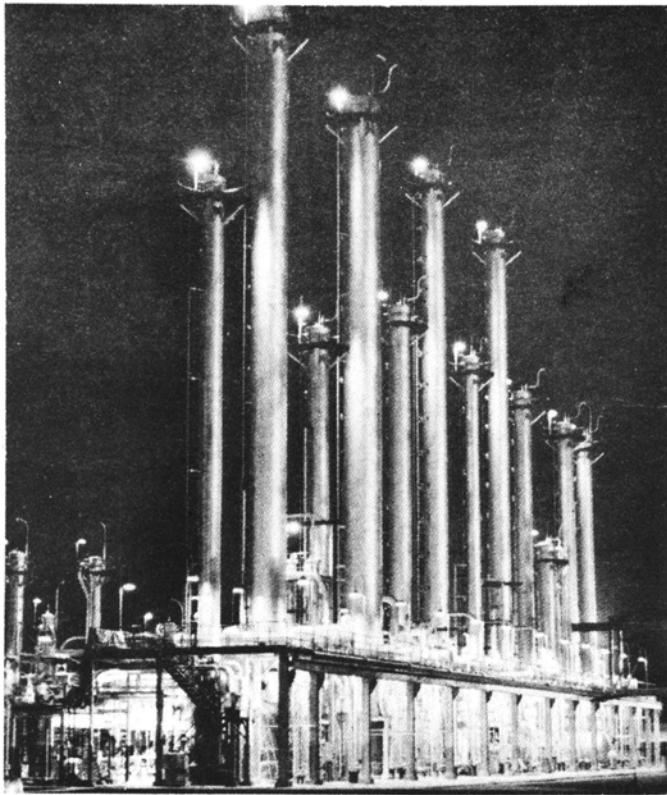
τεργασία πετροχημικών πρώτων υλών για την παραγωγή άλλων οργανικών χημικών προϊόντων από τα πιο σημαντικά και ειδικότερα διαλύτες, χρώματα, φάρμακα, εκρηκτικά και απορρυπαντικά.

8.5.1 Διαλύτες.

Οι **διαλύτες**, για την παραγωγή χρωμάτων και τυπογραφικής μελάνης, την εκχύλιση οργανικών ουσιών, την απολίπανση υφασμάτων και μετάλλων και τη διεξαγωγή χημικών διεργασιών, χρησιμοποιούνται είτε υδρογονάνθρακες, αυτούσιοι όπως αποχωρίζονται από το φυσικό πετρέλαιο, είτε πετροχημικά προϊόντα από μετατροπή των πρώτων υλών της πετροχημείας. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν διάφορα ενδιάμεσα κλάσματα της περιοχής βενζίνης-νάφθας-κεροζίνης, με όρια θερμοκρασίας βρασμού όπως 40-70°C, 90-110°C, 160-190°C κλπ., που διαχωρίζονται από τα ευρύτερα κλάσματα με επανειλημένες αποστάξεις (σχ. 8.5α). Τα κλάσματα αυτά ονομάζονται πετρελαϊκός αιθέρας, γουάιτ σπίριτ (white spirit) κλπ και έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό, ως διαλύτες χρωμάτων, το νέφτι (τερεβινθέλαιο) που εξάγεται από τους φλοιούς των πεύκων.

Στην κατηγορία των πετροχημικών διαλυτών ανήκουν κυρίως οι αλκοόλες, οι κετόνες, οι εστέρες και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες. Η αιθυλική αλκοόλη, π.χ. παρασκευάζεται με ενυδάτωση του αιθυλενίου με καταλύτη φωσφορικό οξύ,

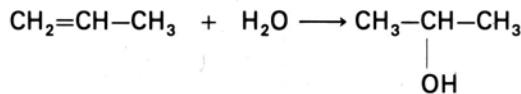




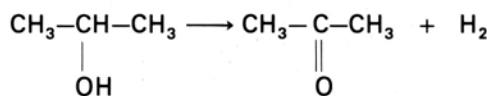
Σχ. 8.5α.

Συγκρότημα αποστακτικών στηλών για την παραγωγή διαλυτών από τα προϊόντα του φυσικού πετρελαίου.

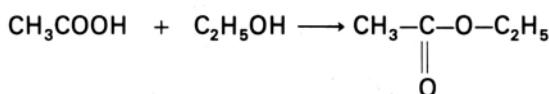
και η ισοπροπυλική αλκοόλη με ενυδάτωση του προπυλενίου με καταλύτη πάλι φωσφορικό οξύ:



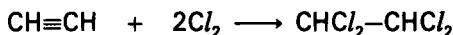
Η ακετόνη παρασκευάζεται με καταλυτική αφυδρογόνωση της ισοπροπυλικής αλκοόλης στους 450°C:



και ο οξικός αιθυλεστέρας με αντίδραση του οξικού οξέος, (που είναι προϊόν του ακετυλενίου, ή του αιθυλενίου) και της αιθυλικής αλκοόλης:



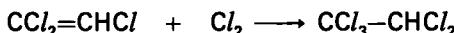
Με χλωρίωση του ακετυλενίου σχηματίζεται το τέτραχλωραιθάνιο,



που είναι πολύ καλός διαλύτης αλλά συγχρόνως εύφλεκτος και δηλητηριώδης, δηλαδή επικίνδυνος στή χρήση. Η μετατροπή του στους εξίσου καλούς αλλά ακίνδυνους διαλύτες τριχλωραιθυλένιο και υπερχλωραιθυλένιο γίνεται με απόσπαση ενός μορίου υδροχλωρίου, που πραγματοποιείται με θερμική διάσπαση (πυρόλυση) στους 500°C χωρίς καταλύτη ή στους 250°C με καταλύτη χλωριούχο βάριο,



και νέα χλωρίωση για την παραγωγή του υπερχλωραιθυλενίου. Σχηματίζεται ως ενδιάμεσο προϊόν το πενταχλωραιθάνιο,



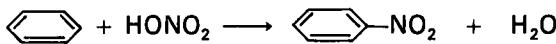
από το οποίο παρασκευάζεται το υπερχλωραιθυλένιο με αντίδραση με άλκαλι ή με πυρόλυση:



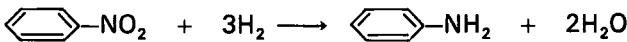
8.5.2 Χρωστικές ύλες.

Πετροχημική προέλευση έχουν και οι περισσότερες από τις οργανικές **χρωστικές ύλες**. Για την παρασκευή τους απαιτείται η σύνθεση μιας σειράς από ενδιάμεσα προϊόντα με χημικές διεργασίες όπως η νίτρωση, η σουλφούρωση, η αλογόνωση, η οξείδωση, η αναγωγή και η συμπύκνωση.

Η σημαντικότερη κατηγορία οργανικών συνθετικών χρωστικών είναι τα αζωχρώματα (χρώματα ανιλίνης). Η διαδικασία για την παραγωγή ενός από τα απλούστερα αζωχρώματα, του «κίτρινου της ανιλίνης» αποτελείται από τα παρακάτω στάδια. Αρχικά γίνεται νίτρωση του βενζολίου στους 80°C με νιτρικό οξύ περιεκτικότητας 61% και σχηματίζεται νιτροβενζόλιο,



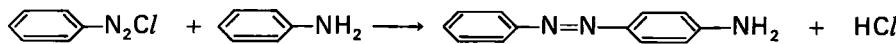
που ανάγεται καταλυτικά με υδρογόνο και μετατρέπεται σε ανιλίνη (φαινυλαμίνη),



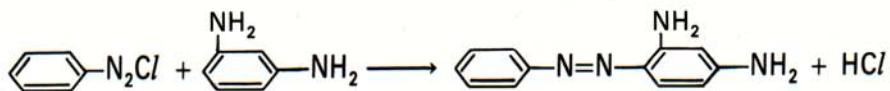
ύστερα από θέρμανση στους 400°C επί 10 ώρες περίπου. Στη συνέχεια επιδρα μίγμα νιτρώδους οξέος και υδροχλωρικού οξέος και γίνεται διαζώτωση της ανιλίνης. Παρασκευάζεται, δηλαδή ένα διαζωνιακό άλας,



που αντιδρά με ανιλίνη και σχηματίζει τελικά το π-αμινο-αζωβενζόλιο, που χρησιμοποιήθηκε παλαιότερα ως κίτρινη χρωστική ύλη,



Αν αντί με ανιλίνη η σύζευξη του διαζωνιακού άλατος γίνει με άλλη αρωματική ένωση (διαμίνη, φαινόλη κλπ) παρασκευάζονται διάφορες χρωστικές ύλες με μενάλη ποικιλία αποχρώσεων (σχ. 8.5β). Η σύζευξη με μ-φαινυλοδιαμίνη π.χ. δίνει τη χρυσοϊδίνη,



που χρησιμοποιείται για το χρωματισμό του χαρτιού, του ξύλου και του δέρματος σε πορτοκαλί απόχρωση.

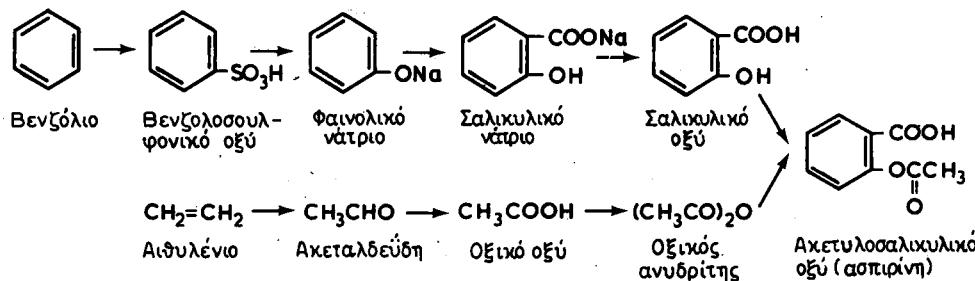


Σχ. 8.5β.

Δοκιμαστική βαφή μεταλλικών ελασμάτων, με δείγματα από τις παραγόμενες χρωστικές ύλες στο εργαστήριο ελέγχου μιας μεγάλης βιομηχανίας χρωμάτων.

8.5.3 Φάρμακα, φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα.

Από μεγάλη σειρά διαδοχικών ενδιαμέσων προϊόντων παρασκευάζονται επίσης τα πολύπλοκα συνήθως μόρια των συνθετικών **φαρμάκων, φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων**.



Σχ. 8.5γ.

Τα διαδοχικά ενδιάμεσα προϊόντα για τη σύνθεση της ασπιρίνης.

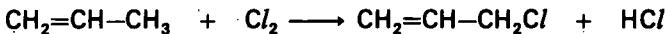
και εντομοκτόνων. Η ασπιρίνη π.χ. το πιο συνηθισμένο από τα φάρμακα, παρασκευάζεται από τις πετροχημικές πρώτες ύλες βενζόλιο και αιθυλένιο με ενδιάμεσα προϊόντα τις χημικές ενώσεις του σχήματος 8.5γ. Συγκεκριμένα, η σουλφούρωση του βενζολίου δίνει βενζολοσουλφονικό οξύ, που αντιδρά με καυστικό νάτριο στους 300°C και μετατρέπεται σε φαινολικό νάτριο. Στη συνέχεια, επιδρά διασείδιο του άνθρακα σε θερμοκρασία 100°C και πίεση 5 atm και σχηματίζεται σαλικυλικό νάτριο, από το οποίο παράγεται ελεύθερο σαλικυλικό οξύ με κατεργασία με υδροχλωρικό οξύ. Από την άλλη μεριά, το αιθυλένιο οξειδώνεται καταλυτικά και μετατρέπεται διαδοχικά σε ακεταλδεύδη και οξικό οξύ, από το οποίο παράγεται ο οξικός ανυδρίτης με θέρμανση στους 700°C. Το σαλικυλικό οξύ και ο οξικός ανυδρίτης αναδέύονται σε ένα εσωτερικά εφυαλωμένο δοχείο αντιδράσεως επί 2-3 ώρες και στη συνέχεια με ψύξη του μίγματος στους 3°C αποβάλλεται η ασπιρίνη σε στερεή μορφή και χωρίζεται με διήθηση.

Στις βιομηχανίες παραγωγής των φαρμάκων, όπως και των τροφίμων, απαιτούνται ιδιαίτερα προσεκτικές συνθήκες εργασίας για την προστασία των προϊόντων από ακαθαρσίες και άλλες βλαβερές προσμίξεις. Σύχνα είναι απαραίτητη η πλήρης απολύμανση ορισμένων χώρων του εργοστασίου φαρμάκων και η διατηρησή τους σε συνθήκες αποστειρώσεως (σχ. 8.5δ).

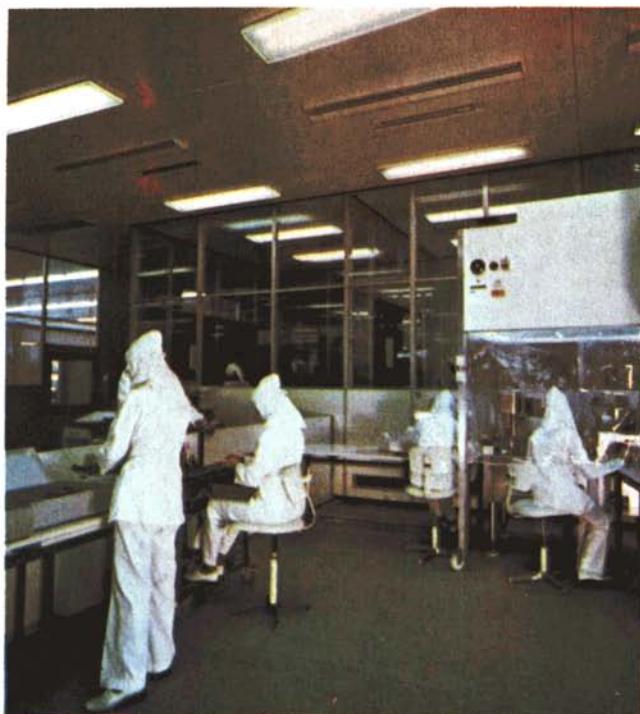
8.5.4 Εκρηκτικά.

Τα περισσότερα **εκρηκτικά** σώματα είναι οργανικά πολυυποπαράγωγα, που παρασκευάζονται με νίτρωση πετροχημικών προϊόντων, όπως το τολουόλιο και η γλυκερίνη. Το τολουόλιο, όπως είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια, παράγεται με κατεργασία των κλασμάτων του πετρελαίου ή αποχωρίζεται από την πίσσα των γαιανθράκων. Επίσης οι μεγαλύτερες ποσότητες της γλυκερίνης είναι πετροχημικής προέλευσεως, με πρώτη ύλη το προπυλένιο.

Η χλωρίωση του προπυλενίου στους 370°C δεν δίνει προϊόν προσθήκης, το διχλωροπροπάνιο, αλλά σχηματίζει κυρίως ένα προϊόν αντικαταστάσεως, το αλλυοχλωρίδιο,



που αντιδρά στη συνέχεια με υποχλωριώδεσφορίνη και μετατρέπεται σε διχλωροδρίνη. Στο επόμενο στάδιο επιδρά υδροξείδιο του ασβεστίου στη διχλωροδρίνη και

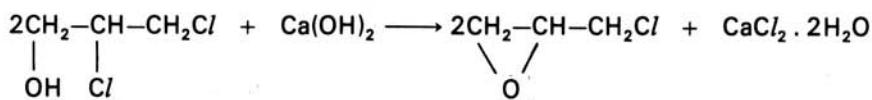
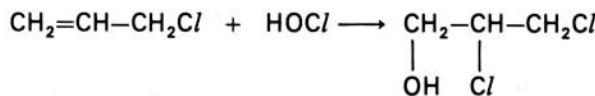


Σχ. 8.56.

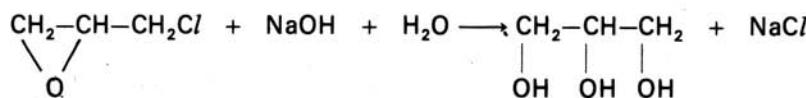
Αποστειρωμένος θάλαμος σε μία βιομηχανία παραγωγής φαρμάκων.

Οι εργαζόμενοι είναι καλυμμένοι στο κεφάλι και φορούν αποστειρωμένα ρούχα για την αποφυγή μολύνσεως των φαρμάκων με μικρόβια.

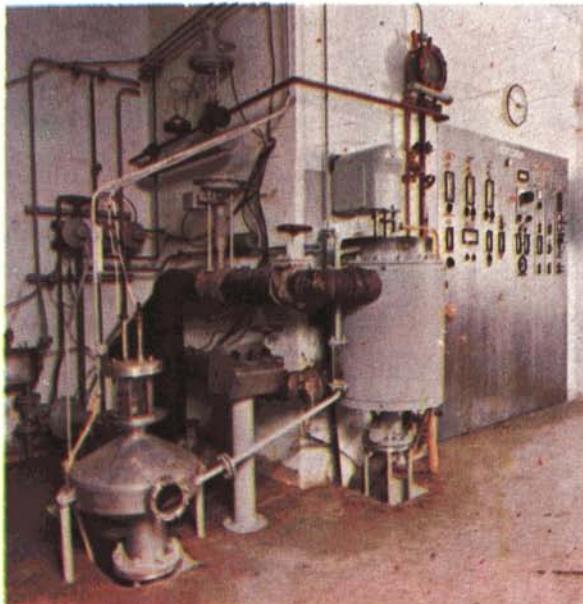
σχηματίζεται επιχλωρυδρίνη,



που υδρολύεται με διάλυμα καυστικού νατρίου 10% και μετατρέπεται σε γλυκερίνη:



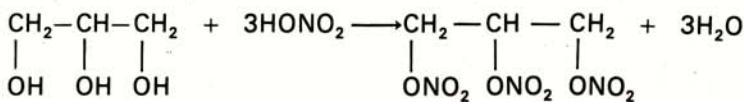
Η νίτρωση της γλυκερίνης διεξάγεται με μίγμα νιτρικού και θειικού οξέος σε αναλογία 48% HNO_3 και 52% όλεουμ, υπό ψύξη σε θερμοκρασία από -20°C μέχρι



Σχ. 8.5ε.

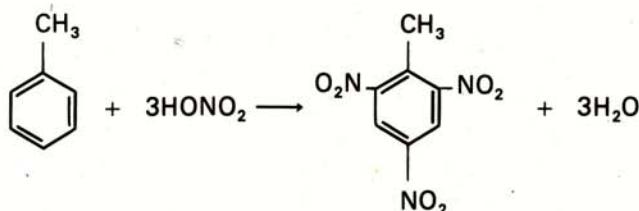
Η εγκατάσταση νιτρώσεως της γλυκερίνης σε ένα ελληνικό εργοστάσιο εκρηκτικών στην περιοχή Λαυρίου.

+3°C, σε χαλύβδινους αντιδραστήρες (σχ. 8.5ε). Υστερα από 50-60 λεπτά σχηματίζεται η νιτρογλυκερίνη,

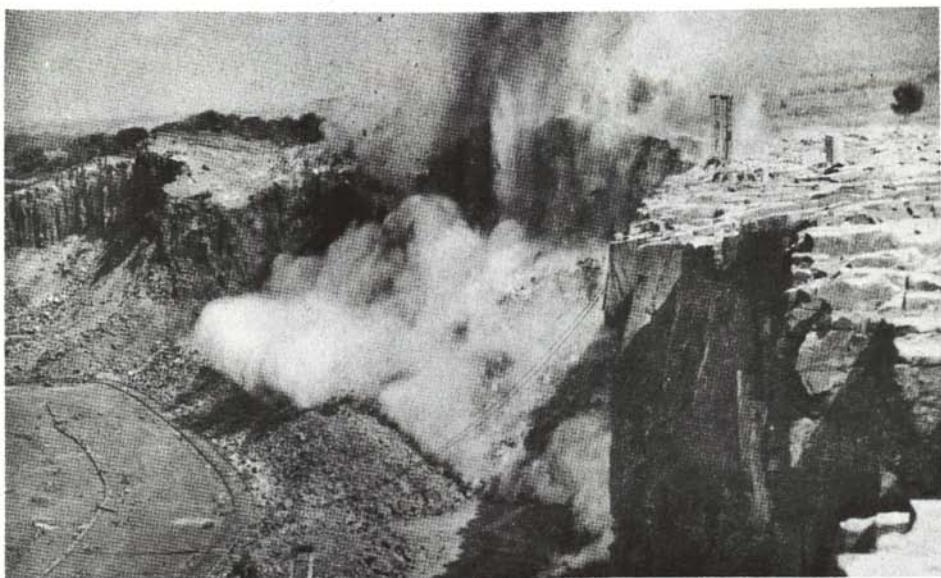


που είναι πολύ ασταθής και διασπάται εκρηκτικά με ελαφριά κρούση ή θέρμανση. Για την ασφαλέστερη χρήση της, η νιτρογλυκερίνη μετατρέπεται σε δυναμίτιδα με ανάμιξη με απορροφητικές ύλες, όπως το πριονίδι του ξύλου.

Επί 50-60 λεπτά διαρκεί επίσης η νίτρωση του τολουολίου για το σχηματισμό του τρινιτροτολουολίου (τροτύλη),



αλλά διεξάγεται σε υψηλότερη θερμοκρασία (180-230°C). Η τροτύλη είναι πολύ σταθερότερη και ασφαλέστερη στη χρήση από τη νιτρογλυκερίνη. Δεν διασπάται

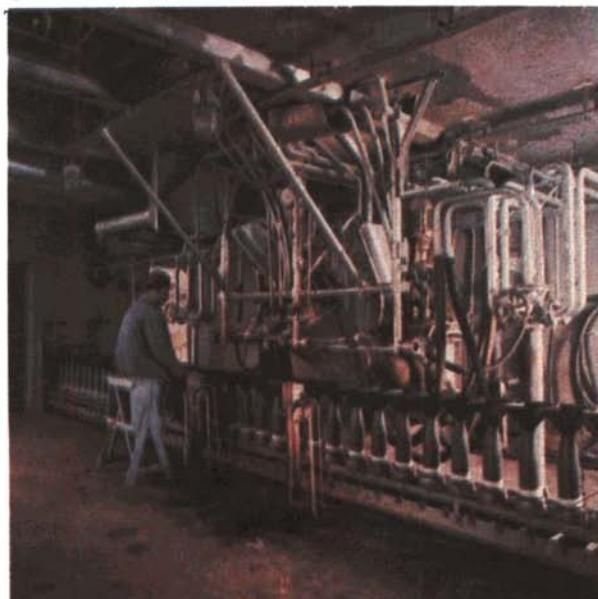


Σχ. 8.5στ.

Έκρηξη δυναμίτιδας σε λατομείο για το θρυμματισμό βραχώδους πετρώματος.

με κρούστη ή θέρμανση, αλλά μόνο με τη δράση πυροκροτητή.

Μεγάλη κατανάλωση εκρηκτικών γίνεται στα λατομεία, στη διάνοιξη των δρόμων, στην κατασκευή φραγμάτων, στις θεμελιώσεις κτιρίων και γενικά στα τεχνικά έργα (σχ. 8.5στ). Ένα άλλο μέρος της ποσότητας των παραγομένων εκρηκτικών χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες πυρομαχικών για την κατασκευή βλημάτων για πολεμικά όπλα και πυροβόλα, βόμβες της αεροπορίας, νάρκες, ρουκέτες ή και για φυσίγγια του κυνηγιού (σχ. 8.5ζ).



(a)



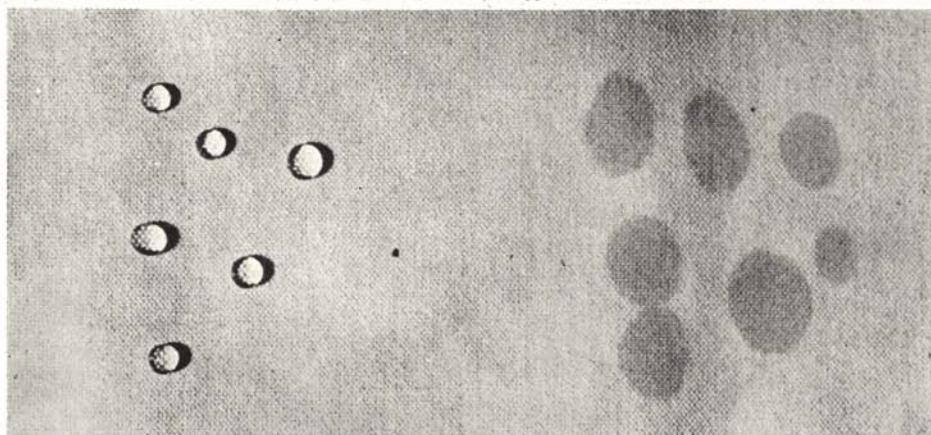
(B)

Σχ. 8.5ζ.

α) Γόμωση βλημάτων πυροβολικού και β) έλεγχος βομβών αεροπορίας σε μία ελληνική βιομηχανία πυρομαχικών.

8.5.5 Συνθετικά απορρυπαντικά.

Από τα κυριότερα, τέλος, πετροχημικά προϊόντα καθημερινής χρήσεως είναι τα **συνθετικά απορρυπαντικά**. Ένα προϊόν πρέπει να διαθέτει τρεις ιδιότητες για να απορρυπαίνει αποτελεσματικά τα υφάσματα, τα δέρματα, τα μαγειρικά σκεύη, τα δάπεδα και οποιοδήποτε άλλο αντικείμενο στο σπίτι ή στο εργοστάσιο: Να διαβρέχει την επιφάνεια του ακάθαρτου αντικειμένου, να αποσπά τις ακαθαρσίες, να τις διατηρεί σε αιώρημα, ώστε να απομακρύνονται με το ξέπλυμα και να μην κατακαθίζουν πάλι στην καθαρισμένη επιφάνεια (σχ. 8.5η).

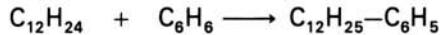
**Σχ. 8.5η.**

Οι σταγόνες του νερού στο δεξιό μέρος, που έχουν διαβρέξει την επιφάνεια του υφάσματος, περιέχουν απορρυπαντικό ενώ οι σταγόνες αριστερά δεν περιέχουν.

Απορρυπαντική δράση παρουσιάζουν πολλά είδη χημικών ενώσεων, τα μόρια ούμας των περισσοτέρων συνθετικών απορρυπαντικών είναι σουλφουρωμένα αλκυλοβενζόλια. Από αυτά, μεγάλη κατανάλωση έχει το δωδεκυλο-βενζολοσουλφονικό νάτριο, που παράγεται από δύο πετροχημικές πρώτες ύλες, το προπυλένιο και το βενζόλιο και από δύο ανόργανες, το τριοξείδιο του θείου και το καυστικό νάτριο. Το προπυλένιο τετραμερίζεται προς τετραπροπυλένιο με καταλύτη φωσφορικό οξύ,



που αντιδρά στη συνέχεια με βενζόλιο με καταλύτη υδροφθόριο και σχηματίζει το δωδεκυλοβενζόλιο:



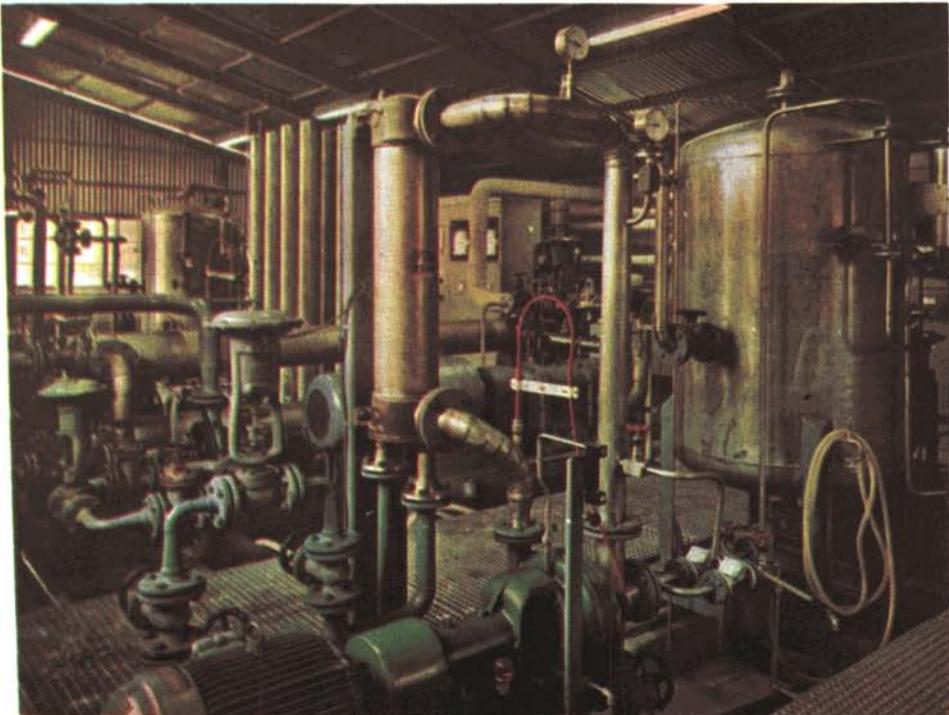
Ακολουθεί σουλφούρωση με τριοξείδιο του θείου ή, συνηθέστερα, με όλεουμ σε περίσσεια και παράγεται το δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό οξύ:



που εξουδετερώνεται με διάλυμα καυστικού νατρίου και δίνει το δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο:



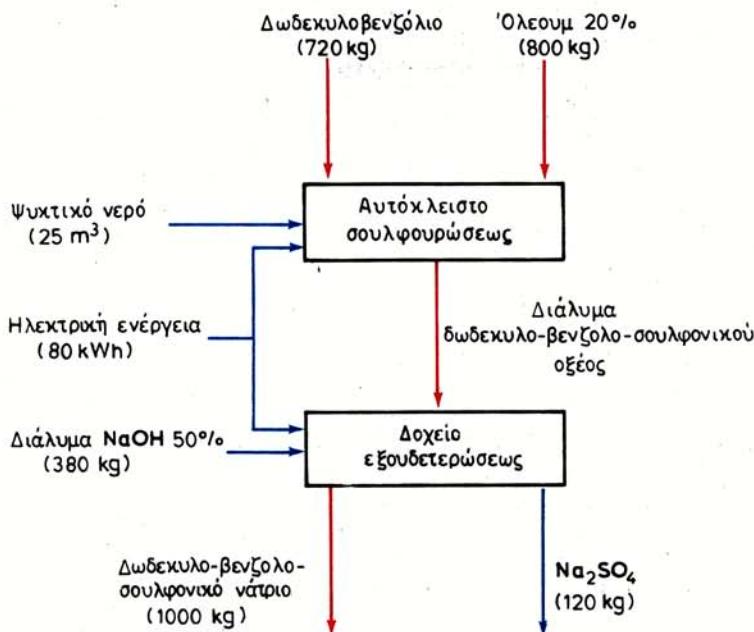
Η σουλφούρωση διεξάγεται εύκολα, υπό ψύξη, σε αυτόκλειστα από ανοξείδωτο χάλυβα (σχ. 8.5θ). Εύκολα επίσης γίνεται και η εξουδετέρωση του σουλφονικού



Σχ. 8.5θ.

Αυτόκλειστο σουλφουρώσεως για την παραγωγή συνθετικών απορρυπαντικών. Η ανάδευση του μίγματος γίνεται μέσω της αντλίας, που το κυκλοφορεί συνεχώς διά του κατακόρυφου ψυκτήρα, αριστερά, και το επιστρέφει στο αυτόκλειστο.

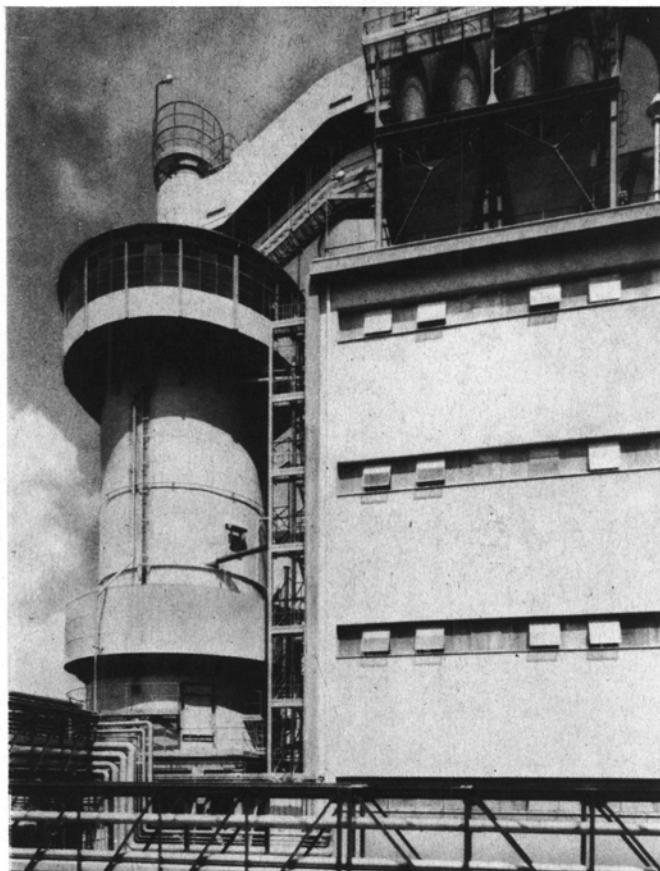
οξέος σε ένα δοχείο με αναδευτήρα. Το παραγόμενο προϊόν περιέχει μια σημαντική ποσότητα θειικού νατρίου, που σχηματίζεται από την επίδραση του καυστικού νατρίου στην περίσσεια του όλεουμ που ήταν στο μίγμα της σουλφουρώσεως (σχ. 8.5ι). Το θειικό νάτριο δεν υπάρχει λόγος να αποχωρισθεί από το απορρυπαντικό. Αντίθετα, επειδή είναι ένα φθηνό υλικό, γίνεται προσθήκη και άλλης ποσότητάς του, ώστε να αυξηθεί το βάρος του απορρυπαντικού μίγματος.



Σχ. 8.5ι.

Διάγραμμα ροής υλικών και ενέργειας για την παραγωγή διαλύματος 1000 kg δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικού νατρίου.

Η σκόνη των συνθετικών απορρυπαντικών του εμπορίου περιέχει συνήθως περίπου 20% δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο, για τη διαβροχή και την απόσπαση των ακαθαρσιών, 10% φωσφορικό νάτριο, για τη διατήρηση των ακαθαρσιών σε αιώρημα, και 70% θειικό νάτριο, για την αύξηση του βάρους. Επίσης γίνεται συχνά προσθήκη, για εμπορικούς λόγους, μικρών ποσοτήτων αφριστικών ουσιών, αρωμάτων, χρωστικών και οπτικών λευκαντικών που δίνουν λαμπρότητα στα υφάσματα. Το μίγμα των συστατικών αυτών διαλύεται σε νερό και το διάλυμα εκτοξεύεται στο εσωτερικό ενός ξηραντηρίου εκνεφώσεως (σχ. 8.5ια). Συγχρόνως, διαβιβάζεται μέσα στο ξηραντήριο θερμός αέρας που προκαλεί την εξάτμιση του νερού ενώ το απορρυπαντικό πέφτει και συγκεντρώνεται στο δάπεδο σε μορφή ελαφρής σκόνης, φαινόμενης πυκνότητας περίπου 0,3 g/cm³.



Σχ. 8.5ια.

Ξηραντήριο εκνεφώσεως για την παραγωγή 8 t/h απορρυπαντικού μίγματος σε σκόνη. Επάνω δεξιά είναι τέσσερις κυκλώνες σε σειρά για την κατακράτηση της λεπτής σκόνης που παράγεται από το θερμό αέρα έξω από τον πύργο του ξηραντηρίου.

8.6 Ερωτήσεις και Ασκήσεις.

1. Είναι πάντοτε απαραίτητη η χρησιμοποίηση αντλιών για την εξόρυξη του φυσικού πετρελαίου από τα υπόγεια κοιτάσματα;
2. Γιατί η ονομασία «διυλιστήριο» δεν δίνει τη σωστή εικόνα του είδους των διεργασιών που πραγματοποιούνται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας του φυσικού πετρελαίου;
3. Ποιες είναι συνήθως οι ανόργανες προσμίξεις και πώς απομακρύνονται από το φυσικό πετρέλαιο;
4. Τι είναι τα υγραέρια και σε τι μορφή κυκλοφορούν στο εμπόριο;
5. Περιγράψτε τους τρόπους καταπολεμήσεως των θειούχων προσμίξεων στα προϊόντα του πετρελαίου.
6. Υποθέστε ότι το φυσικό πετρέλαιο της περιπτώσεως Α του σχήματος 8.2η περιέχει 2% επτάνιο και 2% δεκαπεντάνιο. Υπολογίστε την αναλογία των κλασμάτων αν αντί για επτάνιο περιείχε ίσο αριθμό μορίων προπανίου και αντί για δεκαπεντάνιο περιείχε ίση ποσότητα εικοσανίου.*
7. Ποιοι υδρογονάνθρακες δίνουν υψηλό αριθμό οκτανίου στη βενζίνη;
8. Γιατί η αναμόρφωση της βενζίνης συνεπάγεται την αύξηση του αριθμού οκτανίου της;
9. Γιατί ο χρόνος παραμονής των προϊόντων της πυρολύσεως στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών των αντιδραστήρων πρέπει να είναι πολύ σύντομος;
10. Με ποιες διαδοχικές διεργασίες παράγεται το βενζόλιο από τους πισσούχους γαιάνθρακες;

11. Ποια είναι τα κυριότερα τεχνικά μειονεκτήματα των τεχνητών υλών που παρασκευάζονται από συνθετικά πολυμερή;
12. Γράψτε τις χημικές αντιδράσεις σχηματισμού των μονομερών μορίων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των διαφόρων ειδών συνθετικού καουτσούκ.
13. Για ποιο λόγο γίνεται ο βουλκανισμός του καουτσούκ;
14. Ποιες είναι οι διαφορές μεταξύ του πολυαιθυλενίου υψηλής και χαμηλής πυκνότητας;
15. Ποια διαμίνη και ποιο διοξύ είναι οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του νάυλον 86; *
16. Ποιες ιδιότητες πρέπει να έχουν τα απορρυπαντικά σώματα;

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

- 1.7 Δεν είναι κλάδοι της χημικής βιομηχανίας, διότι δεν γίνονται μεταβολές στη χημική σύσταση ή τη φυσική κατάσταση του μαρμάρου και του ξύλου κατά τη βιομηχανική τους κατεργασία.
- 1.7⁽¹¹⁾ Αναστρέψτε τις θέσεις της χοάνης και της πλεκτρικής συνδέσεως της καθόδου.
- 1.7⁽¹⁴⁾ Μόνον αν παράγει μια σημαντική ποικιλία προϊόντων.
- 1.7⁽¹⁵⁾ Απόδοση 92,7%.
- 1.16⁽¹⁶⁾ 80% NH₃, 3,5% H₂ και 16,5% N₂.
- 1.17⁽¹⁷⁾ Από 600 at και πάνω.
- 1.7⁽¹⁸⁾ Στους 450°C και με παροχή 45 000 m³/h η μετατροπή φθάνει στα $11\% \times 45000 = 4950$ m³/h.
- 1.7⁽¹⁹⁾ Ταχύτητα 21,2 m/s.
- 1.7⁽²⁰⁾ Όριαία απόδοση 1707,59 kg/h.
- 1.7⁽²²⁾ Κόστος παραγωγής 17,10 δρχ/kg.
- 2.6⁽⁶⁾ Q = 3,39 × 10⁹ cal.
- 2.6⁽⁶⁾ Για το χάλιυθα t = 248 s = 4,13 min.
- Για το χαλκό t = 32s, δηλαδή περίπου στο $\frac{1}{8}$ του χρόνου.
- 2.6⁽¹³⁾ t = 14,5 min.
- 2.6⁽¹⁴⁾ η = 96,4%.
- 2.6⁽¹⁵⁾ Δαπάνη 3450 δρχ.
- 3.5⁽⁴⁾ Ολική σκληρότητα 20,8f.
- 3.5⁽¹¹⁾ Σε διάρκεια 1 ώρας.
- 4.5⁽²⁾ Διάρκεια 3 min και 5 s περίπου.
- 4.5⁽⁴⁾ Μικτό λίπασμα 14—0—46.
- 5.5⁽³⁾ Θα προστέθουν 5 βραστήρες ημερήσιας παραγωγής 20 t πλαστικού γύψου. Η μεγαλύτερη ημερήσια παραγωγή ανά μονάδα γύκου του αντιδραστήρα είναι 1,19 t/m³ και αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο μέγεθος βραστήρα, διαμέτρου 4 m.
- 5.5⁽⁶⁾ Μέχρι κόστος ηλεκτρικής ενέργειας 1,36 δρχ/kWh.
- 6.4⁽⁷⁾ Η συμβολή του κόστους των παραγόντων της ασκήσεως είναι 96,60 δρχ ανά kg αλουμινίου.
- 6.4⁽⁸⁾ Η χημική σύσταση των δύο σωμάτων συμπίπτει, αφού 2 Al(OH)₃ = Al₂O₃ . 3H₂O.
- 7.6⁽³⁾ 42 750 kg νερού στο στράγγιγμα, 2036 kg στη συμπίση και 1714 kg στους θερμαινόμενους κυλίνδρους.
- 7.6⁽⁶⁾ Οξύτητα 3,5 βαθμών.
- 7.6⁽⁷⁾ Κατανάλωση 683 g H₂.
- 8.6⁽⁶⁾ Άερια 4,95%, βενζίνη 10,1%, νάφθα 8,1%, κεροζίνη 9,1%, πετρέλαιο ντίζελ 11,1% και υπόλειμμα 56,65%.
- 8.6⁽¹⁵⁾ Η οκταμεθυλενοδιαμίνη NH₂(CH₂)₆NH₂ και το αδιπικό οξύ HOOC(CH₂)₄COOH.



UNIVERSITY LIBRARIES
ANN ARBOR
1954

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ
ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ
ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1.1 Γενικά	1
1.1.1 Τα χημικά προϊόντα	1
1.1.2 Φυσικές και χημικές διεργασίες	2
1.1.3 Άλλο ένα παράδειγμα	5
1.2 Βιομηχανικές χημικές αντιδράσεις	7
1.2.1 Εξουδετερώσεις και εστεροποιήσεις	8
1.2.2 Υδρολύσεις, αφυδατώσεις και ενυδατώσεις	8
1.2.3 Ιοντοανταλλαγή	10
1.2.4 Άλλες μεταθετικές αντιδράσεις	11
1.2.5 Οξειδώσεις, αναγωγές και υδρογονώσεις	11
1.2.6 Ηλεκτρολυτικές και άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	13
1.2.7 Ανόργανες και οργανικές συνθέσεις	14
1.2.8 Πολυμερισμός	16
1.2.9 Διασπάσεις	17
1.2.10 Ζυμώσεις	18
1.3 Ή διάρθρωση των χημικών βιομηχανιών	19
1.3.1 Το παράδειγμα της βιομηχανίας αλουμινίου	20
1.3.2 Κάθετες και οριζόντιες βιομηχανίες	22
1.4 Η απόδοση των χημικών διεργασιών	23
1.4.1 Η ταχύτητα και η ισορροπία των αντιδράσεων	23
1.4.2 Η σημασία της ωριαίας αποδόσεως των διεργασιών	25
1.4.3 Οι τρόποι αυξήσεως της αποδόσεως	28
1.5 Η βιομηχανική έρευνα	30
1.5.1 Οι ερευνητικοί στόχοι στη βιομηχανία	30
1.5.2 Ένα παράδειγμα τεχνολογικής προόδου	32
1.6 Το κόστος παραγωγής των χημικών προϊόντων	34
1.7 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ
ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

2.1 Γενικά	38
2.1.1 Κατάταξη των χημικών αντιδραστήρων	39
2.1.2 Τρόποι λειτουργίας και παροχής της ενέργειας	40
2.2 Θερμικοί αντιδραστήρες	42
2.2.1 Η μετάδοση της θερμότητας	42
2.2.2 Οι τρόποι της θερμάνσεως	44
2.2.3 Ανοικτά δοχεία και αυτόκλειστα	46
2.2.4 Πύργοι αντιδράσεως	48
2.2.5 Σωληνωτοί αντιδραστήρες	49

2.2.6 Οι δυσκολίες με τα στερεά υλικά	51
2.2.7 Κατακόρυφες κάμινοι	52
2.2.8 Οριζόντιες κάμινοι	56
2.2.9 Μια ειδικότερη κάμινος	58
2.2.10 Ηλεκτρικές κάμινοι	58
2.3 Ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες	61
2.3.1 Ηλεκτρολυτικές συσκευές	62
2.3.2 Ηλεκτροχημικοί σωληνώτοι αντιδραστήρες	65
2.4 Μελέτη και κατασκευή των χημικών αντιδραστήρων	66
2.4.1 Η μελέτη ενός αντιδραστήρα	68
2.4.2 Τα στάδια της σχεδίασεως και της κατασκευής	71
2.5 Η ασφάλεια και ο ελεγχος της λειτουργίας των χημικών αντιδραστήρων	73
2.5.1 Τα αυτχήματα στη βιομηχανία	73
2.5.2 Τα μέτρα ασφάλειας για την πρόληψη των ατυχημάτων	74
2.5.3 Ο ελεγχος και η ρύθμιση της λειτουργίας των αντιδραστήρων	75
2.6 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

3.1 Οι χρήσεις του νερού	80
3.2 Το πόσιμο νερό	82
3.3 Τα βιομηχανικά νερά	86
3.3.1 Η αποσκλήρυνση του νερού	86
3.3.2 Η αφάλατωση του νερού	88
3.4 Κατεργασία των αποβλήτων και λυμάτων	90
3.5 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

4.1 Παραγωγή θεικού οξέος	96
4.1.1 Το πρώτο στάδιο	96
4.1.2 Το δεύτερο στάδιο	98
4.1.3 Ένα λεπτομερές διάγραμμα	99
4.2 Παραγωγή αμμωνίας και νιτρικού οξέος	103
4.2.1 Οι μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής του υδρογόνου	103
4.2.2 Η σύνθεση της αμμωνίας	106
4.2.3 Η μετατροπή σε νιτρικό οξύ	106
4.3 Τά χημικά λιπάσματα	109
4.3.1 Αζωτούχα λιπάσματα	109
4.3.2 Φωσφορικά και καλιούχα λιπάσματα	110
4.3.3 Μικτά λιπάσματα	111
4.4 Παράγωγα του χλωριούχου νατρίου	113
4.4.1 Υδροξείδιο του νατρίου και χλώριο	113
4.4.2 Όξινο και ουδέτερο ανθρακικό νάτριο	117
4.5 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

5.1 Ασβεστοποιία	120
5.2 Παραγωγή γύψου	122

5.3 Παραγωγή τοιμέντον	126
5.3.1 Η φαρίνα και το κλίνκερ	126
5.3.2 Τα προϊόντα του τοιμέντον	129
5.3.3 Η Ελληνική τοιμεντοβιομηχανία	130
5.4 Υαλουργία	131
5.4.1 Οι ποιότητες του γυαλιού	132
5.4.2 Η παραγωγή του γυαλιού	132
5.4.3 Η διαμόρφωση των γυάλινων αντικειμένων	134
5.4.4 Η παραγωγή των υαλοπινάκων	136
5.4.5 Το γυαλί ασφάλειας	138
5.5 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	138

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

6.1 Μεταλλευτική και μεταλλουργική παραγωγή	139
6.1.1 Τα μέταλλα	139
6.1.2 Τα μεταλλεύματα	140
6.1.3 Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας	143
6.2 Χαλυβουργία	143
6.2.1 Σίδηρος και χάλυβες	143
6.2.2 Ο εμπλουτισμός του σιδηρομεταλλεύματος	145
6.2.3 Η λειτουργία της υψηλαμίνου	145
6.2.4 Η παραγωγή του μεταλλουργικού κωκ	148
6.2.5 Ο ρόλος των συλλιπασμάτων	148
6.2.6 Ο καθαρισμός του χυτοσιδήρου	150
6.2.7 Η χαλυβοποίηση του χυτοσιδήρου	150
6.2.8 Μέθοδος Μπέσεμερ	153
6.2.9 Μια επιτυχημένη τροποποίηση	156
6.2.10 Μέθοδος Τόμας	156
6.2.11 Μέθοδος της πλεκτρικής καμίνου	158
6.2.12 Η μορφοποίηση του χάλυβα	161
6.2.13 Μέθοδος Ζήμενς-Μαρτέν	162
6.2.14 Η Ελληνική χαλυβουργία	163
6.3 Παραγωγή αλουμινίου (αργιλίου)	163
6.3.1 Η διαλυτοποίηση του βαξίτη	164
6.3.2 Η παραλαβή της αλουμίνιας	166
6.3.3 Η ηλεκτρολυτική διάσπαση	169
6.3.4 Η σημασία του αλουμινίου	172
6.4 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	173

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

7.1 Παραγωγή ζάχαρης	174
7.1.1 Το στάδιο της εκχυλίσεως	174
7.1.2 Το στάδιο του εξευγενισμού	175
7.1.3 Η συμπύκνωση και η κρυστάλλωση	177
7.1.4 Η ελληνική ζαχαροβιομηχανία	178

7.2 Χαρτοποιία	178
7.2.1 Η παραγωγή του χαρτοπολτού	179
7.2.2 Η μέθοδος του θειώδους νατρίου	180
7.2.3 Η μέθοδος του θεικού νατρίου	181
7.2.4 Οι χαρτοποιητικές μηχανές	183
7.3 Οινοποιία και ζυθοποιία	185
7.3.1 Η παραγωγή του κρασιού	185
7.3.2 Το απόσταγμα	190
7.3.3 Η παραγωγή της μπύρας	191
7.3.4 Μια πανάρχαια τέχνη	194
7.4 Ελαιουργία και σαπωνοποιία	195
7.4.1 Η παραλαβή των λαδιών	195
7.4.2 Τα στάδια του εξευγενισμού	198
7.4.3 Η υδρογόνωση των λαδιών	200
7.5 Η συντήρηση των τροφίμων	205
7.5.1 Η πλύση και η διαλογή	205
7.5.2 Η ψύξη και η κατάψυξη	206
7.5.3 Η αφυδάτωση	207
7.5.4 Η αποστείρωση και η παστερίωση	208
7.5.5 Η κονσερβοποίηση	210
7.5.6 Οι πρόσθετες χημικές ουσίες	210
7.5 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	211

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΥ

8.1 Η εξόρυξη του πετρελαίου	212
8.1.1 Οι γεωτρήσεις	212
8.1.2 Η μεταφορά του πετρελαίου	215
8.1.3 Οι υποβρύχιες πετρελαιοπηγές	216
8.1.4 Το φυσικό αέριο	217
8.1.5 Τα αποθέματα είναι περιορισμένα	218
8.1.6 Οι έρευνες στην Ελλάδα	220
8.2 Απόσταξη και εξευγενισμός του πετρελαίου	220
8.2.1 Οι διεργασίες στα διυλιστήρια πετρελαίου	222
8.2.2 Αφαλάτωση και αφυδάτωση	223
8.2.3 Κλασματική απόσταξη	224
8.2.4 Τα προϊόντα της απόσταξεως	224
8.2.5 Οι ανεπιθύμητες θειούχες προσミξεις	230
8.2.6 Η ποσοτική αναλογία των προϊόντων	230
8.2.7 Ο εξευγενισμός των κλασμάτων	231
8.2.8 Τα τελικά προϊόντα	235
8.2.9 Η γεωγραφική κατανομή	236
8.3 Οι πρώτες ύλες της πετροχημείας	238
8.3.1 Το αιθυλένιο	239
8.3.2 Το προπυλένιο, τα βουτυλένια, το βουταδιένιο	240
8.3.3 Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες	241
8.3.4 Το μεθάνιο και το ακετυλένιο	241
8.3.5 Τα πετροχημικά προϊόντα	243
8.4 Η παραγωγή των πολυμερών	244
8.4.1 Πολυμερή συμπυκνώσεως και πολυμερή προσθήκης	245
8.4.2 Φυσικά πολυμερή, συνθετικά πολυμερή, τεχνητές ύλες	246
8.4.3 Τα τεχνητά ελαστικά ύλικά	247
8.4.4 Το συνθετικό καουτσούκ	249

8.4.5 Η πολυουρεθάνη	249
8.4.6 Η διεξαγωγή του πολυμερίσμού	250
8.4.7 Τα ελαστικά των αυτοκινήτων	252
8.4.8 Θερμοπλαστικά και θερμοστατικά	255
8.4.9 Οι πρώτες ύλες των πλαστικών	255
8.4.10 Πολυαιθυλένιο υψηλής και χαμηλής πυκνότητας	258
8.4.11 Πολυπροπυλένιο, πολυβινολοχλωρίδιο, πολυστυρόλιο	261
8.4.12 Πολυαμίδια και πολυεστέρες	261
8.4.13 Μορφοποίηση με έγχυση	262
8.4.14 Μορφοποίηση με συνεχή συμπίεση	265
8.4.15 Μορφοποίηση με απλή συμπίεση	267
8.4.16 Η παραγωγή συνθετικών και ημισύνθετικών ινών	268
8.5 Άλλα πετροχημικά προϊόντα	268
8.5.1 Διαλύτες	269
8.5.2 Χρωστικές ύλες	271
8.5.3 Φάρμακα, φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα	272
8.5.4 Εκρηκτικά	273
8.5.5 Συνθετικά απορρυπαντικά	277
8.6 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	280
Απαντήσεις σε ερωτήσεις και ασκήσεις	281