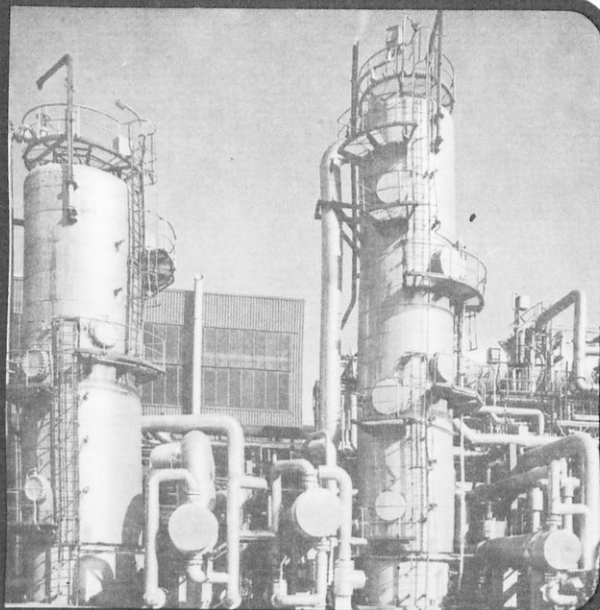


ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Κωνστ. Α. Καγκάρακη

ΔΡΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝ.-ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.





1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής





ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΤΕΛΙΔΟΥ

ΚΕΝΤΡΟΝ ΜΕΤΑΦΡΑΣΕΩΝ ΚΑΛΩΝ ΕΚΔΟΣΕΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης, ὁ ἰδρυτής καί χορηγός τοῦ «Ἰδρύματος Εὐγενίδου», πολὺ νωρὶς πρόβλεψε καί σχημάτισε τὴν πεποίθησιν ὅτι ἡ ἄρτια κατάρτιση τῶν τεχνικῶν μας, σέ συνδυασμὸ μὲ τὴν ἐθνικὴ ἀγωγὴν, θά ἦταν ἀναγκαῖος καί ἀποφασιστικός παράγοντας τῆς προόδου τοῦ ἔθνους μας.

Τὴν πεποίθησίν του αὐτὴ ὁ Εὐγενίδης ἐκδήλωσε μὲ τὴ γενναιοφρόνα πράξιν εὐεργεσίας, νά κληροδοτήσῃ σεβαστὸ ποσὸ γιὰ τὴ σύστασιν Ἰδρύματος πού θά εἶχε σκοπὸ νά συμβάλλῃ στὴν τεχνικὴ ἐκπαίδευση τῶν νέων τῆς Ἑλλάδας.

Ἐτσι τὸ Φεβρουάριον τοῦ 1956 συστήθηκε τὸ «Ἰδρυμα Εὐγενίδου», τοῦ ὁποίου τὴν διοίκησιν ἀνέλαβε ἡ ἀδελφὴ του κυρία Μαριάνθη Σίμου, σύμφωνα μὲ τὴν ἐπιθυμίαν τοῦ διαθέτη.

Ἀπὸ τὸ 1956 μέχρι σήμερα ἡ συμβολὴ τοῦ Ἰδρύματος στὴν τεχνικὴ ἐκπαίδευσιν πραγματοποιεῖται μὲ διάφορες δραστηριότητες. Ὅμως ἀπ' αὐτὲς ἡ σημαντικότερη, πού κρίθηκε ἀπὸ τὴν ἀρχὴν ὡς πρώτης ἀνάγκης, εἶναι ἡ ἐκδόσις βιβλίων γιὰ τοὺς μαθητὰς τῶν τεχνικῶν σχολῶν.

Μέχρι σήμερα ἐκδόθηκαν 150 τόμοι βιβλίων, πού ἔχουν διατεθεῖ σέ πολλὰ ἐκατομμύρια τεύχη, καί καλύπτουν ἀνάγκας τῶν Κατώτερων καί Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν τοῦ Ὑπ. Παιδείας, τῶν Σχολῶν τοῦ Ὁργανισμοῦ Ἀπασχολήσεως Ἑργατικῶν Δυναμικῶν (ΟΑΕΔ) καί τῶν Δημοσίων Σχολῶν Ἑμπορικοῦ Ναυτικοῦ.

Μοναδικὴ φροντίδα τοῦ Ἰδρύματος σ' αὐτὴ τὴν ἐκδοτικὴν του προσπάθειαν ἦταν καί εἶναι ἡ ποιότητα τῶν βιβλίων, ἀπὸ ἀποψη ὅχι μόνον ἐπιστημονικὴν, παιδαγωγικὴν καί γλωσσικὴν, ἀλλὰ καί ἀπὸ ἀποψη ἐμφανίσεως, ὥστε τὸ βιβλίον νά ἀγαπηθεῖ ἀπὸ τοὺς νέους.

Γιὰ τὴν ἐπιστημονικὴν καί παιδαγωγικὴν ποιότητα τῶν βιβλίων, τὰ κείμενα ὑποβάλλονται σέ πολλὰς ἐπεξεργασίας καί βελτιώνονται πρὶν ἀπὸ κάθε νέα ἐκδόσιν.

Ἰδιαίτερη σημασία ἀπέδωσε τὸ Ἰδρυμα ἀπὸ τὴν ἀρχὴν στὴν ποιότητα τῶν βιβλίων ἀπὸ γλωσσικὴν ἀποψη, γιατί πιστεύει ὅτι καί τὰ τεχνικὰ βιβλία, ὅταν εἶναι γραμμένα σέ γλῶσσα ἄρτια καί ὁμοιόμορφη ἀλλὰ καί κατάλληλη γιὰ τὴν στάθμην τῶν μαθητῶν, μποροῦν νά συμβάλλουν στὴν γλωσσικὴ διαπαιδαγγωγή τῶν μαθητῶν.

Ἐτσι μὲ ἀπόφασιν πού πάρθηκε ἤδη ἀπὸ τὸ 1956 ὅλα τὰ βιβλία τῆς Βιβλιοθήκης τοῦ Τεχνίτη, δηλαδὴ τὰ βιβλία γιὰ τίς Κατώτερες Τεχνικὰς Σχολάς, ὅπως ἀργότερα καί γιὰ τίς Σχολάς τοῦ ΟΑΕΔ, εἶναι γραμμένα σέ γλῶσσα δημοτικὴ μὲ βάση τὴν γραμματικὴν τοῦ Τριανταφυλλίδη, ἐνὺν ὅλα τὰ ἄλλα βιβλία εἶναι γραμμένα στὴν ἀπλὴ καθαρεύουσα. Ἡ γλωσσικὴ ἐπεξεργασία τῶν βιβλίων γίνεται ἀπὸ φιλόλογους τοῦ Ἰδρύματος καί ἔτσι ἐξασφαλίζεται ἡ ἐνιαία σύνταξις καί ὁρολογία κάθε κατηγορίας βιβλίων.

Ἡ ποιότητα τοῦ χαρτιοῦ, τὸ εἶδος τῶν τυπογραφικῶν στοιχείων, τὰ σωστά σχήματα καὶ ἡ καλαίσθητη σελιδοποίηση, τὸ ἐξώφυλλο καὶ τὸ μέγεθος τοῦ βιβλίου περιλαμβάνονται καὶ αὐτὰ στίς φροντίδες τοῦ Ἰδρύματος.

Τὸ Ἰδρυμα θεώρησε ὅτι εἶναι ὑποχρέωσή του, σύμφωνα μέ τὸ πνεῦμα τοῦ ἰδρυτῆ του, νά θέσει στήν διάθεση τοῦ Κράτους ὅλη αὐτὴ τήν πείρα του τῶν 20 ἐτῶν, ἀναλαμβάνοντας τήν ἔκδοση τῶν βιβλίων καὶ γιά τίς νέες Τεχνικές καὶ Ἑπαγγελματικές Σχολές καὶ τὰ νέα Τεχνικά καὶ Ἑπαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα μέ τὰ Ἀναλυτικά Προγράμματα τοῦ Κ.Ε.Μ.Ε.

Τά χρονικά περιθώρια γι' αὐτὴ τήν νέα ἐκδοτικὴ προσπάθεια ἦταν πολὺ περιορισμένα καὶ ἴσως γι' αὐτό, ἰδίως τὰ πρῶτα βιβλία αὐτῆς τῆς σειρᾶς, νά παρουσιάσουν ἀτέλειες στὴ συγγραφή ἢ στήν ἐκτύπωση, πού θά διορθωθοῦν στὴ νέα τους ἔκδοση. Γι' αὐτό τὸ σκοπὸ ἐπικαλούμαστε τήν βοήθεια ὅλων ὅσων θά χρησιμοποιοῦν τὰ βιβλία, ὥστε νά μᾶς γνωστοποιήσουν κάθε παρατήρησή τους γιά νὰ συμβάλλουν καὶ αὐτοὶ στὴ βελτίωση τῶν βιβλίων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παπᾶς, Ὁμ. Καθηγητῆς ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ.-Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Ἐπίτιμος Διοικητῆς ΟΤΕ, Ἀντιπρόεδρος.

Μιχαὴλ Γ. Ἀγγελόπουλος, Τακτικὸς Καθηγητῆς ΕΜΠ, τ. Διοικητῆς ΔΕΗ.

Παναγιώτης Χατζηγιάννου, Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Γεν. Δ/ντῆς Ἑπαγ/κῆς Ἐκπ. Ὑπ. Παιδείας.

Ἐπιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ροῦσσος, Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ.

Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, Κ. Α. Μανάφης, Καθηγητῆς Φιλοσοφικῆς Σχολῆς Παν/μίου Ἀθηνῶν.

Γραμματεὺς, Δ. Π. Μεγαρίτης.

Διατελέσαντα μέλη ἢ σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος Κακριδῆς † (1955 - 1959) Καθηγητῆς ΕΜΠ, **Ἀγγελος Καλογεράς** † (1957 - 1970) Καθηγητῆς ΕΜΠ, **Δημήτριος Νιάνιαν** (1957 - 1965) Καθηγητῆς ΕΜΠ, **Μιχαὴλ Σπετσιῆρης** (1956 - 1959), **Νικόλαος Βασιώτης** (1960 - 1967), **Θεόδωρος Κουζέλης** (1968 - 1976) Μηχ.— Ἡλ. ΕΜΠ.



Ε 4 ΧΗΜ
Καγαράκης, Κων/νος Α.

Γ' ΤΑΞΗ ΤΕΧΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

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

ΑΘΗΝΑ
1981

002
408
ET2B
2167

ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΚΩΣΤΑΣ Α. ΚΑΥΑΡΑΚΗΣ
ΛΕΩΝ ΚΩΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΜΕΤΑΦΡΑΣΤΗΣ
ΕΚΔΟΣΕΙΣ Κ. Μ. Π.

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΗΣ ΒΟΥΛΗΣ
ΕΔΩΡΗΣΑΤΟ

Εξέλιξη 1/1000
1608 1982

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τό βιβλίο τῆς Χημικῆς Τεχνολογίας τῆς Γ' Τάξεως τοῦ τμήματος Χημικῶν τῶν Τεχνικῶν Λυκείων ἀποτελεῖ συνέχεια τοῦ βιβλίου τοῦ ἀντίστοιχου μαθήματος τῆς Β' τάξεως. Ἐκεῖ ἀναπτύχθηκαν οἱ γενικές ἔννοιες σχετικά μέ τή χημική βιομηχανία καί ἐξετάσθηκαν οἱ κυριότερες φυσικές διεργασίες πού ἐφαρμόζονται κατά τήν παραγωγή τῶν χημικῶν προϊόντων.

Ἡ συμβολή τῶν φυσικῶν διεργασιῶν, ὅπως εἶδαμε, εἶναι πολύ σημαντική, ὅμως δέν καλύπτει, συνήθως, τό οὐσιαστικό ἔργο τῆς χημικῆς βιομηχανικῆς δραστηριότητας. Στίς περισσότερες περιπτώσεις ὁ ρόλος τῶν φυσικῶν διεργασιῶν παραμένει βοηθητικός καί προπαρασκευαστικός. Τώρα προχωροῦμε στήν ἐξέταση τῶν χημικῶν διεργασιῶν καί στήν περιγραφή τῶν ἀντιδραστῆρων στούς ὁποίους διεξάγονται. Ἐρχόμαστε δηλαδή στό κύριο ἀντικείμενο τῆς χημικῆς τεχνολογίας.

Ἡ ἀπόκτηση τῶν ἀπαραιτήτων γενικῶν γνώσεων γιά τίς βιομηχανικές διεργασίες καί συσκευές ἐπιτρέπει, στή συνέχεια τοῦ βιβλίου, τή συστηματική παρουσίαση τῶν σημαντικότερων κλάδων τῆς χημικῆς βιομηχανίας καί τήν περιγραφή τῆς παραγωγῆς τῶν κυριότερων χημικῶν προϊόντων, μέ τά ὁποῖα συμπληρώνεται ἡ ἀνάπτυξη τῆς ὕλης τοῦ μαθήματος, σύμφωνα μέ τό ἀναλυτικό πρόγραμμα τοῦ ΚΕΜΕ. Ἰδιαίτερη ἔμφαση δίνεται σέ μεθόδους καί προϊόντα, πού συνδέονται μέ τή συνεχῶς ἀναπτυσσόμενη ἐλληνική χημική βιομηχανία, ὅπως εἶναι ἡ παραγωγή τσιμέντου, λιπασμάτων, ζάχαρης, ἀλουμίνου, προϊόντων πετρελαίου κλπ., ὥστε ὁ μαθητής νά ἐξοικειωθεῖ, κατά τό δυνατόν, μέ τίς βιομηχανικές συνθήκες τῆς χώρας καί τίς παραγωγικές τῆς δυνατότητες. Ἡ συχνή χρησιμοποίηση ἀριθμητικῶν τιμῶν (θερμοκρασίες, πιέσεις, διαστάσεις, ἀποδόσεις, κόστος, στατιστικά παραγωγῆς) ἀποβλέπει ἀκριβῶς στήν ἀπόκτηση μιᾶς ἀντιλήψεως τῶν μεγεθῶν στίς βιομηχανικές δραστηριότητες, χωρίς βέβαια νά ἀπαιτεῖται ἡ ἀπομνημόνευσή τους.

Ἡ κατανομή τῆς ὕλης σέ 25 διδακτικές ἐνότητες, ὅσες εἶναι περίπου οἱ σχολικές ἐβδομάδες τοῦ ἔτους, μπορεῖ νά γίνει μέ τόν παρακάτω περίπου διαχωρισμό:

1.1 * 1.2-1.2.6 * 1.2.7-1.3 * 1.4 * 1.5-1.7 * 2.1-2.2.3 * 2.2.4-2.2.10 * 2.3 * 2.4-2.6 * 3.1-3.3 * 3.4-3.5 καί 4.1 * 4.2-4.3 * 4.4-4.6 καί 5.1 * 5.2-5.5 * 6.1-6.2.6 * 6.2.7-6.2.14 * 6.3-6.4 * 7.1, 7.2 * 7.3-7.4.1 * 7.4.2-7.6 * 8.1-8.2.6 * 8.2.7-8.3 * 8.4-8.4.7 * 8.4.8-8.4.16 * 8.5-8.6.

Στήν ανάπτυξη τοῦ περιεχομένου ἐπιδιώκεται ἐπίμονα ἡ ἐφαρμογή χρησίμων γνώσεων ἀπὸ τὰ μαθήματα τῶν προηγουμένων τάξεων, ὥστε νά διευκολύνεται ἡ συνδυασμένη ἀφομοίωσή του ἀπὸ τὸν μαθητὴ. Φαίνεται συγχρόνως, μ' αὐτόν τὸν τρόπο, ἡ ὑπαρξὴ λογικῆς συνέχειας στὴ διδασκαλία τῶν μαθημάτων του καὶ προβάλλεται ἡ ἀξία τῆς ἀποκτήσεως θεωρητικῶν καὶ γενικῶν γνώσεων γιὰ τὴν ἀντιμετώπιση τῶν πρακτικῶν προβλημάτων, μὲ τὰ ὁποῖα ἀσχολεῖται εἰδικότερα ἡ Χημικὴ Τεχνολογία.

Βασικὴ ἐπίσης πρόθεση τοῦ βιβλίου εἶναι νά δώσει κριτήρια γιὰ τὴν ἀντικειμενικὴ ἀντιμετώπιση τῶν προβλημάτων καὶ νά ἐνθαρρύνει τὸ μαθητὴ γιὰ αὐτοδύναμη κριτικὴ, ἀνεξαρτησία σκέψεως καὶ δημιουργικοὺς συλλογισμοὺς, στοιχεῖα ἀπαραίτητα γιὰ τὴ συγκρότησή του ὄχι μόνον ὡς ὑπεύθυνου τεχνικοῦ ἀλλὰ καὶ ὡς ὁλοκληρωμένου ἀτόμου.

Ἡ συμβολὴ τοῦ Τμήματος Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος Εὐγενίδου ἦταν πολύτιμη γιὰ τὴν παρουσίαση τῆς ὕλης τοῦ βιβλίου κατὰ τρόπον πού νά διευκολύνεται ἡ διδασκαλία τῆς στὴν τάξη καὶ ἡ κατανόησή της ἀπὸ τὸ μαθητὴ.

Ὁ συγγραφέας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1.1 Γενικά.

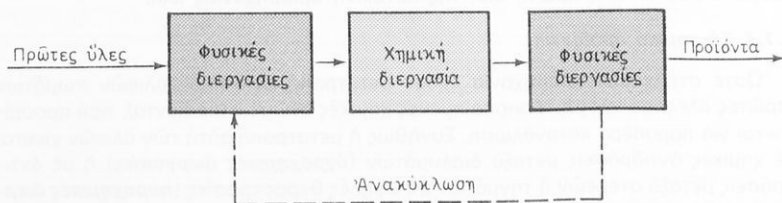
Η χημική βιομηχανία διαφέρει σε ένα ουσιαστικό χαρακτηριστικό από τους άλλους βιομηχανικούς κλάδους: Η παραγωγή των χημικών προϊόντων πραγματοποιείται με **μεταβολή στη χημική σύσταση ή τη φυσική κατάσταση της ύλης**, ενώ οι άλλες βιομηχανίες περιορίζονται στη μεταποίηση της μορφής μόνο της ύλης, χωρίς 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, έλασματα ή όλοκληρα αυτοκίνητα), τα προϊόντα τους όμως διατηρούν αμετάβλητη τη σύσταση των πρώτων υλών. Π.χ. 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 έλασματα που είναι ή πρώτη ύλη της αυτοκινητοβιομηχανίας κλπ.

1.1.1 Τα χημικά προϊόντα.

Όστε στη χημική βιομηχανία έχουμε μετατροπή διαφόρων υλικών 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 (**ύδροχημικές διεργασίες**) ή με αντιδράσεις μεταξύ στερεών ή τηγμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες (**πυροχημικές διεργασίες**). Το πλήθος των γνωστών χημικών ενώσεων είναι πολύ μεγάλο και αυξάνεται 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 150.000 ανόργανων και 1.800.000 οργανικών χημικών ενώσεων. Ένα μικρό όμως μόνο μέρος από αυτές (περίπου 500 ανόργανες και 10.000 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.

Στά **άνόργανα χημικά προϊόντα**, όπως τό τσιμέντο, τό γυαλί, τό θειικό όξύ, τά άζωτοϋχα καί φωσφορικά λιπάσματα, τά άνόργανα χρώματα κλπ., οι πρώτες ύλες είναι κυρίως άνόργανα όρυκτά. Στήν κατηγορία αυτή άνήκουν επίσης καί τά **μεταλλουργικά ηροϊόντα** (χάλυβας, άλουμίνιο, κράματα κλπ.), πού έχουν ως πρώτες ύλες τά διάφορα μεταλλεύματα. Τά **όργανικά χημικά προϊόντα**, αντίθετα, προέρχονται άπό φυτικές καί ζωικές πρώτες ύλες καί άπό άνθρακοϋχα όρυκτά όπως τό κάρβουνο, τό πετρέλαιο καί τό φυσικό άέριο. Τέτοια προϊόντα είναι τό χαρτί, τό σαπούνι, τό καουτσούκ, τά υγρά καύσιμα καί λιπαντικά, τά πλαστικά, τά όργανικά χρώματα, τά άπορρυπαντικά, τά έκρηκτικά κλπ. Στά όργανικά χημικά προϊόντα μπορούμε νά κατατάξομε επίσης τά **τρόφιμα** καί τά **ποτά** πού παράγονται μέ βιομηχανική κατεργασία καί χημικές μετατροπές (ζάχαρη, σπορέλαια, κρασί, μύρα κλπ.).

Έδω θά πρέπει νά διευκρινήσομε ότι άνθρακοϋχα όρυκτά καταναλώνονται επίσης καί στίς βιομηχανίες παραγωγής των περισσοτέρων άνοργάνων χημικών προϊόντων. Ή κατανάλωσή τους όμως εκεί είναι άποκλειστικά γιά τήν καύση τους καί τήν παραγωγή θερμικής ενέργειας, άπαραίτητης γιά τή διεξαγωγή πολλών φυσικών καί χημικών διεργασιών. Στίς όργανικές χημικές βιομηχανίες όμως, τά άνθρακοϋχα όρυκτά καί κυρίως τό πετρέλαιο, δέν χρησιμοποιοϋνται μόνο γιά τήν παραγωγή ενέργειας, αλλά μετατρέπονται τά ίδια σέ προϊόντα ή συμμετέχουν στίς χημικές αντιδράσεις — γιά τή σύνθεση των μορίων των χημικών ενώσεων — άπό τίς όποιες άποτελοϋνται τά συνθετικά όργανικά χημικά προϊόντα. Τά προϊόντα αυτά όνομάζονται **πετροχημικά** καί καλύπτουν, όπως θά δοϋμε παρακάτω, ένα εύρύτατο πεδίο έφαρμογών, άπό τά πλαστικά μέχρι τά συνθετικά άπορρυπαντικά καί χρώματα καί άπό τά φάρμακα μέχρι τό συνθετικό καουτσούκ καί τά έκρηκτικά. Συγκεκριμένα, τά πετροχημικά προϊόντα αποτελοϋν πάνω άπό τό 90% τής συνολικής ποσότητας των όργανικών χημικών προϊόντων καί τό 60% τής παραγωγής των χημικών προϊόντων γενικά.



Σχ. 1.1α.

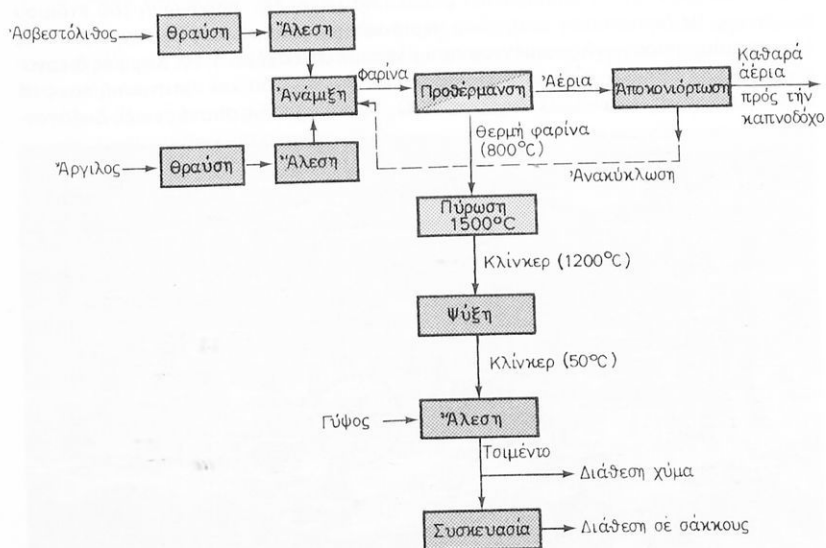
Διαδοχή των φυσικών καί χημικών διεργασιών κατά τήν παραγωγή των χημικών προϊόντων.

1.1.2 Φυσικές καί χημικές διεργασίες.

Όπως δείχνει τό διάγραμμα τοϋ σχήματος 1.1α, κατά τήν παραγωγή των χημικών προϊόντων προηγείται συνήθως μία σειρά άπό **φυσικές διεργασίες**, γιά τήν προετοιμασία των πρώτων υλών, ώστε νά άποκτήσουν τήν κατάλληλη καθαρότητα, φυσική κατάσταση καί ενέργεια, γιά τήν πραγματοποίηση τής επιδιωκόμενης **χημικής διεργασίας** μέ τόν εύνοϊκότερο δυνατό τρόπο. Ύστερα άπό τή χημική διεργασία ακολουθοϋν συνήθως άλλες φυσικές διεργασίες γιά τόν διαχωρισμό καί τήν παραλαβή των προϊόντων, τόν καθαρισμό, τή συσκευασία τους κλπ. Συχνά ή

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 αναξιοποίητες. Αναμιγνύονται δηλαδή με νέες ποσότητες πρώτων υλών και οδηγούνται για να συμμετάσχουν πάλι στη χημική διεργασία.

Ως παράδειγμα βιομηχανικού συνδυασμού φυσικών και χημικών διεργασιών ως πάρομο τη μέθοδο παραγωγής του τσιμέντου. Στο διάγραμμα του σχήματος 1.1β, βλέπουμε μία σειρά από φυσικές διεργασίες (θραύση, ανάμιξη και άλεσμα του ασβεστολίθου και της άργιλου για το σχηματισμό της φαρίνας, προθέρμανση της φαρίνας) που προετοιμάζουν τις πρώτες ύλες για την κύρια χημική διεργασία του έργουστασίου, δηλαδή την πύρωσή τους και τη μετατροπή τους σε μίγμα οξειδίων, το κλίνκερ. Ακολουθεί μία 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 κονιορτού των αερίων προθερμάνσεως της φαρίνας) που συμπληρώνει τη βιομηχανική διαδικασία και καταλήγει στο έμπορεύσιμο προϊόν, δηλαδή το τσιμέντο σε σάκκους ή χύμα.



Σχ. 1.1β.

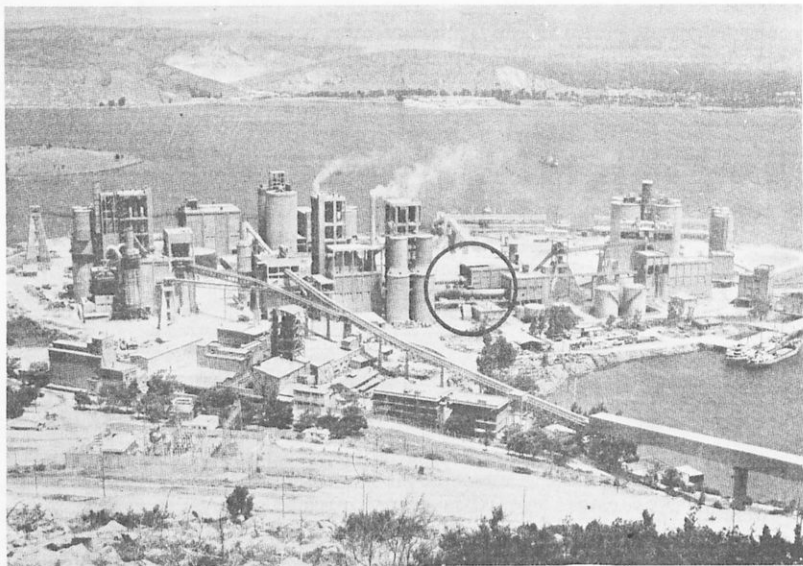
Σχηματικό διάγραμμα των κυριότερων βιομηχανικών διεργασιών κατά την παραγωγή του τσιμέντου. Οι φυσικές διεργασίες σημειώνονται με μπλε χρώμα και οι χημικές με κόκκινο.

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

διεργασία πού αυξάνει τή θερμική ενέργεια τής φαρίνας χρησιμοποιώντας τή θερμότητα τών καυσαερίων. "Όταν όμως, όπως στο παράδειγμα του διαγράμματος, εφαρμόζεται μέθοδος πού ανεβάσει τήν προθέρμανση τής φαρίνας σέ υψηλότερη θερμοκρασία (π.χ. μέχρι τούς 800°C), τότε ή μετατροπή τών πρώτων ύλων σέ όξειδια αρχίζει νά πραγματοποιείται ήδη στους κυκλῶνες προθερμάνσεως. "Η μετατροπή συμπληρώνεται στή συνέχεια στήν κάμινο πυρώσεως πού θερμαίνεται μέχρι τούς 1500°C περίπου. Έχομε δηλαδή τή διεξαγωγή μιᾶς φυσικῆς διεργασίας κατά τό πρώτο στάδιο τής προθερμάνσεως καί μιᾶς χημικῆς διεργασίας κατά τό δεύτερο στάδιο τής, ἐνῶ τά ὑλικά ἐξακολουθοῦν νά βρίσκονται στήν ἴδια βιομηχανική συσκευή, στόν κυκλῶνα.

Στό ἴδιο διάγραμμα βλέπομε καί ἓνα παράδειγμα ἀνακυκλώσεως πρώτων ύλων. Οἱ λεπτοί κόκκοι τής φαρίνας πού παρασύρονται ἀπό τά καυσαέρια ἔξω ἀπό τήν κάμινο πυρώσεως καί τόν κυκλῶνα προθερμάνσεως, κατακρατοῦνται στά φίλτρα ἀποκονιορτώσεως καί ἐπιστρέφουν στοῦ κύκλωμα τής παραγωγῆς, ὥστε νά μετατραποῦν τελικά σέ τσιμέντο.

Τό διάγραμμα τοῦ σχήματος 1.1β δείχνει πόσο μεγάλο εἶναι τό πλήθος τών φυσικῶν διεργασιῶν πού ἐξυπηρετοῦν τήν πραγματοποίηση τής χημικῆς διεργασίας ἢ πού ὁλοκληρώνουν τή βιομηχανική διαδικασία μέχρι τήν παραγωγή τοῦ ἔτοιμου προϊόντος. "Η διαπίστωση αὐτή εἶναι περισσότερο φανερή στή φωτογραφία ἐνός ἐργοστασίου παραγωγῆς τσιμέντου πού βλέπομε στό σχῆμα 1.1γ. Χημικές διεργασίες, δηλαδή πύρωση τοῦ ἀσβεστολίθου καί τής ἀργίλου καί μετατροπή τους σέ κλίνκερ (μίγμα ὀξειδίων CaO , Al_2O_3 καί SiO_2 καθορισμένης συστάσεως), διεξάγον-



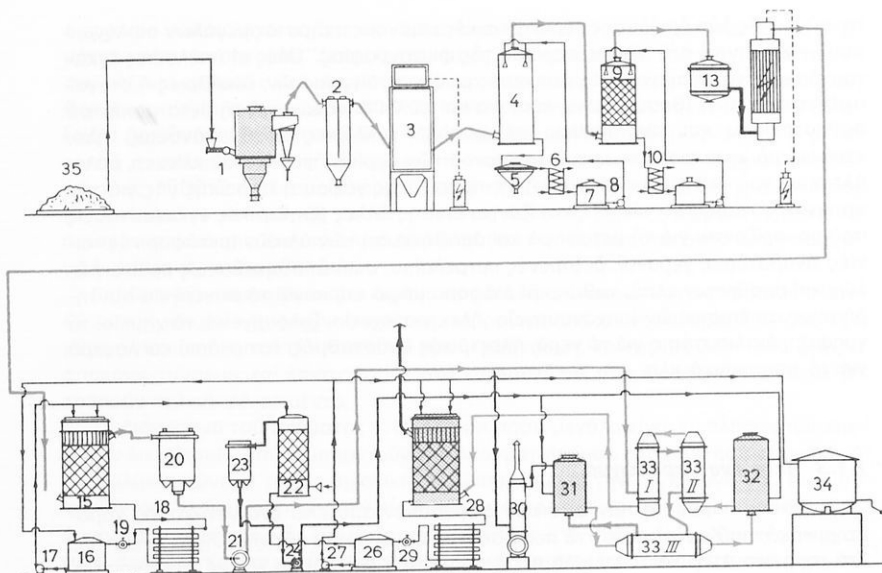
Σχ. 1.1γ.

Φωτογραφία ἐνός μεγάλου ἐργοστασίου παραγωγῆς τσιμέντου κοντά στή Χαλκίδα. Ὁ κύκλος δείχνει τή θέση τών περιστροφικῶν καμίνων.

ται μόνο στis 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 άσβεστόλιθου και της άργιλου σε φάρινα, κυκλώνες προθερμάνσεως, ήλεκτροφίλτρα κατακρατήσεως του κονιορτού των αερίων, ψυγεία του κλίνκερ, μύλοι αλέσεως του κλίνκερ και αναμικτήρες προσθήκης γύψου ή θηραϊκής γής για την παραγωγή τσιμέντου κλπ.). Εικονίζονται επίσης άλλες βοηθητικές εγκαταστάσεις που προορίζονται για τη μεταφορά και αποθήκευση των υλικών (μεταφορικές ταινίες, αναβατόρια, γερανοί, δεξαμενές πετρελαίου, σιλό αποθηκεύσεως πρώτων υλών και προϊόντων κλπ.), καθώς και διάφορα μικρά κτίρια για τα συνεργεία συντηρήσεως και έπισκευών (μηχανουργείο, ηλεκτροτεχνείο, ξυλουργείο), το χημείο, τα γραφεία, άντλιοστάσιο για το νερό, ηλεκτρικός υποσταθμός, έσπιατόριο 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 έργοστάσια 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. Άς πάρουμε τώρα ένα άλλο παράδειγμα παραγωγής χημικού προϊόντος και άς χρησιμοποιήσουμε ένα διαφορετικό τρόπο που έχουμε γνωρίσει για τη συμβολική άπεικόνιση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, τό κατασκευαστικό διάγραμμα. Στο σχήμα 1.1δ βλέπουμε ότι από τις δεκάδες βιομηχανικών συσκευών που περιλαμβάνονται σε ένα εργοστάσιο παραγωγής θειικού οξέος, μόνο σε τρεις ή τέσσερις πραγματοποιούνται χημικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, χημικές μεταβολές έχουμε στην κάμινο καύσεως του σιδηροπυρίτη και παραγωγής του διοξειδίου του θείου (άριθμός 1 στο διάγραμμα) και στους δύο διαδοχικούς μετατροπείς (άρ. 31 και 32) όπου τό διοξείδιο του θείου αναμειγνύεται με άερα και έρχεται σε έπαφή με τό στερεό καταλύτη, ώστε νά οξειδωθεί και νά μετατραπεί σε τριοξείδιο του θείου. Επίσης στον πύργο άπορροφήσεως (άρ. 25) γίνεται διάλυση του τριοξειδίου του θείου σε θειικό όξύ, περιεκτικότητας περίπου 80% σε H_2SO_4 (τό υπόλοιπο 20% είναι νερό), με αποτέλεσμα νά ένώνεται τό SO_3 με τό νερό αυτό και νά σχηματίζεται θειικό όξύ ύψηλότερης περιεκτικότητας (συνήθως 98-100% H_2SO_4). Μπορεί στή συνέχεια τό θειικό όξύ νά έμπλουτίζεται με μεγαλύτερη ποσότητα SO_3 σε μορφή διαλύματος και νά σχηματίζεται τό «άτμιζόν» θειικό όξύ (ή «όλεουμ», όπως είναι ή συνηθέστερη όνομασία του). Έχομε δηλαδή έδω, σε άντίθεση με τόν κυκλώνα προθερμάνσεως της φαρίνας στο παράδειγμα της παραγωγής τσιμέντου, μία χημική διεργασία (ένυδάτωση οξειδίου) κατά τό πρώτο στάδιο και μία φυσική διεργασία (διάλυση αερίου σε ύγρό) κατά τό δεύτερο στάδιο της άπορροφήσεως του SO_3 από τό διάλυμα του θειικού οξέος. Στις υπόλοιπες βιομηχανικές συσκευές του διαγράμματος διεξάγονται άποκλειστικά φυσικές διεργασίες. Ειδικότερα, όπως θά δοΰμε σε έπόμενο κεφάλαιο, γίνεται ψύξη αερίων στis συσκευές άρ. 2 και 4, ψύξη ύγρών (άρ. 6, 10, 18 και 28), ξήρανση άε-

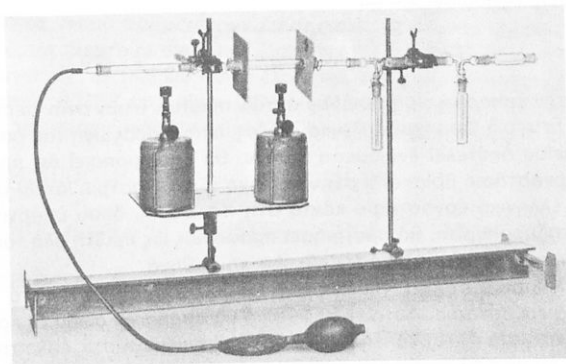


Σχ. 1.16.

Τό λεπτομερές κατασκευαστικό διάγραμμα ενός εργοστασίου παραγωγής θειικού οξέος από σιδηρο-
 πυρίτη με τη μέθοδο της έπαφής. Χημικές διεργασίες διεξάγονται μόνο στις βιομηχανικές συσκευές
 που σημειώνονται με κόκκινο χρώμα. Ή μπλε γραμμή δείχνει την κύρια διαδρομή του SO_2 και ή κόκ-
 κινη του SO_3 .

ρίων (άρ. 15), θέρμανση αερίων (άρ. 30, 33I, 33II και 33III), πλύση αερίων (άρ. 9), κατακράτηση κονιορτού αερίων (άρ. 3 και 14), κατακράτηση σταγόνων υγρού σέ άέρια (άρ. 20 και 23), άντληση υγρών (άρ. 8, 12, 17, 19, 24 και 27), προώθη-
 ση αερίων με φυσητήρα (άρ. 21), καθίζηση αιώρημάτων (άρ. 5), άπαέρωση υγρών (άρ. 22), ανάμιξη υγρών (άρ. 29), αποθήκευση αερίων (άρ. 13), αποθήκευση υ-
 γρών (άρ. 7, 11, 16, 26 και 34) και αποθήκευση στερεών σέ σωρούς (άρ. 35). Σέ αντίθεση όμως με τό σχετικά μικρό πλήθος τους μέσα στό εργοστάσιο, οι βιομη-
 χανικές συσκευές τών χημικών διεργασιών αποτελούν τά περισσότερα καίρια ση-
 μεία γιά τήν όμαλή λειτουργία κάθε χημικής βιομηχανίας. Αυτό γιατί εκεί πραγ-
 ματοποιούνται οι μεταβολές τής ύλης πού καθορίζουν τήν παραγωγική ικανότητα
 τής βιομηχανίας και διαμορφώνουν ουσιαστικά τό κόστος παραγωγής τών χημικών
 προϊόντων.

Γιά νά επανέλθομε σέ άπλούστερες καί γνωστότερες εικόνες, συγκρίνομε τό
 κατασκευαστικό διάγραμμα τής βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος του
 σχήματος 1.1δ με τή φωτογραφία τής εργαστηριακής συσκευής παρασκευής θει-
 κοϋ οξέος του σχήματος 1.1ε. Ή άπλότητά της είναι τώρα έντυπωσιακή. Στό εργα-
 στήριο δέν ένδιαφέρει ή απόδοση τής αντίδράσεως ούτε περιέχονται άκαθαρσίες
 στά αντίδραστήρια πού χρησιμοποιούνται. Ήπομένως δέν χρειάζεται ή διεξαγωγή
 φυσικών διεργασιών γιά καθαρισμούς, ψύξεις, άνακυκλώσεις υλικών, άνακτήσεις
 θερμότητας κλπ. Ή εργαστηριακή συσκευή αποτελείται μόνον από δύο γυάλινους
 σωλήνες, όπου με τή βοήθεια καυστήρων ύγραερίου γίνεται αντίστοιχα ή καύση



Σχ. 1.1ε.

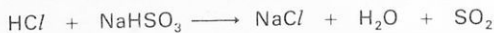
Έργαστηριακή συσκευή παρασκευής θειικού οξέος. Ο αέρας για την καύση του θείου εισάγεται στο αριστερό μέρος της συσκευής με τη βοήθεια του ελαστικού πουάρ.

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.

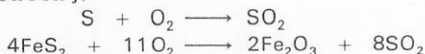
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διεξαγωγή των χημικών διεργασιών στη βιομηχανία έχει ως σκοπό την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων στις πρώτες ύλες, ώστε να μεταβληθεί η σύστασή τους και έτσι να σχηματισθούν τα χημικά προϊόντα. Έκτελείται δηλαδή μία αντίδραση παρασκευής της χημικής ένωσης, που έχει τη σύσταση του επιδιωκόμενου 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 οξίνου 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 αντισυμβατικό και παράλογο να χρησιμοποιηθεί μία από τις αντιδράσεις αυτές για τη **βιομηχανική παραγωγή** του διοξειδίου του θείου, αφού το προϊόν αυτό σχηματίζεται επίσης με κατανάλωση άλλων πολύ φθηνότερων πρώτων υλών, π.χ. το όρυκτό θείο και ο σιδηροπυρίτης. Εκλέγεται λοιπόν μία από

τίς αντιδράσεις οξειδώσεως:



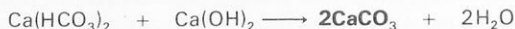
ανάλογα με την έμπορική τιμή των δύο αυτών πρώτων ύλων στην περιοχή του έργοστασίου. Έτσι μία βιομηχανία θειικού οξέος, στην παραγωγή του οποίου το διοξείδιο του θείου αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν, θα χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το θείο αν το έργοστάσιο βρίσκεται στην περιοχή των θειοστρωμάτων του Τέξας,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

Βλέπουμε λοιπόν ότι άλλες χημικές αντιδράσεις εφαρμόζονται στο εργαστήριο και άλλες στο έργοστάσιο. Αυτό είναι φυσικό να συμβαίνει αφού τα κριτήρια είναι διαφορετικά στη μία ή στην άλλη περίπτωση. Η επιδίωξη στις εργαστηριακές μεθόδους είναι κυρίως η παρασκευή των χημικών ενώσεων με εύκολο τρόπο και σέ όσο το δυνατό πιο καθαρή μορφή, ενώ το κόστος των αντιδραστηρίων (που άλλωστε 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**.

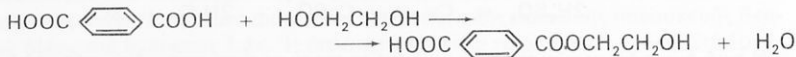
Από τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τις βιομηχανικές διεργασίες, άλλες είναι **μεταθετικές**, κατά τις οποίες ο αριθμός οξειδώσεως των στοιχείων δεν μεταβάλλεται, και άλλες είναι **οξειδοαναγωγικές** και συνοδεύονται από μεταβολή του αριθμού οξειδώσεως ορισμένων από τα στοιχεία που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

1.2.1 Έξουδετερώσεις και έστεροποιήσεις.

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



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

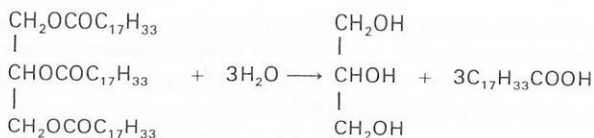


παράγεται μία κατηγορία εστέρων που πολυμερίζονται και σχηματίζουν πολυεστέρες, από τους οποίους κατασκευάζονται συνθετικές ύφανσιμες ύλες με μεγάλες εφαρμογές (τερυλέν, ντάκρον).

1.2.2 Υδρολύσεις, αφυδατώσεις και ενυδατώσεις.

Σέ όλες τις αντιδράσεις της προηγούμενης παραγράφου σχηματίζεται νερό ως

παραπροϊόν. Μόρια νερού συμμετέχουν επίσης στις παρακάτω χημικές αντιδράσεις, οι οποίες όμως απαιτούν συνήθως έντονότερες ενεργειακές συνθήκες. Στή σαπωνοβιομηχανία π.χ., φυτικά και ζωικά έλαια και λίπη αναμινγούνται 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 τó έλαϊκό όξύ:



Υδρόλύσεις εφαρμόζονται επίσης στην παραγωγή άνοργάνων χημικών προϊόντων, όπως π.χ. ή υδρολυτική διάσπαση του διαλύματος του μεταργιλικού ή άργιλικού νατρίου και ό σχηματισμός αδιάλυτου υδροξειδίου (ένυδρης άλουμίνας), ένδιάμεσου προϊόντος γιά τήν παραγωγή του άλουμινίου:



Οί συνθήκες γιά τήν υδρόλυση αυτή είναι ήπιες (θερμοκρασία 58°C και άτμοσφαιρική πίεση), αλλά ή ταχύτητα τής αντιδράσεως είναι πολύ βραδεία. Πρέπει λοιπόν ό χρόνος παραμονής του διαλύματος του άργιλικού νατρίου στις δεξαμενές υδρολυτικής διασπάσεως (σχ. 1.2α) νά είναι πολύ μεγάλος, 30 ως 36 ώρες, ώστε νά συμπληρωθεϊ ή υδρόλυση σέ ίκανοποιητικό βαθμό.



Σχ. 1.2α.

ειρά μεγάλων κατακορύφων μεταλλικών δεξαμενών υδρολυτικής διασπάσεως άργιλικού νατρίου σέ ένα έργοστάσιο παραγωγής άλουμινίου. Η χωρητικότητα κάθε δεξαμενής είναι 3.000 m³.

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



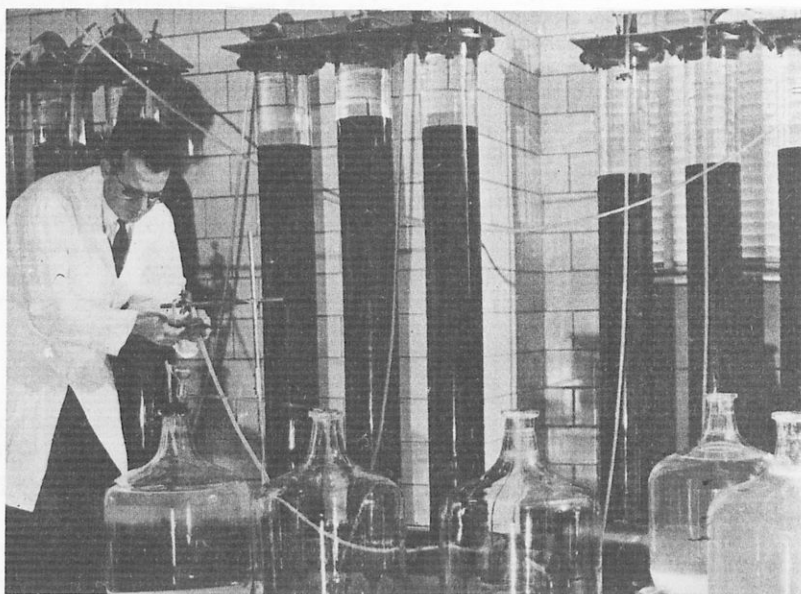
διεξάγεται αυθόρμητα με έντονη έκλυση θερμότητας. Το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή την **απόσπαση** μορίων νερού, έχουμε στην παραγωγή ημιυδρίτη γύψου, ενός προϊόντος που σχηματίζει πλαστική μάζα και χρησιμοποιείται στην οικοδομική. Παράγεται με αφυδάτωση του όρυκτου γύψου:



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

1.2.3 Ίοντα ανταλλαγής.

Ορισμένα στερεά σώματα πολύπλοκης χημικής συστάσεως (όρυκτά, συνθετικές ρητίνες κλπ.) σε μορφή κόκκων παρουσιάζουν την αυθόρμητη τάση να ανταλλάσσουν τα κατιόντα ή ανιόντα τους με τα κατιόντα ή ανιόντα των διαλυμάτων που τα περιβρέχουν. Π.χ. στη φωτογραφία του σχήματος 1.2β βλέπουμε μία σειρά από κατακόρυφες γυάλινες στήλες που περιέχουν **ιονταναλλακτικές 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 τούς 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 άσβεστίου και μαγνησίου από άλατα νατρίου, κατά τη διέλευσή του από στρώμα ρητίνης ανταλλαγής κατιόντων:



Έδω τό R συμβολίζει τό υπόλοιπο τμήμα τής ρητίνης, πέρα από τό κατιόν πού ανταλλάσσεται. Μία ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων, π.χ. ύδροξυλίων, συμβολίζεται, αντίστοιχα, ως R'(OH)₂ και δίνει αντιδράσεις όπως:



1.2.4 Άλλες μεταθετικές αντιδράσεις.

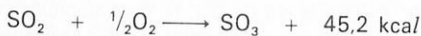
Έκτός από τίς παραπάνω κατηγορίες, χρησιμοποιούνται επίσης στη χημική βιομηχανία και πολλές άλλες μεταθετικές αντιδράσεις, όπως π.χ. η **διπλή αντικατάσταση** κατά τη θέρμανση σέ καμίνους μίγματος χλωριούχου νατρίου και θειικού οξέος για τήν παραγωγή ύδροχλωρίου. Ή σύσταση των παραπροϊόντων εξαρτάται από τή θερμοκρασία τής καμίνου:



1.2.5 Ήξειδώσεις, αναγωγές και ύδρογονώσεις.

Οι αντιδράσεις όξειδοαναγωγής συνοδεύονται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, από μεταβολή του αριθμού όξειδώσεως των στοιχείων, δηλαδή από αποβολή ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από τά άτομα των αντιδρώντων σωμάτων. Ή διέγερση των ατόμων για τήν ανταλλαγή των ηλεκτρονίων και τήν πραγματοποίηση των αντιδράσεων αυτών απαιτεί συνήθως ύψηλές θερμοκρασίες ή καταλύτες και συνοδεύεται συχνά από τήν κατανάλωση ή τήν έκλυση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

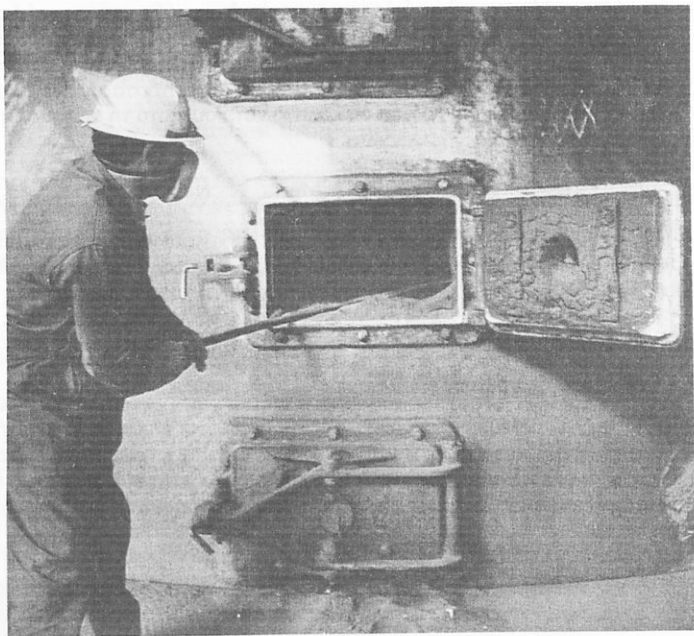
Π.χ. ή όξείδωση του διοξειδίου του θείου πρός τριοξείδιο κατά τήν παραγωγή του θειικού όξέος



είναι έντονα έξώθερμη και διεξάγεται βιομηχανικά στους 500°C με καταλύτη πεντοξείδιο του βαναδίου (V₂O₅). Έξώθερμη και καταλυτική είναι επίσης ή όξείδωση τής άμμωνίας πρός μονοξείδιο του άζώτου κατά τήν παραγωγή νιτρικού όξέος:



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



Σχ. 1.2γ.

Φρύξη σιδηροπυρίτη σέ βιομηχανική κάμινο.

Σέ πολλές ὅμως περιπτώσεις οἱ ὀξειδώσεις καί κυρίως οἱ διάφορες καύσεις διεξάγονται χωρίς καταλύτες καί σέ σχετικά λιγότερο ὑψηλές θερμοκρασίες. Π.χ. ἡ φρύξη τοῦ σιδηροπυρίτη, δηλαδή ἡ καύση του σέ ρεῦμα ἀέρα, πραγματοποιεῖται σέ καμίνο (σχ. 1.2γ) σέ θερμοκρασία 450°C περίπου:



Ἐκτός ἀπό τό ὀξυγόνο τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρα, στή χημική βιομηχανία χρησιμοποιοῦνται καί ἄλλα ὀξειδωτικά σώματα, ὅπως τό ὑπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4), τὰ διχρωμικά ἄλατα ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ καί $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), τό ὑποχλωριῶδες νάτριο (NaClO), τό ὄλεο (διάλυμα SO_3 σέ H_2SO_4), τό ὑπεροξείδιο τοῦ ὕδρογόνου (H_2O_2). Τό ἀτμοσφαιρικό ὀξυγόνο εἶναι ὅμως τό φθηνότερο ἀπό ὅλα καί προτιμᾶται ἡ χρήση του σέ ὅλες τίς περιπτώσεις πού μπορεῖ νά πραγματοποιηθεῖ ἡ ὀξείδωση μέ αὐτό.

Συγκεκριμένα, ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀέρας περιέχει 23,2% κατὰ βάρος ὀξυγόνο καί τό κόστος του εἶναι σχεδόν ἀσήμαντο, ἀφοῦ προέρχεται μόνον ἀπό τῆς δαπάνης γιά τόν καθαρισμό τοῦ ἀέρα σέ φίλτρα καί γιά τή λειτουργία τοῦ ἀεροσυμπιεστή πού τόν ἀναρροφᾷ ἀπό τήν ἀτμόσφαιρα. Ἀλλά καί τό καθαρό ὀξυγόνο, πού παρασκευάζεται μέ ὑδροποίηση καί ἀπόσταξη τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρα, ἔχει σχετικά πολύ μικρό κόστος παραγωγῆς, ὅπως φαίνεται ἀπό τή σύγκριση στόν πίνακα 1.2.1

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.1

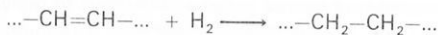
Τό κόστος (περίπου) των κυριότερων βιομηχανικών οξειδωτικών σωμάτων

Όξυγόνο καθαρό (100%)	5 δρχ/kg
Υποχλωριώδες νάτριο	30 δρχ/kg
Διχρωμικό νάτριο	50 δρχ/kg
Διχρωμικό κάλιο	60 δρχ/kg
Όλεομ (περιεκτικότητα 40% σέ έλεύθερο SO ₃)	80 δρχ/kg
Υπερμαγγανικό κάλιο	100 δρχ/kg
Υπεροξειδίο του ύδρογόνου (περιεκτικότητα 30%)	120 δρχ/kg

Οι θερμοκρασίες διεξαγωγής των **άναγωγών** όπως καί στίς οξειδώσεις κυμαίνονται σέ μεγάλα όρια. Π.χ. ή άναγωγή των σιδηρομεταλλευμάτων στήν ύψικάμινο γιά τήν παραγωγή μεταλλικού σιδήρου (χυτοσιδήρου) κατά τή συνολική αντίδραση



πραγματοποιείται στούς 1100°C καί πάνω. Μιά ειδικότερη κατηγορία άναγωγών, οί **ύδρογονώσεις** όργανικών ένώσεων, διεξάγονται μέ τή βοήθεια καταλυτών σέ ήπιες κατά τό δυνατό συνθήκες, ώστε νά αποφεύγεται ή διάσπαση των σχετικά εύαισθήτων όργανικών σωμάτων. Π.χ. ή ύδρογόνωση των ελαίων, δηλαδή ή προσθήκη ατόμων ύδρογόνου στούς διπλούς δεσμούς των άκορετών λιπαρών όξέων,



γίνεται σέ θερμοκρασία 180°C καί πίεση 5–20 at μέ καταλύτη μεταλλικό νικέλιο.

Άλλα άναγωγικά βιομηχανικά σώματα, έκτός από τόν άνθρακα καί τό ύδρογόνο, είναι τό μίγμα μικρών τεμαχίων σιδήρου καί ύδροχλωρίου (πού έκλύει επίσης ύδρογόνο), ό διχλωριούχος κασσίτερος (SnCl₂), τόθειώδες νάτριο (Na₂SO₃) κλπ.

1.2.6 Ήλεκτρολυτικές καί άλλες ήλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Ή παροχή τής απαιτούμενης ενέργειας γιά τή διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μπορεί νά γίνει επίσης μέ ήλεκτρική μορφή σέ ήλεκτρολυτικές συσκευές. Κατά τήν ήλεκτρόλυση, στήν άνοδο πραγματοποιούνται **οξειδώσεις**, δηλαδή άπόσπαση ήλεκτρονίων από τά σώματα καί στήν κάθοδο πραγματοποιούνται **άναγωγές**, δηλαδή παροχή ήλεκτρονίων στά σώματα. Π.χ., κατά μία βιομηχανική μέθοδο ήλεκτρολυτικής παραγωγής χλωρίου καί νατρίου από χλωριούχο νάτριο, ή ήλεκτρολυτική συσκευή περιέχει τήγμα χλωριούχου νατρίου καί τά ήλεκτρόδια της συνδέονται μέ ήλεκτρική πηγή διαφοράς δυναμικού 7 V (σχ. 1.2δ). Τότε έχομε στήν άνοδο οξείδωση του άνιόντος χλωρίου

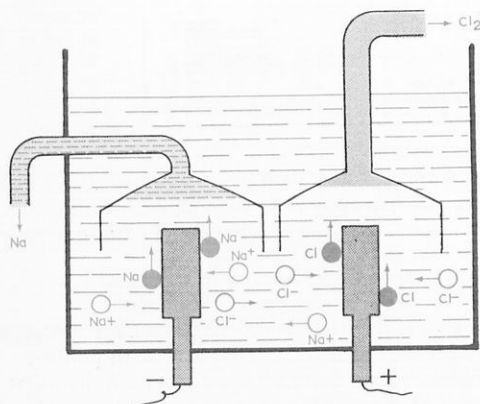


πού μετατρέπεται σέ άέριο χλώριο καί συγκεντρώνεται επάνω από τήν έπιφάνεια

του τήγματος. Συγχρόνως στην κάθοδο γίνεται αναγωγή του κατιόντος νατρίου



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

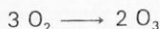


Σχ. 1.26.

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 αντίδρασης. 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 έκκενώσεων σε αέρια σώματα. Π.χ. το όζον παράγεται από το οξυγόνο καθώς διέρχεται από σωλήνες που βρίσκονται υπό τάση 10.000 ως 15.000 V. Η μεγάλη αυτή διαφορά δυναμικού δημιουργεί έκκενώσεις διά μέσου του οξυγόνου, που διεγείρουν τα μόριά του και σχηματίζουν τριατομικά μόρια όζοντος:

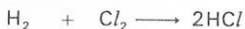
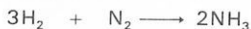


1.2.7 Άνόργανες και οργανικές συνθέσεις.

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

όργανικά χημικά προϊόντα επιδιώκεται ή οίκοδόμηση των μορίων τους με αντιδράσεις μεταξύ οργανικών ενώσεων και άλλων οργανικών ή άνοργάνων ενώσεων.

Παραδείγματα άνοργανης συνθέσεως είναι οι βιομηχανικές παρασκευές της αμμωνίας και του ύδροχλωρίου:

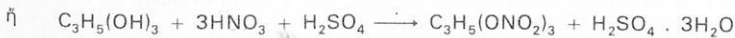
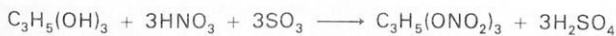


Πολύ συνηθέστερες είναι οι συνθετικές μέθοδοι παραγωγής έκρηκτικών, άπορρηπτικών, πρώτων ύλων πολυμερών και άλλων **όργανικών** χημικών προϊόντων. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται κυρίως στην εισαγωγή σε όργανικά μόρια διαφόρων ομάδων, όπως η νιτρική ρίζα ($-\text{NO}_2$), ή σουλφονική ρίζα ($-\text{SO}_3\text{H}$)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



Τό έλαιο (άτμίζον θεικό όξύ) δέν αναγράφεται συνήθως στη χημική έξίσωση τής συνθέσεως τής νιτρογλυκερίνης. Ή αίτία γιά τήν παράλειψη είναι ότι τό έλαιο δέν μετέχει στη χημική αντίδραση αλλά προστίθεται μόνο γιά τίς ύγροσκοπικές του ιδιότητες. Δηλαδή ό προορισμός του είναι νά δεσμεύσει τό μεγαλύτερο μέρος του νερού που σχηματίζεται ως παραπροϊόν κατά τή νίτρωση και έτσι, σύμφωνα μέ τό νόμο δράσεως των μαζών, νά αύξήσει τήν απόδοση τής αντιδράσεως*.

Βλέπομε λοιπόν ότι οι χημικές έξισώσεις δέν αποκαλύπτουν πάντα όλα τά σώματα που χρησιμοποιούνται κατά τήν πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων, αλλά θά πρέπει κάθε φορά νά έχομε περισσότερες πληροφορίες γιά τή διεξαγωγή των χημικών διεργασιών ώστε νά σχηματίζομε μιά πληρέστερη εικόνα τής καταναλώσεως πρώτων ύλων γιά τήν παραγωγή των χημικών προϊόντων. Από τήν άποψη αυτή θά ήταν σωστότερο ή παραπάνω έξίσωση νά γράφεται:



ανάλογα μέ τό άν ή δέσμευση του νερού γίνεται από τό διαλυμένο SO_3 ή από τά μόρια H_2SO_4 του έλαιου.

Ήπίσης μέ χρησιμοποίηση έλαιου γίνεται ή **σουλφούρωση** του δωδεκυλοβενζολίου και ή παραγωγή του δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικού όξέος:



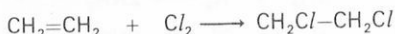
*Ας θυμηθούμε ότι στην περίπτωση αυτή τό σύστημα θά τείνει νά ισορροπήσει στη σύσταση

του μίγματος μέ λόγο συγκεντρώσεων $\frac{(\text{νιτρογλυκερίνη}) \times (\text{νερό})^3}{(\text{γλυκερίνη}) \times (\text{νιτρικό όξύ})^3}$ ίσο μέ τήν τιμή τής σταθε-

ρής τής χημικής ισορροπίας τής αντιδράσεως στη θερμοκρασία 3°C .

Τό άλλας νατρίου $C_{12}H_{12}-C_6H_4-SO_3Na$ τοῦ ὀξέος εἶναι τό συνθετέτερο δραστη-
κό συστατικό τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν τοῦ ἐμπορίου (π.χ. τοῦ Τάιντ, Ρόλ,
"Ομο κλπ.).

Ἕνα παράδειγμα *ἀλογονώσεως* μέ μεγάλη βιομηχανική ἐφαρμογή εἶναι ἡ χλω-
ρίωση τοῦ αἰθυλενίου καί ἡ παραγωγή τοῦ διχλωραιθανίου:



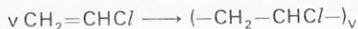
πού εἶναι, ὅπως θά δοῦμε παρακάτω, ἐνδιάμεσο προϊόν γιά τήν παραγωγή τοῦ
χλωριούχου πολυβινυλίου ἢ πολυβινυλοχλωριδίου (γνωστοῦ στό ἐμπόριο ὡς Πιβι-
σί ἀπό τά ἀρχικά PVC τῆς ὀνομασίας του στά ἀγγλικά Poly-Vinyl-Chloride). Τό PVC
εἶναι τό πολυμερές ἀπό τό ὁποῖο κατασκευάζονται τά περισσότερα ἀπό τά φθηνό-
τερα πλαστικά ἀντικείμενα, π.χ. σωλήνες, καλύματα καθισμάτων, παιδικά παιχνί-
δια, δίσκοι γραμμοφώνου, μαγνητοταινίες, μονώσεις ἡλεκτρικῶν καλωδίων κλπ.

Οἱ πρῶτες ὕλες στά παραπάνω παραδείγματα παραγωγῆς ὀργανικῶν χημικῶν
προϊόντων (ἐκρηκτικῶν, ἀπορρυπαντικῶν, πολυμερῶν) προέρχονται κατά μεγάλο
μέρος ἀπό παράγωγα τοῦ πετρελαίου. Π.χ. ἡ γλυκερίνη παράγεται συνήθως ἀπό
προπυλένιο, τό δωδεκυλοβενζόλιο ἀπό τετραπροπυλένιο καί βενζόλιο, τό αἰθυλέ-
νιο ἀπό αἰθάνιο, δηλαδή ἀπό πρῶτες ὕλες πού ἐξάγονται ἀπό τό πετρέλαιο. Κατα-
λαβαίνομε λοιπόν γιατί τά πετροχημικά προϊόντα, ὅπως ἀναφέρθηκε προηγουμέ-
νως, ἔχουν τόσο μεγάλη διάδοση.

1.2.8 Πολυμερισμός.

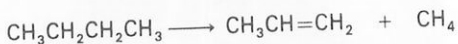
Τά μόρια πολλῶν ἀερίων ἢ ὑγρῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, μικροῦ σχετικὰ μορια-
κοῦ βάρους, ἔχουν τήν ιδιότητα νά *πολυμερίζονται*. Ἐνώνονται δηλαδή μεταξύ
τους ὑπό τήν ἐπίδραση τῆς θερμότητος, ἀκτινοβολιῶν ἢ καταλυτῶν καί συνθέτουν
μόρια μεγάλου μοριακοῦ βάρους πού ἀποτελοῦν στερεά σώματα. Τά συνθετικά
αὐτά πολυμερή προϊόντα εἶναι οἱ πρῶτες ὕλες γιά τήν κατασκευή τῶν πλαστικῶν
ἀντικειμένων. Π.χ. τό πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) πού ἀναφέρθηκε παραπάνω,
σηματίζεται μέ ἀνάμιξη τοῦ βινυλοχλωριδίου ($CH_2=CHCl$) μέ νερό καί καταλύτες
(ὀργανικές ἐνώσεις μετάλλων) ὑπό ψύξη, σέ μεγάλα δοχεῖα μέ ἀναδευτήρες
(σχ. 1.2ε). Ἡ ἀντίδραση διαρκεῖ ἀρκετές ὥρες, π.χ. 6 ὡς 8, ἀνάλογα μέ τό βαθμό
τοῦ ἐπιδιωκόμενου πολυμερισμοῦ, δηλαδή μέ τό μοριακό βάρος τοῦ προϊόντος.
Τελικά, τό πολυμερές σχηματίζει αἰώρημα στό νερό καί ἀποχωρίζεται μέ διήθηση
ἢ φυγοκέντρωση.

Ἡ ἀντίδραση τοῦ πολυμερισμοῦ αὐτοῦ παριστάνεται συνήθως ἀπό τήν ἐξίσω-
ση



πού δηλώνει ὅτι n μόρια βινυλοχλωριδίου (π.χ. 10.000 μόρια) μετατρέπονται σέ
ἓνα μεγαλομόριο n -πλάσιου μοριακοῦ βάρους. Τό μόριο αὐτό ἔχει τή μορφή ἀλυσί-
δας, μέ ἄκρα, πού ὁ σχηματισμός τους δέν φαίνεται στήν παραπάνω ἐξίσωση οὔτε
καί εἶναι ἄλλωστε ἐντελῶς γνωστός. Μποροῦμε ὅμως νά υποθέσουμε ὅτι ἡ ἀλυσίδα
καταλήγει σέ κορεσμένες ὁμάδες, μέ χρησιμοποίηση ἀτόμων ὑδρογόνου πού
προέρχονται ἀπό ἓνα διπλό δεσμό στό ἐσωτερικό τοῦ μεγαλομορίου. Στήν περί-

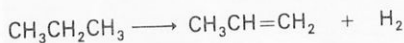
φυσικού πετρελαίου για την παραγωγή άλλων χρησίμων προϊόντων. Π.χ. τό βουτάνιο με θέρμανση στους 450°C διασπάται σε προπυλένιο καί μεθάνιο:



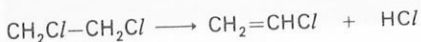
Παράλληλα γίνεται, σε μικρότερο ποσοστό, καί ή διάσπαση πρὸς αἰθυλένιο καί αἰθάνιο:



Ἐπίσης με θέρμανση σε ὑψηλότερη θερμοκρασία (700°-800° C) γίνεται ή πυρόλυση τοῦ προπανίου πρὸς προπυλένιο καί ὕδρογόνο:

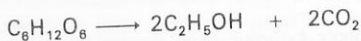


“Όλα τά παραπάνω προϊόντα εἶναι πρῶτες ὕλες για την παραγωγή πολυμερῶν καί ἄλλων πετροχημικῶν προϊόντων. Μὲ πυρόλυση ἐπίσης στους 450°C γίνεται ή μετατροπή τοῦ διχλωραιθανίου, πού συναντήσαμε παραπάνω στό παράδειγμα ἀλογονώσεως, σε βινυλοχλωρίδιο, με παραπροϊόν τό ὕδροχλωριο:



1.2.10 Ζυμώσεις.

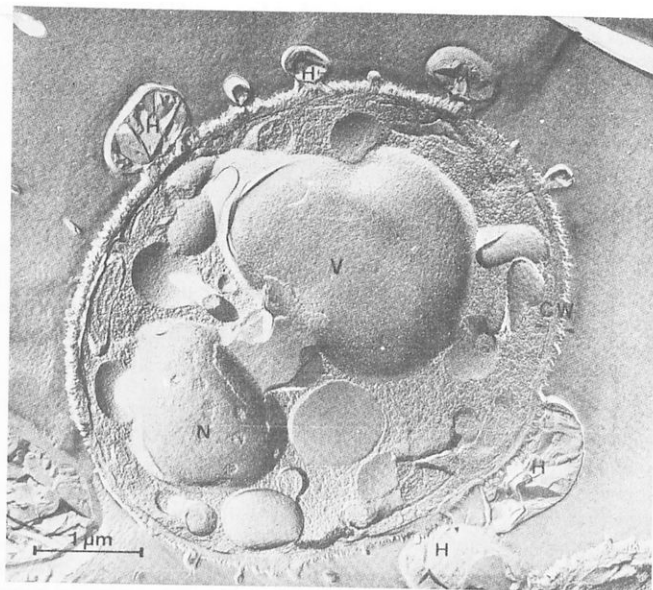
Ἡ διάσπαση ὀρισμένων ὀργανικῶν ἐνώσεων καί ή μετατροπή τους σε ἀπλούστερα προϊόντα μπορεῖ νά γίνει ἐπίσης με **βιοχημικές ἀντιδράσεις**, πού ἐπιταχύνονται με τήν καταλυτική ἐπίδραση μικρῆς ποσότητας ἐνζύμων. Τά ἐνζυμα εἶναι ὀργανικές πρωτεϊνικές ἐνώσεις πολύπλοκης συστάσεως, πού ἐκκρίνονται ἀπό ἔμβριους, δηλαδή ζωντανούς μικροοργανισμούς, οἱ ὁποῖοι ἀναπτύσσονται στό περιβάλλον τῆς ἀντιδράσεως. Π.χ. τό οἶνόπνευμα (αἰθυλική ἀλκοόλη) παράγεται βιομηχανικά (καί βιοχημικά) ἀπό τό σταφυλοσάκχαρο (γλυκόζη) ἢ ἄλλα ἀπλά σάκχαρα με τήν ἐπίδραση τοῦ ἐνζύμου ζυμάση:



Ἡ ζυμάση ἐκκρίνεται ἀπό μικροὺς μύκητες μήκους 0,01 mm περίπου, τοὺς σακχαρομύκητες, πού ἀναπτύσσονται ἐπάνω στίς ρόγες τῶν σταφυλιῶν. Ἡ περιεκτικότητα τοῦ ἐνζύμου στό σακχαροῦχο διάλυμα κατὰ τήν οἰνοπνευματική (ἢ ἀλκοολική) ζύμωση εἶναι πολύ μικρή, περίπου 0,01%, καί ή εὐνοϊκή θερμοκρασία εἶναι 25-30°C.

Γιά τήν κατανόηση τοῦ τρόπου διεξαγωγῆς τῆς ζυμώσεως μᾶς βοηθεῖ ή φωτογραφία τοῦ σχήματος 1.2στ. Δείχνει ἕνα ζυμομύκητα, καί συγκεκριμένα ἕνα σακχαρομύκητα, τή στιγμή πού, μέσω τοῦ τοιχώματός του, ἐκκρίνει τό ἐνζυμο στό σακχαροῦχο διάλυμα πού τόν περιβάλλει. Στή φωτογραφία διακρίνονται πέντε περίπου σημεῖα ἐκκρίσεως τοῦ ἐνζύμου.

Λόγω τοῦ μικροῦ μεγέθους καί τῆς μεγάλῃς διασπορᾶς τῶν σακχαρομυκητῶν στό σακχαροῦχο διάλυμα, τό σύστημα σακχαρομύκητες-ἐνζυμο-διάλυμα θεωρεῖται ὅτι εἶναι **ὁμογενές**, ὅτι ἔχει δηλαδή τήν ἴδια φυσική κατάσταση καί χημική σύ-



Σχ. 1.2στ.

Τό ένζυμο ζυμάση καθώς έκκρίνεται από διάφορα σημεία τής περιμέτρου ενός σακχαρομύκητα μέσα στο σακχαρώχο διάλυμα. Ή φωτογραφία είναι από ήλεκτρονικό μικροσκόπιο μέ μεγέθυνση 17.000 φορές περίπου.

σταση σέ όλα του τά μέρη καί έπομένως άποτελεί μία ένιαία **φάση**. Όπως παρατηρούμε στά παραπάνω παραδείγματα, οι περιπτώσεις όμογενών βιομηχανικών αντιδράσεων, μέ όλα τά συμμετέχοντα σώματα νά σχηματίζουν μίγματα μιās ένιαίας φάσεως, είναι σχετικά λίγες. Έκτός από τίς ένζυματικές αντιδράσεις, στην κατηγορία αυτή ανήκουν π.χ. οι έξουδετερώσεις διαλυμάτων καί οι μή καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ αερίων. Οι περισσότερες όμως από τίς άλλες μή καταλυτικές αντιδράσεις καί όλες σχεδόν οι καταλυτικές αντιδράσεις στή χημική βιομηχανία είναι **ετερογενείς** καί τά σώματα πού συμμετέχουν σ' αυτές σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις. Αυτό δυσκολεύει τήν καλή ανάμιξη των αντιδρώντων καί συνεπάγεται συχνά μειωμένες ταχύτητες των αντιδράσεων καί χαμηλές αποδόσεις κατά τή διεξαγωγή τους στις βιομηχανικές συσκευές.

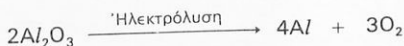
1.3 Ή διάρθρωση των χημικών βιομηχανιών.

Σέ κάθε χημική βιομηχανία πραγματοποιείται συνήθως μία μόνο χημική διεργασία, όπως π.χ. στην περίπτωση του σχήματος 1.1β (βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου). Τό ίδιο επίσης συμβαίνει καί στις βιομηχανικές εφαρμογές των περισσοτέρων από τίς χημικές αντιδράσεις πού αναφέρθηκαν παραπάνω. Π.χ., μία μόνο χημική διεργασία διεξάγεται στις βιομηχανίες παραγωγής του ήμιυδρίτη γύψου από

τόν όρυκτό γύψο, τοῦ χυτοσίδηρου από τό σιδηρομετάλλευμα, τοῦ χλωρίου καί τοῦ νατρίου από τό χλωριόυχο νάτριο, τοῦ αλουμινίου από τήν αλουμίνα, τῆς νιτρογλυκερίνης από τή γλυκερίνη, τοῦ ὀζοντος από τό ὀξυγόνο, τοῦ ἀσβέστη από τόν ἀσβεστόλιθο, τοῦ οἰνοπνεύματος από τό σταφυλοσάκχαρο κλπ. Σέ ὀρισμένες ὁμως περιπτώσεις διεξάγονται στήν ἴδια βιομηχανία περισσότερες χημικές διεργασίες, ἡ μία ὕστερα από τήν ἄλλη, πού μετατρέπουν βαθμιαία τίς πρώτες ὕλες σέ τελικά προϊόντα, περνώντας διαδοχικά από μία σειρά ἐνδιάμεσα προϊόντα.

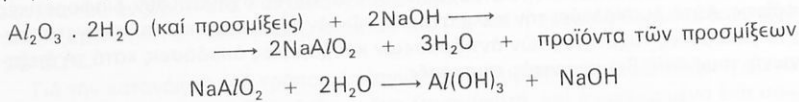
1.3.1 Τό παράδειγμα τῆς βιομηχανίας αλουμινίου.

Ἄς πάρουμε ὡς παράδειγμα τήν παραγωγή τοῦ αλουμινίου. Τό σπουδαῖο αὐτό μέταλλο παράγεται μέ τήξη μίγματος αλουμίνας (Al_2O_3) καί κρυσταλλοφθορίου (Na_3AlF_6), στό ὁποῖο γίνεται ἠλεκτρόλυση, πού μπορεῖ νά παρασταθεῖ από τήν ἐξίσωση:

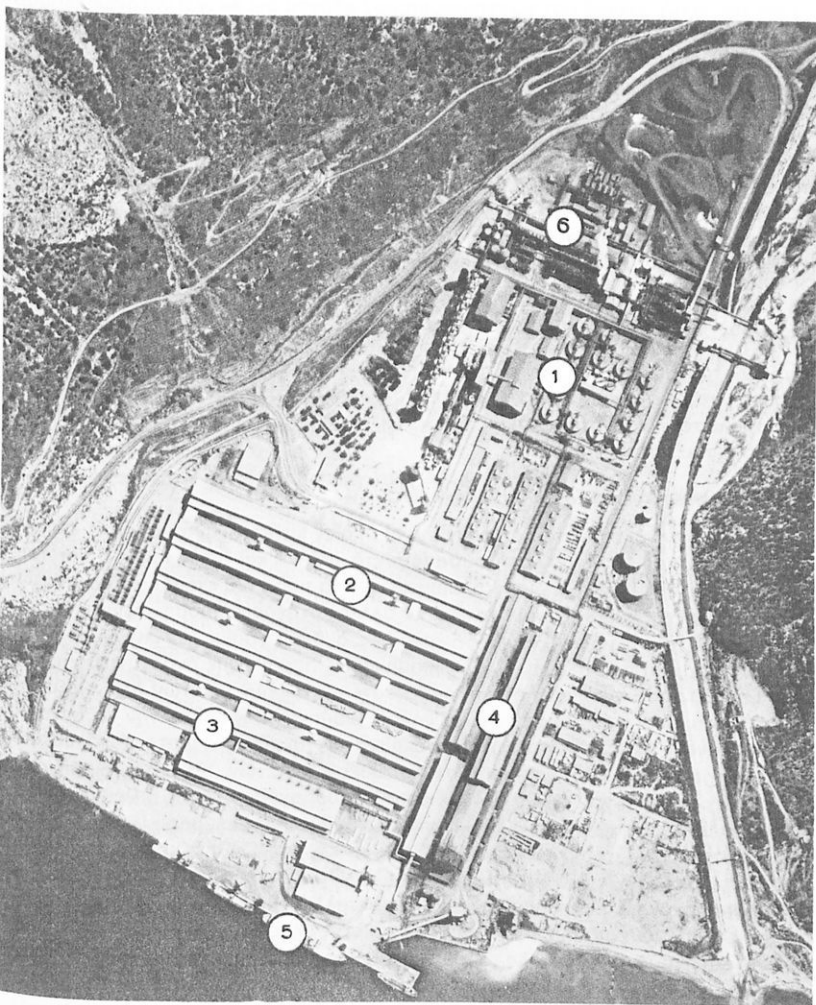


Οἱ περισσότερες βιομηχανίες παραγωγῆς αλουμινίου περιορίζονται στήν παραπάνω διεργασία. Ἐχουν δηλαδή, ὅπως ἀναφέρθηκε προηγουμένως, ὡς πρώτη ὕλη τήν αλουμίνα καί προϊόν τό μεταλλικό αλουμίνιο. Ὑπάρχουν ὁμως ἐπίσης βιομηχανίες αλουμινίου πού ἔχουν τή δομή ὁλοκληρωμένου **βιομηχανικοῦ συγκροτήματος**, στό ὁποῖο εἶναι ἐνσωματωμένη καί ἡ ἠλεκτρολυτική παραγωγή τοῦ αλουμινίου. Περιλαμβάνουν δηλαδή καί ἄλλες βιομηχανικές μονάδες, συνδυασμένες μεταξύ τους, πού ξεκινοῦν από μία φθηνή ἀρχική πρώτη ὕλη (τό ὀρυκτό βωξίτη) καί τό προϊόν τῆς μῆς μονάδας εἶναι πρώτη ὕλη γιά τήν ἐπόμενη, μέχρι τήν παραγωγή ἑτοιμων τελικῶν προϊόντων γιά κατανάλωση στό ἐμπόριο καί τίς κατασκευές. Τό συγκρότημα συμπληρῶνεται μέ ἄλλες βιομηχανικές μονάδες, πού παράγουν βοηθητικές πρώτες ὕλες ἡ ἐπεξεργάζονται τά διάφορα παραπροϊόντα, ὥστε νά προκύπτει ἕνα αὐτοδύναμο παραγωγικό σύμπλεγμα ἱκανό νά ἀξιοποιήσει πλήρως τίς πρώτες ὕλες πού χρησιμοποιεῖ (σχ. 1.3).

Στά βιομηχανικά συγκροτήματα, ὅπως τό παραπάνω, οἱ διάφορες χημικές ἀντιδράσεις πραγματοποιοῦνται συνήθως σέ διαφορετικές βιομηχανικές μονάδες. Π.χ. στήν περίπτωση τῆς βιομηχανίας αλουμινίου, ἡ ἀρχική πρώτη ὕλη, ὁ βωξίτης (ὀρυκτό ἑνυδρο ὀξειδίο τοῦ ἀργιλίου* μέ προσμίξεις Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 κλπ.), μετατρέπεται μέ διαδοχικές χημικές διεργασίες σέ μεταργιλικό νάτριο, ὕδροξείδιο τοῦ ἀργιλίου καί αλουμίνα, από τήν ὁποία, ὅπως εἶδαμε, γίνεται ἡ ἠλεκτρολυτική παραγωγή τοῦ μετάλλου. Οἱ ἀντίστοιχες χημικές ἀντιδράσεις εἶναι:



* Τό στοιχείο Al ἔχει δύο ἰσοδύναμες ὀνομασίες στήν ἐλληνική γλῶσσα: **άλουμῖνιο** (ἀπό τό ξενικό *aluminium*) καί **ἀργίλιο** (ἀπό τό ὀρυκτό ἀργίλος). Γιά νά ἀποφύγουμε τή σύγχυση, στό βιβλίο αὐτό θά προτιμήσουμε νά ὀνομάζουμε αλουμίνιο τό στοιχείο στή μεταλλική μορφή, ὅπως τό ξέρεי ὅλος ὁ κόσμος, ἐνῶ στίς χημικές του ἐνώσεις θά χρησιμοποιοῦμε τοῦς περισσότερο καθιερωμένους καί εὔηχους ὀρους, πού προέρχονται ἀπό τό ἀργίλιο (π.χ. μεταργιλικά ἄλατα, ἀργιλικές ἐνώσεις). Γιά τό καθάρ ὀξειδίο τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3) ἔχει ἐπικρατήσει ἡ ὀνομασία αλουμίνα, σπανιότερα ὁμως ἀναφέρεται σέ ἐπιστημονικά κείμενα καί ὡς ἀργιλία.



Σχ. 1.3.

Φωτογραφία από τόν άέρα του κτριάκού συγκροτήματος μιάς κάθετης βιομηχανίας άλουμινίου στήν παρاليا Διστόμου τής Βοιωτίας. Από τό έσωτερικό πρός τή θάλασσα διακρίνονται στή σειρά οι βιομηχανικές μονάδες (1) μετατροπής του βωξίτη σέ άλουμίνια, (2) ηλεκτρολυτικής παραγωγής του άλουμινίου και (3) παραγωγής άλουμινίου ύψηλής καθαρότητας και κραμάτων άλουμινίου. Δεξιά κάτω (4) είναι ή μονάδα παραγωγής των ηλεκτρολυτικών ανόδων και δίπλα στή θάλασσα (5) είναι οι άποθήκες και οι λιμενικές εγκαταστάσεις γιά τή φόρτωση των προϊόντων σέ πλοία. Στο άνω δεξιά μέρος τής φωτογραφίας (6) είναι τά τμήματα παραγωγής άτμου ύψηλής πίεσης και ό ύποσταθμός διανομής ηλεκτρικού ρεύματος γιά τίς ανάγκες των διαφόρων βιομηχανικών μονάδων του συγκροτήματος.

Εκτός λοιπόν από την ηλεκτρόλυση, στην παραπάνω παραγωγική διαδικασία έχουμε διεργασίες εξουδετερώσεως (γιατί τό Al_2O_3 συμπεριφέρεται εδώ ως ανυδρίτης τοῦ μεταργιλικοῦ ὀξέος $HAIO_2$), ὑδρολύσεως καί ἀφυδατώσεως μέ πύρωση στούς 200° - $300^{\circ}C$. Τό προϊόν τῆς ηλεκτρολύσεως (τῆγμα ἀλουμινίου) μεταφέρεται στήν ἐπόμενη βιομηχανική μονάδα, πού εἶναι ἕνα χυτήριο, ὅπου τό μέταλλο στερεοποιεῖται σέ χρήσιμα σχήματα (πλάκες, ράβδοι) ἢ ἀναμινύεται μέ ἄλλα μέταλλα καί παράγονται διάφορα ἐλαφρά καί ἀνθεκτικά κράματα, ὅπως π.χ. τό ντουραλουμίνιο (95% Al , 4% Cu , 0,5% Mg καί 0,5% Mn), πού χρησιμοποιεῖται στήν κατασκευή ἐξαρτημάτων αὐτοκινήτων καί ἀεροπλάνων, ὁ μπροῦντζος ἀλουμινίου (90% Cu , 10% Al), πού εἶναι ἀνθεκτικός ὅπως ὁ χάλυβας κλπ.

Στίς διαδοχικές φάσεις τῆς παραγωγικῆς διαδικασίας ἐπιδιώκεται νά παράγονται ἢ νά διατηροῦνται τά ἐνδιάμεσα προϊόντα σέ μορφή ἢ κατάσταση πού νά διευκολύνει τή διεξαγωγή τῆς ἐπόμενης διεργασίας. Π.χ. ἡ μορφή τῶν ἀδιαλύτων προσμίξεων τοῦ βωξίτη (καί γενικά τῶν στερεῶν ἰζημάτων) νά εἶναι ἀδρομερῆς καί κρυσταλλική, ὥστε νά συγκρατοῦνται εὐκόλα στά φίλτρα. Ἐπίσης τό ἀλουμίνιο τῆς ηλεκτρολύσεως νά διατηρεῖται ὡς τῆγμα, ὥστε νά μή δαπανηθεῖ πάλι ἐνέργεια γιά τήν τήξη του στό χυτήριο κλπ.

1.3.2 Κάθετες καί ὀριζόντιες βιομηχανίες.

Οἱ βιομηχανίες, ὅπως τοῦ ἀλουμινίου, οἱ ὁποῖες κατεργάζονται σχετικά φθηνές πρῶτες ὕλες πού ὑπάρχουν στή φύση (ὀρυκτά, φυτικά καί ζωικά προϊόντα, πετρέλαιο κλπ.) καί τίς μετατρέπουν βαθμιαία σέ τελικά προϊόντα ἔτοιμα γιά κατανάλωση, ὀνομάζονται **κάθετες βιομηχανίες**. Σέ ἄλλες κατηγορίες βιομηχανιῶν πραγματοποιοῦνται ἐπίσης πολλές χημικές διεργασίες, οἱ ὁποῖες ὅμως δέν εἶναι διαδοχικές στήν ἴδια ἀρχική πρώτη ὕλη. Π.χ. οἱ βιομηχανίες παραγωγῆς ἀνοργάνων χρωμάτων ξεκινοῦν ἀπό ἕνα μεγάλο πλῆθος ἡμικατεργασμένων πρώτων ὑλῶν (ὀξείδια, ἄλατα), πού εἶναι συνήθως προϊόντα ἄλλων βιομηχανιῶν, καί μέ τήν κατεργασία τους παράγουν ἕνα ἀντίστοιχο πλῆθος δικῶν τους προϊόντων, ὥστε νά καλύπτουν τίς διάφορες ζητήσεις τῆς ἀγορᾶς σέ ποικιλίες χρωμάτων. Ἐτσι, μία βιομηχανία χρωμάτων θά χρησιμοποιεῖ π.χ. ὀξείδιο τοῦ ψευδαργύρου (ZnO) ἢ θειοῦχο ψευδάργυρο (ZnS) γιά νά παράγει λευκό χρῶμα, ὀξείδιο τοῦ μολύβδου (Pb_3O_4) ἢ ὀξείδιο τοῦ σιδήρου (Fe_2O_3) γιά κόκκινο, θειοῦχο κάδμιο (CdS) ἢ χρωμικό μολυβδο ($PbCrO_4$) γιά κίτρινο, ὀξείδιο τοῦ χρωμίου (Cr_2O_3) γιά πράσινο, γραφίτη ἢ αἰθάλη γιά μαῦρο, σκόνη ἀλουμινίου γιά χρῶμα μέ μεταλλική ὄψη κλπ. Οἱ βιομηχανίες τοῦ τύπου αὐτοῦ, πού χρησιμοποιοῦν πολλές πρῶτες ὕλες καί μέ σχετικά ἀπλές διεργασίες παράγουν ἕναν μεγάλο ἀριθμό συγγενῶν προϊόντων (ὅπως εἶναι οἱ ποικιλίες τῶν χρωμάτων, τά εἶδη τῶν καλλυντικῶν, τά διάφορα φάρμακα κλπ.) ὀνομάζονται **ὀριζόντιες βιομηχανίες**.

Γιά νά δοκιμάσουμε τίς γνώσεις μας, ἄς ἀναρωτηθοῦμε τώρα σέ τί κατηγορία θά κατατάξουμε, μέ τό κριτήριο πού θέσαμε παραπάνω, τή βιομηχανία θεικοῦ ὀξέος τοῦ διαργάμματος στό σχῆμα 1.1δ. Ἀσφαλῶς δέν εἶναι ὀριζόντια βιομηχανία, ἀφοῦ ἔχει μία μόνο κύρια πρώτη ὕλη (τό σιδηροπυρίτη) καί ἕνα κύριο προϊόν (τό θεικό ὀξύ), ἀνεξάρτητα ἀπό τό ἄν παράγεται σέ ἕναν ἀριθμό διαφορετικῶν ποιότητων, ὅπως πυκνό θειικό ὀξύ 98% ἢ 100% H_2SO_4 , ἀτμίζον θειικό ὀξύ κλπ. Δέν εἶναι ὅμως οὔτε κάθετη βιομηχανία, γιατί τά προϊόντα τῆς δέν εἶναι ἔτοιμα γιά ἐμπορία καί τελική κατανάλωση. Θά μπορούσε νά ἐξελιχθεῖ σέ κάθετη βιομηχανία ἂν

συμπληρωνόταν π.χ. με μία μονάδα χρησιμοποίησεως του θειικού οξέος για παραγωγή γεωργικών λιπασμάτων, έτοιμων 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:

- Τῆς φρύξεως τοῦ σιδηροπυρίτη.
- τῆς καταλυτικῆς ὀξειδώσεως τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου καί
- τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ τριοξειδίου τοῦ θείου.

1.4 Ἡ ἀπόδοση τῶν χημικῶν διεργασιῶν.

Μία χημική ἐξίσωση, ὅπως π.χ. $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ μάς λέει ὅτι 1 μόριο ὑδρογόνου (ἢ 1 γραμμομόριο, δηλαδή 2 g) ἐνώνεται με μισό μόριο ὀξυγόνου (ἢ μισό γραμμομόριο, δηλαδή 16 g) καί παράγεται 1 μόριο νεροῦ (ἢ 1 γραμμομόριο, δηλαδή 18 g). Ἡ χημική ἀντίδραση πού περιγράφεται ἀπό τήν παραπάνω ἐξίσωση εἶναι **ἀκαριαία** καί **πλήρης**. Μόλις δοθεῖ στό ἀέριο μίγμα ἀπό 2 g ὑδρογόνου καί 16 g ὀξυγόνου, ἡ κατάλληλη διέγερση (π.χ. ἕνας ἠλεκτρικός σπινθήρας), προκαλεῖται ἡ ἄμηση, ἐκρηκτική μετατροπὴ του σε 18 g ὕδατος.

1.4.1 Ἡ ταχύτητα καί ἡ ἰσορροπία τῶν ἀντιδράσεων.

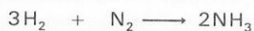
Οἱ περισσότερες ὁμως χημικές ἀντιδράσεις δέν εἶναι ἀκαριαῖες ἢ πλήρεις, ἀλλά πραγματοποιοῦνται με μία μετρήσιμη ταχύτητα καί συχνά φαίνεται νά σταματοῦν χωρίς νά ἔχει γίνει ὀλοκληρωτική μετατροπὴ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων σε προϊόντα. Π.χ. ἡ διάβρωση (τό σκούρισμα) στήν ἐπιφάνεια τῶν σιδηρένιων ἀντικειμένων εἶναι μία χημική ἀντίδραση πού ἐξελίσσεται με σχετικά ἀργό ρυθμό καί μποροῦμε νά τήν παρακολουθήσουμε. Ἡ σκουριά ἀποτελεῖται ἀπό ἔνυδρο ὀξείδιο τοῦ σιδήρου (ὅπως τό $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) καί ὁ σχηματισμός της ὀφείλεται στήν ἐπίδραση τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρα καί τῆς ὑγρασίας πάνω στό σίδηρο:



Ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδή ἡ ποσότητα τοῦ σιδήρου πού ἀντιδρᾷ ἀνά μονάδα ἐπιφάνειας τοῦ ἀντικειμένου, ἐξαρτᾶται ἀπό τίς συνθήκες τοῦ περιβάλλοντος. Π.χ. σε ξηρές περιοχές ἀντιδρῶν περίπου 0,03 g Fe ἐτησίως ἀνά cm^2 ἐπιφάνειας, ἐνῶ σε περιοχές με ὑψηλή περιεκτικότητα ὑγρασίας στήν ἀτμόσφαιρα, ὅπως εἶναι σε ὑγρά κλίματα ἢ κοντά στή θάλασσα, ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως εἶναι σημαντικά μεγαλύτερη καί ἡ φθορά τοῦ σιδήρου φθάνει τά 2 ὡς 3 g ἐτησίως ἀνά cm^2 ἐπιφάνειας. Τό ἀποτέλεσμα εἶναι ὅτι τά σιδηρένια ἀντικείμενα (π.χ. τά κάγκελα ἐνός κιγκλιδώματος, ἡ στέγη ἐνός ὑποστέγου, τά ἐλάσματα ἐνός πλοίου ἢ τά ἐξαρτήματα ἐνός αὐτοκινήτου) σκουριάζουν καί καταστρέφονται ταχύτερα στίς ὑγρές ἢ παραθαλάσσιες περιοχές (σχ. 1.4α).

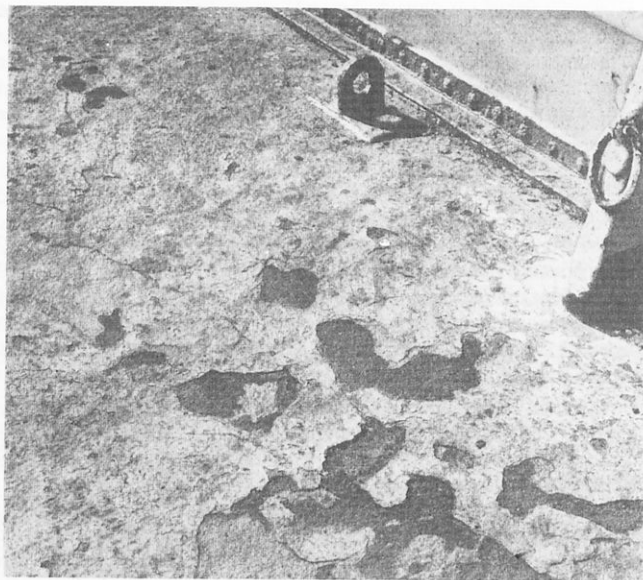
Ύστερα ἀπό ἕνα μικρό ἢ μεγάλο χρονικό διάστημα, π.χ. 10-20 χρόνια, ὀλόκληρο τό σιδηρένιο ἀντικείμενο θά ἔχει μετατραπῇ σε ἔνυδρο ὀξείδιο καί ἡ ἀντίδραση θά σταματήσει, ἀφοῦ θά ἔχει ἐξαντληθεῖ πλήρως τό ἕνα ἀπό τά ἀντιδρώντα σώματα, (ὁ Fe), τῆς παραπάνω ἐξίσωσως. Ἄλλες ὁμως χημικές ἀντιδράσεις σταματοῦν νωρίτερα, ὅταν δηλαδή ἕνα μέρος μόνον ἀπό τά ἀντιδρώντα σώματα μετατραπῇ σε προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Π.χ. τό μίγμα ὑδρογόνου καί ἀζώτου σε μοριακή ἀ-

ναλογία 3 προς 1, αντιδρά και σχηματίζει αμμωνία



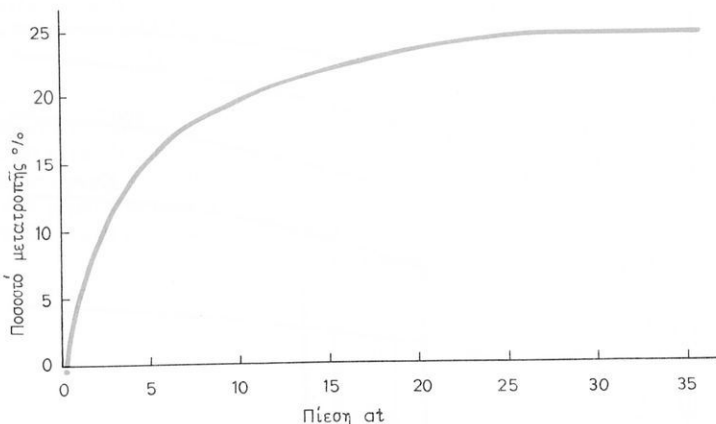
σέ ποσοστό πού, όπως φαίνεται στό σχήμα 1.4β, δέν ξεπερνά ένα όριο, όσος χρόνος καί αν περάσει.

Συγκεκριμένα, στό παράδειγμα του σχήματος, τό υδρογόνο καί τό άζωτο αντι-



Σχ. 1.4α.

Έντονη διάβρωση χαλύβδινου πλέγματος (άνω) καί χαλύβδινου ελάσματος σέ κατάστρωμα πλοίου (κάτω), ύστερα από πολυετή παραμονή στό ύπαιθρο.



Σχ. 1.4β.

Ἡ μεταβολή τοῦ ποσοστοῦ μετατροπῆς τοῦ μίγματος ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου σέ ἀμμωνία, σέ συνάρτηση μὲ τὸ χρόνο ἀντιδράσεως ὑπὸ συνθηκῆς πίεσεως 300 at καὶ θερμοκρασίας 500°C μὲ χρησιμοποίηση καταλύτη.

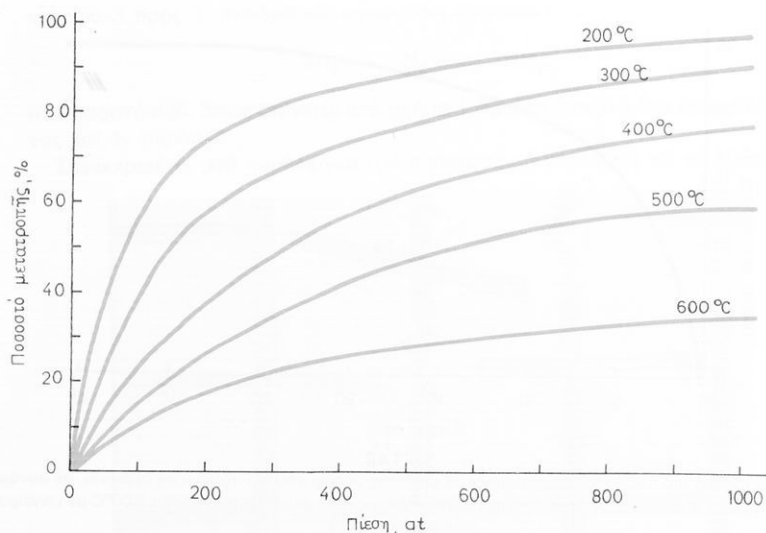
δροῦν μεταξύ τους καὶ μετατρέπονται μὲ κάποια ταχύτητα σέ ἀμμωνία, μέχρι νὰ φθάσει ἡ μετατροπὴ στοῦ 25% περίπου τῆς ποσότητας τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων. Π.χ. ἂν τὸ ἀρχικὸ μίγμα περιεῖχε 3 γραμμομόρια ὑδρογόνου (δηλαδή 6 g) καὶ 1 γραμμομόριο ἀζώτου (δηλαδή 28 g), θὰ παραχθοῦν τελικὰ $25/100 \times (6 + 28) = 8,5$ g ἀμμωνίας καὶ θὰ παραμείνουν χωρὶς νὰ ἀντιδράσουν $75/100 \times 6 = 4,5$ g ὑδρογόνου καὶ $75/100 \times 28 = 21$ g ἀζώτου. Τὸ σχηματιζόμενο ἀέριο μίγμα τῶν 8,5 g NH_3 , 4,5 g H_2 καὶ 21 g N_2 ἀποτελεῖ ἓνα σύστημα σωμάτων πού βρίσκεται σέ **κατάσταση ἰσορροπίας** καὶ ἡ σύστασή του παραμένει ἀμετάβλητη μὲ τὸ χρόνο, ἐφόσον οἱ συνθηκῆς (αὐτὸ παράδειγμά μας πίεση 300 at καὶ θερμοκρασία 500°C) διατηροῦνται σταθερές.

Τὸ ποσοστὸ μετατροπῆς τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, δηλαδή τὸ πηλίκον τῆς ποσότητας τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως διὰ τῆς ἀρχικῆς ποσότητας τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, ἐκφράζει τὴν **ἀπόδοση τῆς ἀντιδράσεως**. Στὸ παραπάνω παράδειγμα ἡ ἀπόδοση τῆς ἀντιδράσεως συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας εἶναι 25%, ὅση εἶναι δηλαδή ἡ τιμὴ τοῦ κλάσματος $\frac{8,5}{6 + 28} = 0,25 = 25\%$. Σέ διαφορετικὲς πιέσεις

καὶ θερμοκρασίες, τὸ ποσοστὸ μετατροπῆς (ἡ ἀπόδοση τῆς ἀντιδράσεως) στὴν κατάσταση ἰσορροπίας παίρνει διάφορες τιμές (σχ. 1.4γ) καὶ στὶς πιὸ εὐνοϊκὲς συνθηκῆς μπορεῖ νὰ πλησιάσει τὸ 100%. Π.χ. γιὰ πίεση 1000 at καὶ θερμοκρασία 200°C ἡ ἀπόδοση τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας φθάνει τὸ 98,3%. Ἡ ἀντίδραση ὅμως ἔχει, στὴ σχετικὰ χαμηλὴ θερμοκρασία τῶν 200°C, πολὺ μικρὴ ταχύτητα καὶ ἀπαιτοῦνται πολλὲς ἡμέρες γιὰ νὰ πραγματοποιηθεῖ ἡ ἀπόδοση αὐτή, δηλαδή, γιὰ νὰ ἀποκατασταθεῖ ἡ ἰσορροπία τοῦ συστήματος.

1.4.2 Ἡ σημασία τῆς ὥριαίας ἀποδόσεως τῶν διεργασιῶν.

Στὴ χημικὴ βιομηχανία ἐπιδιώκεται ἡ παραγωγή ὅσο τὸ δυνατόν μεγαλύτερης



Σχ. 1.4γ.

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

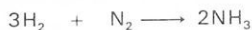
ποσότητας προϊόντων από τις βιομηχανικές συσκευές. Έπομένως μεγαλύτερη πρακτική σημασία από τη θεωρητική απόδοση των αντιδράσεων στην κατάσταση ισορροπίας, ή οποία για να πραγματοποιηθεί μπορεί να απαιτεί την απασχόληση των βιομηχανικών συσκευών για μεγάλο χρονικό διάστημα, έχει η άναγωγή της απόδοσης 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 H_2 και 280 kg N_2 αντιδράσει για 2 min στις συνθήκες του σχήματος 1.4β, τό ποσοστό μετατροπής θά είναι περίπου 15% και έπομένως θά παραχθούν $15/100 (60 + 280) = 51$ kg NH_3 . Στην περίπτωση αυτή ή ωριαία απόδοση της διεργασίας θά είναι:

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

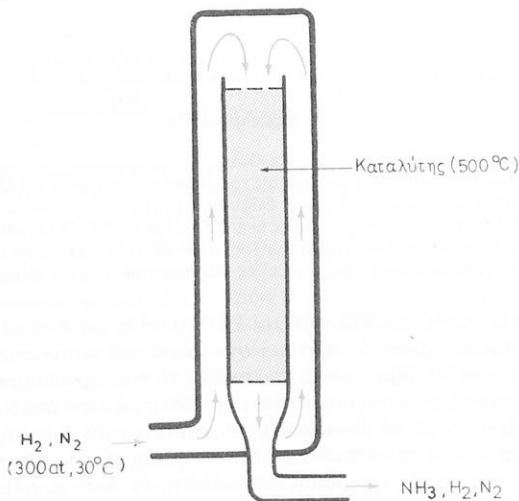
Τό κλάσμα $2/60$ στον παρονομαστή εκφράζει τη μετατροπή των λεπτών (min) σε ώρες (h). Συχνά είναι πίο εύχρηστο αντί για την ώρα να παίρνουμε ως μονάδα χρόνου την ημέρα, τό μήνα ή τό έτος. Στην περίπτωση αυτή ή αντίστοιχη ποσότητα των παραγομένων προϊόντων θά αποτελεί την ήμερήσια, τη μηνιαία ή την έτήσια απόδοση της διεργασίας.

Ο χρόνος που διατίθεται για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων στη χημική βιομηχανία καθορίζεται από τό ρυθμό τροφοδοσίας των χώρων στους όποιους πραγμα-

τοποιοούνται οι αντιδράσεις και συμπίπτει με τη διάρκεια της παραμονής των αντιδρώντων σωμάτων στις ευνοϊκές συνθήκες για την πραγματοποίησή της. Στο παράδειγμα της συνθέσεως της άμμωνίας, η αντίδραση:



διεξάγεται με ικανοποιητική απόδοση όταν τα αντιδρώντα αέρια βρίσκονται σε πίεση 300 at και θερμοκρασία 500°C και είναι σε έπαφή με ένα στερεό καταλύτη. Η κατασκευή ενός κατάλληλου αντιδραστήρα, δηλαδή ενός χώρου όπου να παρέχονται στο μίγμα του υδρογόνου και του άζωτου οι ευνοϊκές αυτές συνθήκες, είναι σχετικά εύκολη (σχ. 1.4δ). Όσο βραδύτερα περνάει το μίγμα των αερίων από τον

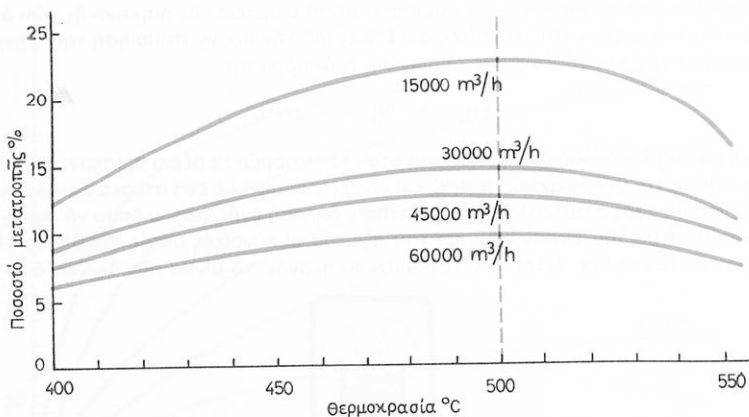


Σχ. 1.4δ.

Απλοποιημένη απεικόνιση της τομής ενός αντιδραστήρα συνθέσεως άμμωνίας.

Το μίγμα του υδρογόνου και του άζωτου 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 άμμωνία που σχηματίσθηκε και από τις ποσότητες του υδρογόνου και άζωτου που δεν αντέδρασαν. Οι ποσότητες αυτές στη συνέχεια θα ανακυκλωθούν.

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 άμμωνία. Συγκεκριμένα, όπως δείχνει το σχήμα 1.4ε, η απόδοση της αντίδρασης, 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 αντί-



Σχ. 1.4ε.

Διάγραμμα εύρεσης του ποσοστού μετατροπής του μίγματος υδρογόνου και αζώτου σε άμμωνία, που πραγματοποιείται υπό πίεση 300 at 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, έσωτερικής διαμέτρου 1 m, που περιείχε καταλύτη Fe₂O₃. Οι παροχές των αερίων (m³/h) αναφέρονται στις κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

στοιχα 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 άμμωνία 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 άμμωνία μία ποσότητα των αερίων μόλις $15.000 \times 23/100 = 3.450 \text{ m}^3/\text{h}$.

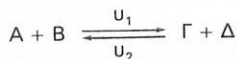
1.4.3 Οι τρόποι αύξησεως της απόδοσεως.

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 έκμετάλλευση ενός ή περισσοτέρων από τους παρακάτω παράγοντες που επηρεάζουν ευνόικα την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων, δηλαδή τη μεταβολή της ποσότητας των αντιδρώντων σωμάτων ή των προϊόντων της αντίδρασεως στη μονάδα του χρόνου:

- 1) **Καλή ανάμιξη και αύξηση της συγκεντρώσεως** των αερίων και υγρών αντι-

δρώντων σωμάτων ή της ειδικής επιφάνειας των στερεών (θραύση και άλεση), ώστε να δίνεται ή δυνατότητα σε περισσότερα μόρια και άτομα να μετέχουν στη χημική αντίδραση.

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

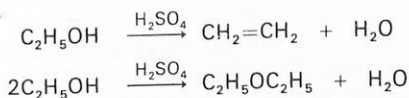


καί ή εκ νέου μετατροπή των προϊόντων Γ και Δ στη μορφή των αντιδρώντων σωμάτων A και B . Η μετατροπή αυτή θα είχε ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη μείωση της ταχύτητας της πραγματικής μεταβολής u των αντιδρώντων σωμάτων σε προϊόντα ($u = u_1 - u_2$).

3) **Αύξηση της θερμοκρασίας** των αντιδρώντων σωμάτων, ώστε τά μόρια και άτομα να αποκτήσουν μεγαλύτερη ενέργεια και να αύξηθεί ή πιθανότητα πραγματοποίησης χημικών αντιδράσεων. Ένεργειακή 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 τά 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), τό οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και τό οξείδιο του βαναδίου (V_2O_5). Προτιμάται όμως γενικά στη βιομηχανία ή χρησιμοποίηση του V_2O_5 , γιατί πλεονεκτεί ως προς τό Pt από την πλευρά του κόστους και ως προς τό Fe_2O_3 από την πλευρά της αποδόσεως.

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



Σε θερμοκρασία 160-170°C και με καταλύτη Al_2O_3 ευννοείται ή πρώτη αντίδραση και παράγεται αίθυλένιο, ενώ σε κάπως χαμηλότερη θερμοκρασία (140°C) και χωρίς καταλύτη, ευννοείται ή δεύτερη αντίδραση και παράγεται αίθυλαιθέρας. Καί οι δύο παραπάνω αντιδράσεις εφαρμόζονται βιομηχανικά για την παραγωγή του εθνός ή του άλλου προϊόντος.

5) **Κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας** και της πίεσεως ώστε να μετατοπισθεί ή θέση της **χημικής ισορροπίας** του συστήματος των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντίδρασης και να ευννοηθεί ή προς τά 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 ενδοθερμών 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 αντίδρασης, 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 ωριαία απόδοση της διεργασίας.

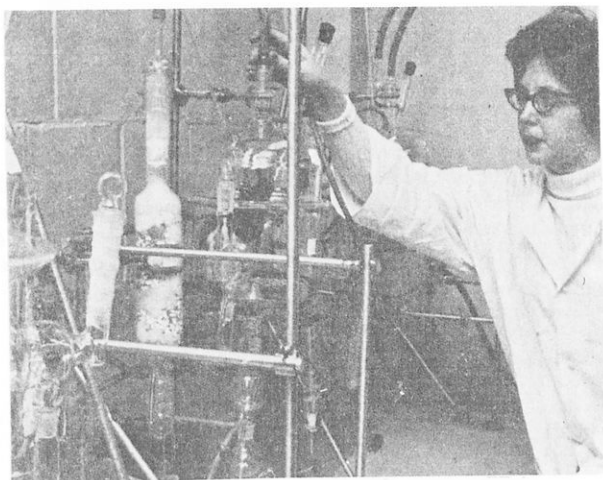
Στό σχήμα 1.4ε βλέπουμε ότι οι αποδόσεις της εξώθερμης αντιδράσεως συνθέσεως της αμμωνίας σε πίεση 300 at αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 500°C . Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στην περιοχή αυτή επικρατεί η ευνοϊκή επίδραση της θερμοκρασίας στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασεως. Στις ανώτερες όμως θερμοκρασίες οι αποδόσεις της αντίδρασεως πέφτουν, γιατί η ευνοϊκή αυτή επίδραση ανατρέπεται από τη δυσμενή επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας της εξώθερμης αντιδράσεως. Προφανώς η ένδεσμευμένη θερμοκρασία για τη διεξαγωγή της αντίδρασεως είναι στους 500°C . Επίσης, είχαμε προηγουμένως διαπιστώσει ότι $60.000 \text{ m}^3/\text{h}$ είναι η ένδεσμευμένη 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 έρευνητικοί στόχοι στη βιομηχανία.

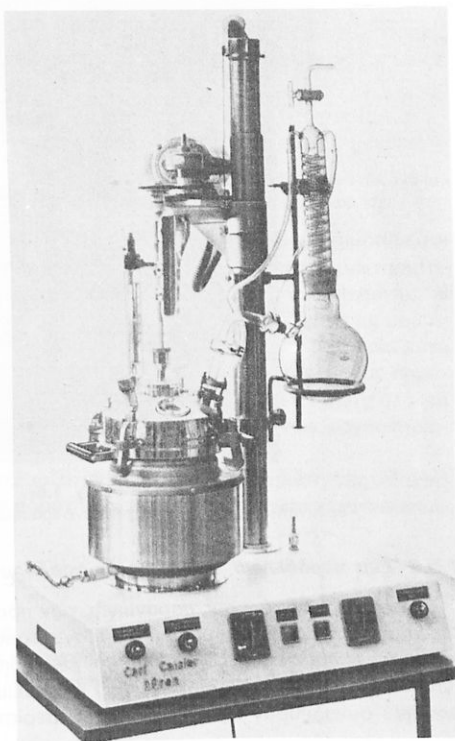
Η εξέλιξη και πρόοδος της χημικής τεχνολογίας οφείλεται στη συνεχή αναζήτηση νέων χημικών αντιδράσεων ή βελτιωμένων συνθηκών για την αύξηση των αποδόσεων και τη μείωση του κόστους στις βιομηχανικές διεργασίες. Επιδιώκεται επίσης ο περιορισμός της καταναλώσεως καυσίμων ή ενέργειας και η αποφυγή μόλυνσεως του περιβάλλοντος από τη λειτουργία των βιομηχανιών. Στα έρευνητικά εργαστήρια των μεγάλων βιομηχανιών, των πανεπιστημίων ή πολυτεχνείων και των έρευνητικών κέντρων των διαφόρων χωρών διεξάγονται συστηματικά προγράμματα έρευνών, πολλά από τα οποία καταλήγουν στη δημιουργία νέων προϊόντων, στην ανάπτυξη νέων μεθόδων παραγωγής ή στη συγκέντρωση χρήσιμων 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.

Έκτέλεση εργαστηριακού πειράματος για τη μελέτη μίας βιομηχανικής χημικής αντίδρασης.

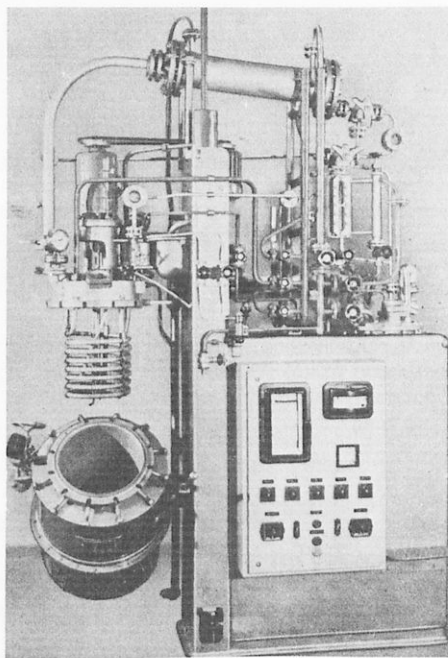


Σχ. 1.5β.

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

δοχείο που γίνεται ή χημική αντίδραση έχει χωρητικότητα μόλις 4 l. Όταν προκύψουν ένθαρρυντικά αποτελέσματα καί απαιτηθεί ή εξαγωγή συμπερασμάτων που δέν μπορούν νά προκύψουν στή μικρή αύτή κλίμακα, ή έρευνα μεταφέρεται σέ μεγαλύτερες συσκευές (σχ. 1.5γ καί 1.5δ), όπου ή μελέτη τών φαινομένων διεξάγεται σέ ήμβιομηχανική κλίμακα, δηλαδή συνθηκες πλησιέστερες πρός τίς βιομηχανικές.

Ο έρευνητής ή τό ίδρυμα που έπινοεί μιά νέα μέθοδο ή γενικότερα μιά έφεύρεση, μπορεί νά τήν κατοχυρώσει αποκτώντας τό αντίστοιχο **δίπλωμα εύρεσιτεχνίας** (πατέντο). Αυτό εΐναι ένα έπίσημο κρατικό πιστοποιητικό, πού δίνει στόν έφευρέτη ή στό ίδρυμα τό προνόμιο τής αποκλειστικής έκμεταλλεύσεως τής έφευρέσεως επί 16 χρόνια.

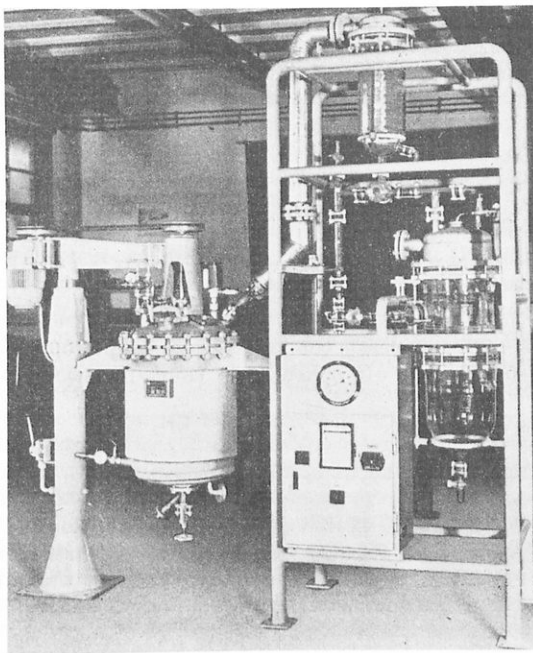


Σχ. 1.5γ.

Έρευνητική διάταξη μέ δοχείο αντίδράσεων χωρητικότητας 30 λίτρων.

1.5.2 Ένα παράδειγμα τεχνολογικής προόδου.

Η μείωση του κόστους παραγωγής τών προϊόντων, πού εΐναι μόνιμη έπιδίωξη τής χημικής τεχνολογίας, μπορεί νά πραγματοποιηθεί κυρίως αν χρησιμοποιηθούν φθηνότερες πρώτες ύλες ή αν απλοποιηθεί ή βιομηχανική μέθοδος (π.χ. μέ μείωση τών διαδοχικών σταδίων παραγωγής) ή αν μειωθεί ή ποσότητα τών παραπροϊόντων πού συνοδεύουν τήν παραγωγή. Η περίπτωση του πολυβινυλοχλωριδίου (ή



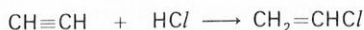
Σχ. 1.56.

Ήμibiομηχανική διάταξη (pilot plant).

Στό άριστερό μέρος είναι ο αντίδραστήρας (χωρητικότητα 100 λίτρων) και στο δεξιό τά όργανα μετρήσεως και έλέγχου, και συσκευές ψύξεως, κλασματώσεως, δημιουργίας κενού κλπ.

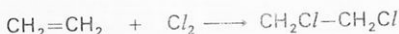
PVC), του φθινού πολυμερούς πού, όπως είπαμε προηγουμένως, χρησιμοποιείται εύρύτατα για την κατασκευή πλαστικών αντικειμένων, αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τεχνολογικής εξέλιξης και μειώσεως του κόστους παραγωγής. Ή τιμή του υλικού αυτού στη διεθνή αγορά μειώθηκε περίπου από 25 δρχ/kg πού ήσαν τό 1950, σέ 18 δρχ/kg τό 1960 και σέ 10 δρχ/kg τό 1972*. Ή βαθμιαία αυτή μείωση τής τιμής του PVC όφείλεται στην αντίστοιχη μείωση του κόστους παραγωγής του βινυλοχλωριδίου ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), πού, όπως είδαμε, είναι ή πρώτη ύλη για την παρασκευή του, και είναι αποτέλεσμα πολυετών επιτυχημένων εργαστηριακών έρευνών.

Άρχικά τό βινυλοχλωρίδιο παρασκευαζόταν από μία άκριβή πρώτη ύλη, τό άκετυλένιο, μέ αντίδραση προσθήκης μέ ύδροχλώριο και καταλύτη χλωριούχο ύδράργυρο:

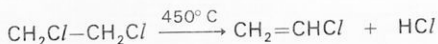


*Από τό 1973 και ύστερα ή τιμή του PVC, όπως και όλων τών άλλων πολυμερών και πετροχημικών προϊόντων, άνέρχεται συνεχώς, εξαιτίας κυρίως τής μεγάλης αύξησης τής τιμής του πετρελαίου και άλλων πληθωριστικών αϊτίων. Σήμερα (1981) ή διεθνής τιμή του PVC ξεπερνά τίς 30 δρχ/kg.

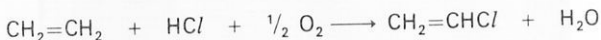
Τό 1960 περίπου αναπτύχθηκε μία άλλη μέθοδος πού ξεκινούσε από μία φθινότερη πρώτη ύλη, τό αϊθυλένιο. Ή μέθοδος αυτή είχε όμως τό μειονέκτημα ότι περιελάμβανε δύο στάδια παραγωγής. Τό πρώτο στάδιο ήταν ή χλωρίωση του αϊθυλενίου καί ή παρασκευή διχλωραιθανίου



καί τό δεύτερο στάδιο ήταν ή θερμική διάσπαση του διχλωραιθανίου πρὸς βινυλοχλωρίδιο μέ παραπροϊόν τό υδροχλώριο:



Αργότερα, γύρω στό 1970, ανακαλύφθηκε καί τείνει νά ἐπικρατήσει μία πλεονεκτικότερη μέθοδος παραγωγής του βινυλοχλωριδίου μέ ταυτόχρονη επίδραση υδροχλωρίου καί ὀξυγόνου στό αϊθυλένιο μέ καταλύτη χλωριούχο χαλκό:

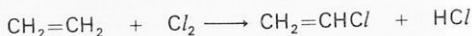


Τά πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου αὐτῆς, πού προκάλεσαν τή μεγάλη μείωση του κόστους παραγωγῆς, εἶναι ότι χρησιμοποιεῖ φθινές πρῶτες ὕλες (αἰθυλένιο, υδροχλώριο, ὀξυγόνο), διεξάγεται σέ ἓνα μόνο στάδιο (ἐπομένως οἱ δαπάνες κατασκευῆς καί λειτουργίας τῶν βιομηχανικῶν συσκευῶν εἶναι μικρές) καί δέν συνοδεύεται μέ τό σχηματισμό παραπροϊόντων πού ἐπιβαρύνουν τήν κατανάλωση τῶν πρώτων ὑλῶν (τό νερό πού σχηματίζεται δέν καταναλώνει ἀκριβά συστατικά, ὅπως εἶναι ὁ ἄνθρακας καί τό χλώριο).

1.6 Τό κόστος παραγωγῆς τῶν χημικῶν προϊόντων.

Εἶδαμε παραπάνω ότι τό κόστος παραγωγῆς τῶν χημικῶν προϊόντων ἐπηρεάζεται ἀπό διάφορους παράγοντες, ὅπως τό κόστος τῶν πρώτων ὑλῶν, ή κατασκευή καί λειτουργία τῆς βιομηχανικῆς ἐγκαταστάσεως, ή παραγωγή παραπροϊόντων. Ὑπάρχουν ὅμως καί ἄλλοι σημαντικοί παράγοντες πού συμμετέχουν στή διαμόρφωση του κόστους παραγωγῆς.

Ἀς πάρουμε ὡς παράδειγμα τήν παραγωγή του βινυλοχλωριδίου ἀπό τή χλωρίωση του αἰθυλενίου, πού εἶδαμε παραπάνω, μέ τή συνολική ἀντίδραση



ή γενικότερα, τήν παραγωγή ἑνός χημικοῦ προϊόντος Γ καί ἑνός παραπροϊόντος Δ ἀπό τήν ἀντίδραση τῶν πρώτων ὑλῶν Α καί Β:



Ἀς ὑποθέσουμε ότι σέ μία βιομηχανική ἐγκατάσταση, πού ή ἀνέγερση καί ὁ ἐξοπλισμός της στοίχισε 100.000.000 δρχ., παράγονται ἐτησίως 30.000 τόνοι του προϊόντος Γ, μέ ἐφαρμογή τῆς παραπάνω ἀντιδράσεως, ὅπου 28 g του σώματος Α καί 71 g του σώματος Β δίνουν μέ ἀνακύκλωση καί πλήρη μετὰτροπή 62,5 g του

σώματος Γ και 36,5 g του σώματος Δ. Υποθέτουμε επίσης ότι η τιμή αγοράς της πρώτης ύλης Α είναι 15 δρχ/kg, της πρώτης ύλης Β είναι 10 δρχ/kg και ότι το παραποϊόν Δ έχει τιμή πωλήσεως 5 δρχ/kg. Όπως συμβαίνει συνήθως, κατά την παραγωγή θά 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 θά απασχολείται εργατικό προσωπικό, θά αγοράζονται διάφορα βοηθητικά υλικά (καταλύτες, λιπαντικά των μηχανημάτων, στουπί κλπ.), θά εκτελούνται επισκευές και συντήρηση της βιομηχανικής εγκαταστάσεως και θά υπάρχουν διάφορα γενικά έξοδα, όπως είναι οι δαπάνες λειτουργίας των γραφείων, εργασιών, συνεργείων και αποθηκών, οι φόροι, τά ασφάλιστρα κλπ. Τέλος επιδιώκεται η απόσβεση του κεφαλαίου, δηλαδή η ανάκτηση σέ ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα (π.χ. σέ 10 ή 20 χρόνια) των χρημάτων που δαπανήθηκαν για την κατασκευή των κτιρίων και τόν εξοπλισμό της βιομηχανικής εγκαταστάσεως μέ συσκευές, μηχανήματα, όχηματα, έπιπλα κλπ.

Η τελική διαμόρφωση του κόστους του προϊόντος γίνεται φανερή στον πίνακα 1.6.1, όπου έχουν μεταφερθεί τά διάφορα τεχνικά και οικονομικά στοιχεία της παραγωγής. Στην πρώτη στήλη γράφομε τούς παράγοντες που συμμετέχουν στην παραγωγή του προϊόντος και την τιμή μονάδας ή τό κόστος του καθενός. Στή δεύτερη στήλη γράφομε τίς ποσότητες που αντίστοιχούν σέ 1 kg παραγόμενου προϊόντος. Οι ποσότητες των πρώτων ύλων και του παραπροϊόντος υπολογίζονται από τή στοιχειομετρία της χημικής αντιδράσεως που αναφέραμε παραπάνω. Τά εργατικά και οι άλλες δαπάνες υπολογίζονται μέ αναγωγή ανά kg παραγόμενου προϊόντος. Π.χ. αν για την έτησία παραγωγή των 30.000 τόννων προϊόντος απασχολούνται 41 εργάτες για 365 ήμέρες μέ μέση διάρκεια 8 ώρες ήμερησίως, ή εργατική απασχόληση ανά μονάδα μάζας προϊόντος θά είναι:

$$\frac{41 \times 365 \times 8}{30.000} = 4 \text{ ώρες/τόννο} = 0,004 \text{ ώρες/kg} \quad \eta \quad 0,004 \text{ h/kg}$$

Όμοια, δηλαδή μέ αναγωγή ανά μονάδα μάζας προϊόντος, γίνεται και ό υπολογισμός της επιβαρύνσεως από τίς σταθερές δαπάνες του εργοστασίου. Π.χ. αν ή αγορά των βοηθητικών υλικών κοστίζει 1.800.000 δρχ. έτησίως, ή συμμετοχή της στο κόστος παραγωγής του προϊόντος θά είναι:

$$\frac{1.800.000}{30.000} = 60 \text{ δρχ/τόννο} = 0,06 \text{ δρχ/kg}$$

Από τό σύνολο των δαπανών, που γράφομε στην τρίτη στήλη του πίνακα, θά πρέπει νά αφαιρεθούν τά ένδεχόμενα έξοδα (π.χ. από τή διάθεση του παραπροϊόντος) ώστε νά προκύψει τό τελικό κόστος παραγωγής του προϊόντος.

Η εξέταση του πίνακα 1.6.1 δείχνει ότι μέ σωστές λύσεις της χημικής τεχνολογίας μπορούν νά επηρεασθούν εύνοϊκά όλοι οι παράγοντες που συμμετέχουν στην διαμόρφωση του κόστους παραγωγής των χημικών προϊόντων. Σέ πολλές περιπτώσεις ή επίδραση είναι άμεση, όπως π.χ. μέ τή χρησιμοποίηση φθηνών πρώτων ύλων ή την έξοικονόμηση στην κατανάλωση ενέργειας. Άλλοτε τά εύνοϊκά αποτελέσματα είναι έμμεσα. Π.χ. ή λειτουργία των βιομηχανικών συσκευών σέ ήπιες

συνθήκες συνεπάγεται μείωση των φθορών και έπομένως αντίστοιχη μείωση των δαπανών για τις επισκευές και για την απόσβεση του κεφαλαίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6.1

Άπλοποιημένο παράδειγμα διαμορφώσεως του κόστους παραγωγής ενός χημικού προϊόντος

<i>Παράγοντες του κόστους παραγωγής</i>	<i>Ποσότητες για τήν παραγωγή 1 kg προϊόντος</i>	<i>Δαπάνες για τήν παραγωγή 1 kg προϊόντος</i>
Πρώτες ύλες A (15 δρχ/kg) B (10 δρχ/kg)	0,448 kg 1,136 kg	6,72 δρχ 11,36 δρχ
Έξοδα βιομηχανοποιήσεως Ήλεκτρική ενέργεια (1,5 δρχ/kWh) Πετρέλαιο (10.000 δρχ/τόνος) Νερό (5 δρχ/m ³) Έργατικά (150 δρχ/ώρα) Διάφορα βοηθητικά υλικά (έστω 1.800.000 δρχ. έτησίως) Επισκευές και συντήρηση (έστω 12.000.000 δρχ. έτησίως) Διάφορα γενικά έξοδα (έστω 15.000.000 δρχ. έτησίως) Απόσβεση του κεφαλαίου (έστω 9.000.000 δρχ. έτησίως)	0,4 kWh 35 g 0,006 m ³ 0,004 ώρας	0,60 δρχ 0,35 δρχ 0,03 δρχ 0,60 δρχ 0,06 δρχ 0,40 δρχ 0,50 δρχ <u>0,30 δρχ</u>
Διάφορα έξοδα Παραπροϊόν Δ (5 δρχ/kg)	0,584 kg	2,92 δρχ
Τελικό κόστος παραγωγής του προϊόντος Γ		18,00 δρχ

1.7 Έρωτήσεις και Ασκήσεις.

1. Ποιά είναι η ριζική διαφορά μεταξύ της χημικής βιομηχανίας και των μεταποιητικών βιομηχανιών;
2. Θά χαρακτηρίσετε τη μαρμαροβιομηχανία και την ξυλουργική βιομηχανία ως κλάδους της χημικής βιομηχανίας ή όχι; Τι κριτήρια θά χρησιμοποιήσετε και τί επιχειρήματα θά προβάλλετε για να ύποστηρίξετε τη γνώμη σας;*
3. Πότε μία χημική ένωση χαρακτηρίζεται ως χημικό προϊόν;
4. Ποιός 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, προηγούμενων τάξεων και γράψτε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την παραγωγή του θειικού οξέος σύμφωνα με τό κατασκευαστικό διάγραμμα του σχήματος 1.1δ.
7. Δώστε ένα παράδειγμα διεξαγωγής μιάς φυσικής και μιάς χημικής διεργασίας στην ίδια βιομηχανική συσκευή.
8. Δώστε πέντε παραδείγματα χημικών αντιδράσεων διαφορετικών κατηγοριών στις οποίες να συμμετέχουν και μόρια νερού ως αντιδρώντα σώματα ή ως προϊόντα των αντιδράσεων.

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

9. Γράψτε δύο βιομηχανικές αντιδράσεις οξειδώσεως και δύο αναγωγής πρώτων ύλων 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 τήγμα του παραγόμενου μετάλλου είναι μεγαλύτερης πυκνότητας από το τήγμα του άλατος.*
12. Δώστε δύο παραδείγματα ομογενών και δύο παραδείγματα ετερογενών βιομηχανικών αντιδράσεων.
13. Γράψτε τα σχηματικά διαγράμματα μιάς κάθετης και μιάς μή κάθετης βιομηχανίας παραγωγής αλουμινίου.
14. Κάθε μή κάθετη βιομηχανία μπορεί να χαρακτηριστεί ως οριζόντια;*
15. Ύπολογίστε 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. Ύπολογίστε με τη βοήθεια του διαγράμματος του σχήματος 1.4β την κατά βάρος σύσταση του μίγματος συνθέσεως της άμμωνίας σε χρόνο 10 min ύστερα από την είσοδό του στο χώρο αντίδρασης του αντιδραστήρα.*
17. Ύπολογίστε με τη βοήθεια του διαγράμματος του σχήματος 1.4γ, από ποιά πίεση και πάνω το ποσοστό μετατροπής κατά τη σύνθεση της άμμωνίας σε θερμοκρασία 500°C, υπερβαίνει το 50% στην κατάσταση ισορροπίας.*
18. Ύποθέστε ότι λόγω βλάβης του αντιδραστήρα η θερμοκρασία στο διάγραμμα του σχήματος 1.4ε δέν μπορεί να υπερβεί τους 450° C και η παροχή του μίγματος συνθέσεως μπορεί να πάρει μόνο μία από τις τιμές 30.000 m³/h, 45.000 m³/h ή 60.000 m³/h. Βρείτε από το διάγραμμα με ποιά 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 άμμωνίας 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. Ποιά είναι η ωριαία απόδοση στην περίπτωση της συνθέσεως άμμωνίας της παραπάνω άσκησης;*
21. Ποιά είναι τα πλεονεκτήματα της μεθόδου παραγωγής του πολυβινυλοχλωριδίου με ταυτόχρονη επίδραση υδροχλωρίου και υξυγόνου στο αιθυλένιο συγκριτικά με τις μεθόδους παραγωγής του που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη το άκετυλένιο ή το χλώριο;
22. Ποιό θα ήταν το κόστος παραγωγής του χημικού προϊόντος του πίνακα 1.6.1, αν είχε προτιμηθεί μία παραλλαγή της μεθόδου παραγωγής, κατά την οποία με αύξηση του κόστους άνεγέρσεως 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 τόνοι αντί για 30.000 τόνους), χωρίς να μεταβληθούν ο συνολικός αριθμός των απασχολούμενων έργων και οι συνολικές δαπάνες για την αγορά βοηθητικών υλικών, για έπισκευες και συντήρηση και για τα διάφορα γενικά έξοδα, καθώς και οι καταναλώσεις ηλεκτρικής ενέργειας, πετρελαίου και νερού ανά μονάδα παραγόμενου προϊόντος; Ή ετήσια απόσβεση του κεφαλαίου να διατηρηθεί στο 9% του κόστους άνεγέρσεως και εξοπλισμού και η απόδοση της αντιδράσεως να παραμείνει, όπως και πριν, πλήρης.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

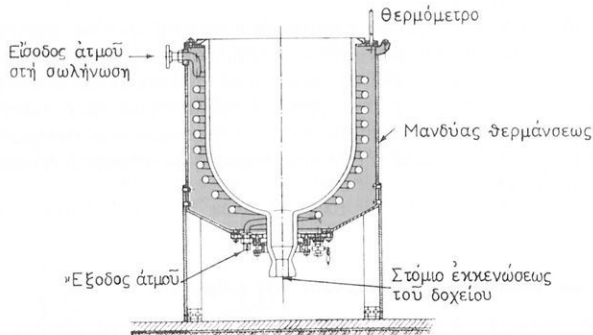
2.1 Γενικά.

Οι βιομηχανικές συσκευές στις οποίες διεξάγονται οι χημικές διεργασίες ονομάζονται **χημικοί αντιδραστήρες** και αποτελούνται, συνήθως, από τό χωρό διεξαγωγής της χημικής αντίδρασεως και από τις διατάξεις τροφοδοσίας των πρώτων υλών και απομακρύνσεως των προϊόντων της αντίδρασεως. Στο εργαστήριο, όπου τά πράγματα είναι απλούστερα, όλες σχεδόν οι χημικές αντιδράσεις μπορούν νά πραγματοποιηθούν μέ εισαγωγή των αντιδραστήριων σέ ένα γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα και τήν ανατάραξη ή θέρμανσή του, ανάλογα μέ τις απαιτήσεις της αντίδρασεως. Στή βιομηχανία όμως, ή επιδίωξη γιά μεγάλες αποδόσεις και χαμηλό κόστος όδήγησε στή διαμόρφωση ειδικών χημικών αντιδραστήρων, προσαρμοσμένων στις συνθήκες και τις ιδιομορφίες της διεξαγόμενης διεργασίας.

Ειδικότερα, οι **διαστάσεις** και τό **σχήμα** του χώρου της αντίδρασεως καθορίζονται, όπως θά δούμε παρακάτω, από τήν επιδιωκόμενη ωριαία απόδοση του αντιδραστήρα και από τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας. Τό **ύλικό κατασκευής** του αντιδραστήρα επιλέγεται ώστε νά άντέχει ικανοποιητικά στις διαβρωτικές δράσεις των αντιδρώντων σωμάτων, στή θερμοκρασία και πίεση της αντίδρασεως και ή **μορφή** των διατάξεων τροφοδοσίας και απομακρύνσεως των υλικών διαμορφώνονται ανάλογα μέ τή φυσική κατάσταση των πρώτων υλών και των προϊόντων (άέρια, υγρά, στερεά, αιώρηματα, πολτοί κλπ.). Άλλες βοηθητικές διατάξεις εξασφαλίζουν τήν ελεγχόμενη θέρμανση, ανάδευση ή άλλη ένεργοποίηση του περιεχομένου του αντιδραστήρα, ώστε νά παράγεται ή μέγιστη δυνατή ποσότητα προϊόντων, μέ τόν οικονομικότερο δυνατό τρόπο και μέ όμαλή λειτουργία, χωρίς συχνές βλάβες ή κινδύνους άτυχημάτων.

Ο απλούστερος χημικός αντιδραστήρας, ή μεγέθυνση δηλαδή του εργαστηριακού δοκιμαστικού σωλήνα, είναι τό **άνοικτό δοχείο**. Άλλες όνομασίες του, πού χρησιμοποιούνται επίσης στά εργοστάσια, είναι λέβητας, καζάνι και βούτα. Η θέρμανση του περιεχομένου του μπορεί νά γίνει μέ έξωτερική γυμνή φλόγα, όπως στις κοινές χύτρες ή μέ κυκλοφορία θερμού νερού ή άτμου (σχ. 2.1α). Άλλοι χημικοί αντιδραστήρες, όπως θά δούμε παρακάτω, είναι λιγότερο απλοί στή σχεδίαση και τή λειτουργία τους, ανάλογα μέ τις απαιτήσεις της διεργασίας πού έκτελούν. Γενικά, πάντως, οι χημικοί αντιδραστήρες λειτουργούν συνήθως σέ σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, ώστε νά παρέχεται ή απαιτούμενη ένέργεια γιά τήν πραγματοποίηση ή τήν επιτάχυνση των διεξαγομένων χημικών μεταβολών. Άντίθετα, οι βιομηχανικές συσκευές των φυσικών διεργασιών πού έχομε γνωρίσει, λειτουργούν συνήθως σέ θερμοκρασία περιβάλλοντος (έκτός αν επιδιώκεται ή διεξαγωγή μιās

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.

Τό δοχείο περιβάλλεται από ελαιόλουτρο, δηλαδή ένα μανδύα που περιέχει όρυκτέλαιο τό όποιο θερμαίνεται μέ κυκλοφορία θερμοῦ ατμοῦ σέ έλικοειδή σωλήνωση (σερπαντίνα).

2.1.1 Κατάταξη τῶν χημικῶν ἀντιδραστήρων.

Γιά τή συστηματικότερη μελέτη τῶν χημικῶν ἀντιδραστήρων εἶναι χρήσιμη ἡ κατάταξή τους σέ κατηγορίες. Σάν κριτήρια γιά τήν κατάταξη μποροῦν νά εἶναι τό σχῆμα τοῦ ἀντιδραστήρα, τό εἶδος τοῦ συστήματος τῶν σωμάτων που μετέχουν στή χημική διεργασία, ὁ τρόπος λειτουργίας τοῦ ἀντιδραστήρα κλπ.

Ἡ κατάταξη τῶν χημικῶν ἀντιδραστήρων μέ κριτήριο τό **σχήμα** τους εἶναι βέβαια πολύ ἀπλή. Μποροῦμε νά διακρίνομε τά ἀνοικτά ἢ κλειστά δοχεῖα ἀντιδράσεως, τούς πύργους ἀντιδράσεως, τούς σωληνωτούς ἀντιδραστήρες, τούς περιστροφικούς ἀντιδραστήρες κλπ. Πιο δύσκολη εἶναι ἡ κατάταξη ὡς πρὸς τό **εἶδος τοῦ συστήματος** που ἀποτελοῦν τά διάφορα σώματα στό χώρο τῆς ἀντιδράσεως, γιατί πρέπει νά γνωρίζομε τή φυσική τους κατάσταση καί τή δυνατότητα ἀναμίξεώς τους. Μ' αὐτό τό κριτήριο ἔχομε τούς **ὁμογενεῖς** ἀντιδραστήρες, ὅπου ὅλα τά ἀντιδρώντα σώματα, τά προϊόντα καί οἱ καταλύτες σχηματίζουν μιά ὁμογενή φάση ἐνταίᾳς συστάσεως. Π.χ. οἱ ἐξουδετερώσεις διαλυμάτων ὀξέων καί βάσεων καί γενικότερα ὅλες οἱ ἀντιδράσεις μεταξύ διαλυμάτων διεξάγονται σέ μιά ἐνιαία υγρή φάση. Ὁμογενεῖς ἐπίσης ἀντιδράσεις εἶναι οἱ καύσεις ἀερίων καυσίμων, καί γενικότερα ὅλες οἱ ἀντιδράσεις μεταξύ ἀερίων που σχηματίζουν ἀέρια ἐπίσης προϊόντα, ἐκτός βέβαια ἀπό τίς καταλυτικές μέ στερεούς καταλύτες. Στούς **ἐτερογενεῖς** ἀντιδραστήρες, ἀντίθετα, τά ἀντιδρώντα σώματα ἢ τά προϊόντα ἢ οἱ καταλύτες σχηματίζουν περισσότερες ἀπό μιά διαφορετική φάση. Π.χ. ἡ βιομηχανική σύνθεση τῆς ἀμμωνίας εἶναι μιά ἐτερογενής διεργασία, ἀφοῦ στή διεξαγωγή της συμμετέχουν ἓνα μίγμα ἀερίων (ἡ μιά φάση) καί ἓνας στερεός καταλύτης (ἡ δεύτερη φάση τοῦ συστήματος). Ἐτερογενεῖς εἶναι ἄλλωστε ὅλες σχεδόν οἱ καταλυτικές ἀντιδράσεις,

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

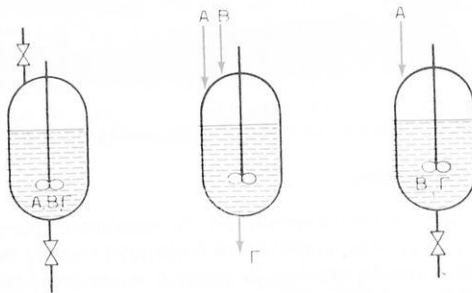
Η κατασκευή των όμογενών χημικών αντιδραστήρων είναι σχετικά απλή, γιατί τα αντιδρώντα σώματα αναμιγνύονται αυθόρμητα και έτσι η αντίδραση προχωρά άπρόσκοπτα. Αντίθετα, σημαντικά προβλήματα αναμίξεως και διακινήσεως των υλικών παρουσιάζονται στους έτερογενείς αντιδραστήρες και αντιμετωπίζονται με διάφορους τρόπους, όπως η χρησιμοποίηση μηχανικών αναδευτήρων, ή όρμητική έμφύσηση αερίων στο χώρο της αντίδρασης, ή ανάταραξη 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 άσυνεχούς λειτουργίας**, στους οποίους ακολουθούνται περιοδικά τα τρία διαδοχικά στάδια της βιομηχανικής διαδικασίας. Δηλαδή η είσαγωγή των πρώτων ύλων, η διεξαγωγή της χημικής αντίδρασης και η έκκένωση του περιεχομένου μαζί με τον καθαρισμό του χώρου της αντίδρασης. Οι αντιδραστήρες αυτοί παρουσιάζουν τό πλεονέκτημα της απλότητας στη σχεδίαση (τό άνοιχτό δοχείο του σχήματος 2.1α είναι ένας αντιδραστήρας άσυνεχούς λειτουργίας), αλλά έχουν τό σημαντικό μειονέκτημα της ύπάρξεως μεγάλων νεκρών, μή παραγωγικών, χρονικών διαστημάτων. Τα χρονικά αυτά διαστήματα χρησιμοποιούνται για την περιοδική πλήρωση, τό άδειασμα και τον καθαρισμό του χώρου αντίδρασης καθώς και για την άποκατάσταση των εύνοϊκών συνθηκών διεξαγωγής της χημικής διεργασίας, όπως π.χ. η άνύψωση της θερμοκρασίας στην κατάλληλη τιμή για την καλύτερη δυνατή άπόδοση. Στους **αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας**, αντίθετα, η τροφοδοσία των πρώτων ύλων και η άπομάκρυνση των προϊόντων γίνεται με σταθερό ρυθμό, όπως επίσης σταθερές παραμένουν οι συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία, συγκεντρώσεις) στο χώρο της αντίδρασης. Με τον τρόπο αυτό έπιτυγχάνεται συνήθως σημαντική έξοικονόμηση ενέργειας (δέν ύποβάλλεται ο αντιδραστήρας σε περιοδική θέρμανση και ψύξη) και επίσης εξασφαλίζεται σταθερή ποιότητα των προϊόντων. Επίσης δίνεται η δυνατότητα της σχετικά εύκολης αὐτοματοποιήσεως της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Μειονέκτημα των αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας είναι η άδυναμία 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 άμμωνίας διεξάγεται, όπως είδαμε (σχ. 1.4δ), σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και προϋποθέτει σταθερή τήρηση της συστάσεως του μίγματος των είσαγομένων αερίων, του ρυθμού τροφοδοσίας (m^3/h), της θερμοκρασίας και της πίεσεως.

Ενδιάμεση κατηγορία, άνάμεσα στις παραπάνω, άποτελούν οι **αντιδραστήρες ήμισυνεχούς λειτουργίας**, στους οποίους όρισμένα μόνο άπό τά αντιδρώντα σώματα είσάγονται έξαρχής στον αντιδραστήρα. Τα ύπόλοιπα προστίθενται βαθμιαία με

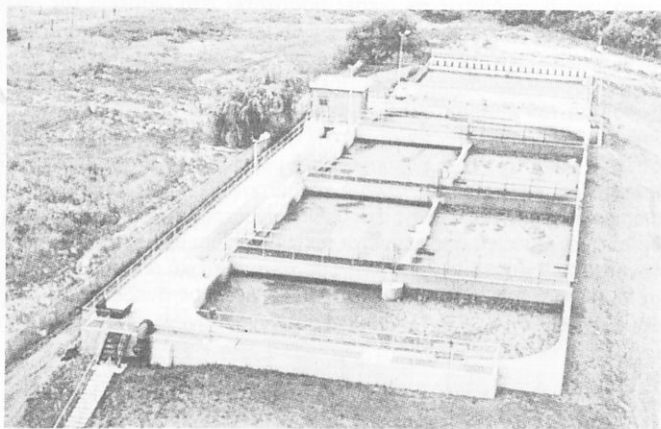
σταθερή παροχή ή με δόσεις σε μικρές ποσότητες στη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης, χωρίς όμως να απομακρύνονται τα σχηματιζόμενα προϊόντα από το χώρο της αντίδρασης. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα εξάγεται όλο μαζί, ύστερα από τη συμπλήρωση της προσθήκης των αντιδρώντων σωμάτων και την πραγματοποίηση 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 αντίδρασης. Π.χ. κατά την παρασκευή της νιτρογλυκερίνης, που είναι έκρηκτική ουσία, ή προσθήκη της γλυκερίνης στο μίγμα του νιτρικού οξέος και ολεουμ γίνεται με βραδύ ρυθμό, ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος υπερθερμάνσεως και προκλήσεως ατυχήματος. Στο σχήμα 2.1β βλέπουμε τη συμβολική απεικόνιση της λειτουργίας ενός αντιδραστήρα σχήματος κλειστού δοχείου με ανάδευτήρα, στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση $A + B \longrightarrow \Gamma$ κατά ασυνεχή, συνεχή και ήμισυνεχή τρόπο.



Σχ. 2.1β.

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

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 **άκτινοβολιών**. Π.χ. ορισμένες βιομηχανικές χλωριώσεις διεξάγονται σε **φωτοχημικούς αντιδραστήρες**, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



Σχ. 2.1γ.

Δεξαμενές αερισμού καί βιολογικού καθαρισμού υγρών αποβλήτων με οργανικές άκαθαρσίες.

2.2 Θερμικοί αντιδραστήρες.

Εϊδαμε προηγουμένως ότι ή επίδιωξη γιά τήν πραγματοποίηση ύψηλών αποδόσεων στίς χημικές διεργασίες, επιβάλλει τή διεξαγωγή τους σέ θερμοκρασίες πού κυμαίνονται σέ πολύ μεγάλη περιοχή. Σέ άκραίες περιπτώσεις εφαρμόζονται θερμοκρασίες πού φθάνουν ή ξεπερνούν τούς 2000°C, κοντά δηλαδή στά όρια άντοχής τών ύλικών κατασκευής τών χημικών αντιδραστήρων.

Στούς χημικούς αντιδραστήρες άπαιτείται συχνά ή παροχή θερμότητας πρós τό χώρο τής αντίδράσεως ώστε νά αποκτήσει τήν επιθυμητή θερμοκρασία διεξαγωγής τής χημικής διεργασίας. Έπίσης, ή σταθερή διατήρηση τής θερμοκρασίας, άπαιτεί τή συνέχιση τής παροχής θερμότητας γιά τήν αναπλήρωση τών θερμικών άπωλειών από άκτινοβολία πρós τό περιβάλλον καθώς καί από άπορρόφηση θερμότητας στίς ένδόθερμες χημικές αντίδράσεις. Άντίθετα, στίς περιπτώσεις τών έξωθέρμων αντιδράσεων παρουσιάζεται συχνά ή ανάγκη τεχνητής ψύξεως του χώρου τής αντίδράσεως, ώστε νά μήν υπερθερμανθεί από τήν έκλυόμενη θερμότητα. Ό θερμικός χημικός αντιδραστήρας είναι δηλαδή ουσιαστικά ένας έναλλάκτης θερμότητας στόν όποιο έξασκεΐται έξωτερική θέρμανση ή ψύξη μέ σκοπό τή διατήρηση του χώρου τής αντίδράσεως σέ μιά επιθυμητή σταθερή θερμοκρασία.

2.2.1 Ή μετάδοση τής θερμότητας.

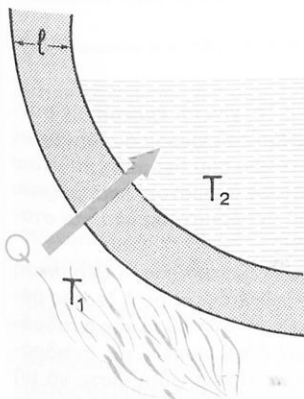
Άνάλογα μέ τό είδος τής χημικής αντίδράσεως, τήν περιοχή τής επιδιωκόμενης θερμοκρασίας καί τό σχήμα του χώρου τής αντίδράσεως, ή θέρμανσή του μπορεί νά πραγματοποιηθεί μέ διάφορους τρόπους. Ό συνθέςτερος τρόπος είναι ή μετάδοση τής θερμότητας στό χώρο τής αντίδράσεως μέ άγωγή μέσω του τοιχώματος του αντιδραστήρα. Μέ καύση, δηλαδή, στερεών, υγρών ή αερίων καυσίμων, μέ κυκλοφορία θερμών ρευστών σέ μανδύα πού περιβάλλει τόν αντιδραστήρα ή μέ ήλεκτρική θέρμανση, δημιουργείται στό έξωτερικό μέρος του τοιχώματος ή κα-

τάλληλη θερμοκρασία, ώστε να περάσει στο έσωτερικό του αντιδραστήρα ή 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 έμβαδου S σε χρόνο t , δίνεται από τη σχέση:

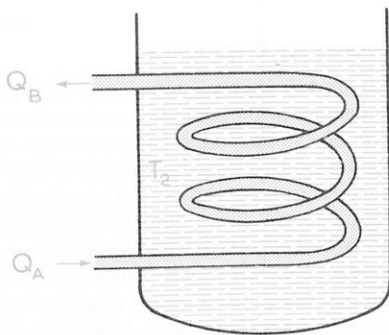
$$Q = K \frac{T_1 - T_2}{l} St$$

όπου T_1 και T_2 είναι οι θερμοκρασίες στις δύο πλευρές του τοιχώματος (σχ. 2.2α) και K ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας του υλικού κατασκευής του. Οι μονάδες στις οποίες εκφράζεται ή μεταφερόμενη θερμότητα στην παραπάνω σχέση είναι συνέπεια των μονάδων του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και των άλλων παραμέτρων της. Π.χ. ή Q θα λαμβάνεται σε θερμίδες (cal) όταν ό K είναι σε $\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{grad}^{-1}$, τό l είναι σε έκατοστόμετρα (cm), τό S είναι σε τετραγωνικά έκατοστόμετρα (cm^2) και τό t είναι σε δευτερόλεπτα (s). Ύπενθυμίζεται ότι τό grad συμβολίζει τό βαθμό θερμοκρασίας. Ή ίδια μονάδα για τό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας εκφράζεται και στις ισοδύναμες μορφές $\text{cal cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ή $\text{cal (cm s } ^\circ\text{C})}^{-1}$ κλπ.



Σχ. 2.2α.

Ή μετάδοση θερμότητας μέσω του έσωτερικού τοιχώματος ενός αντιδραστήρα.



Σχ. 2.2β.

Ή μετάδοση θερμότητας μέσω μιας σωληνώσεως στο έσωτερικό του χώρου της αντιδράσεως.

Ή θέρμανση των θερμικών αντιδραστήρων μπορεί επίσης να γίνει μέ κυκλοφορία θερμών ρευστών σε σωληνώσεις τοποθετημένες στο έσωτερικό του χώρου της αντίδράσεως (σχ. 2.2β). Στην περίπτωση αυτή, τό ποσό της θερμότητας, πού μεταδίδεται στο χώρο της αντίδράσεως μέσω του τοιχώματος της σωληνώσεως, θα δίνεται από την ίδια σχέση όπως και παραπάνω, όπου T_1 είναι τώρα ή μέση θερμοκρασία του θερμαντικού μέσου κατά ή διαδρομή του κατά μήκος της σωληνώσεως. Επίσης l θα είναι τό πάχος του τοιχώματος της σωληνώσεως και S ή επι-

φάνεια του τμήματός της στο έσωτερικό του αντιδραστήρα. Για τη μετάδοση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας, δίνεται συνήθως στίς 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 μεταδιδόμενη θερμότητα στον αντιδραστήρα θα είναι:

$$\Delta Q = Q_A - Q_B$$

Θά ίσοιται δηλαδή με τη διαφορά μεταξύ της θερμότητας που έχει τό θερμαντικό μέσο όταν εισέρχεται και όταν εξέρχεται από τον αντιδραστήρα.

Ός **θερμικός φορέας** για κυκλοφορία στους μανδύες και τις σωληνώσεις των αντιδραστήρων χρησιμοποιείται συνήθως τό ζεστό νερό και ό άτμός. Χρησιμοποιούνται επίσης διάφορα όρυκτέλαια και είδικά θερμαντικά ύγρά. Ένα τέτοιο θερμαντικό ύγρό με άξιόλογα πλεονεκτήματα (σταθερότητα μέχρι τούς 350°C περίπου και ύψηλή είδική θερμότητα ώστε να μεταφέρει μεγάλη ποσότητα θερμότητας) είναι τό μίγμα διφαινυλίου και διφαινυλοξειδίου, γνωστό με τις έμπορικές όνομασίες ντιφύλ (Diphyl) και ντάουθερμ (Dowtherm). Για θέρμανση σέ ύψηλότερες θερμοκρασίες έφαρμόζεται κυκλοφορία τηγμάτων αλάτων ή είδικών κραμάτων, όπως τό κράμα 88% Al, 12% Si σημείου τήξεως 577°C.

2.2.2 Οί τρόποι της θερμάνσεως.

Η θέρμανση του δοχείου, που είδαμε στο σχήμα 2.1α, γίνεται **έμμεσα**, με συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων. Τό έξωτερικό τοίχωμα του χώρου αντίδράσεως περιβάλλεται με ένα μανδύα, ό όποιος περιέχει όρυκτέλαιο που θερμαίνεται μέσω μιας σωληνώσεως κυκλοφορίας θερμού άτμου. Έμμεση θέρμανση έφαρμόζεται όταν έπιδιώκεται ή θερμοκρασία του τοιχώματος του αντιδραστήρα να είναι σταθερή και όμοιόμορφη, χωρίς τοπικές ύπερθερμάνσεις.

Εξάλλου όταν έπιδιώκεται μία ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας, ή θέρμανση μπορεί να γίνει με **άμεσα** τρόπο. Έμφυσάται, δηλαδή, ζεστός άτμός ή ζεστός άέρας ή άκόμα και φλόγες από καύση καυσίμων κατευθείαν στο χώρο της αντίδράσεως, έφόσον βέβαια ή παρουσία τους δέν παρενοχλεί την πορεία της αντίδράσεως και την καθαρότητα των προϊόντων. Αντίστοιχα, ταχεία ψύξη ώστε να μή διαφύγει από τον έλεγχο ή πορεία μιας αντίδράσεως, έπιτυγχάνεται με έμφύσηση κρύου άέρα ή με προσθήκη τεμαχίων πάγου.

Σπανιότερη, λόγω του ύψηλου κόστους, είναι ή ήλεκτρική θέρμανση των χημικών αντιδραστήρων. Χρησιμοποιείται κυρίως σέ όρισμένες ήλεκτροθερμικές παρσκευές χημικών και μεταλλουργικών προϊόντων, όπως του άνθρακασβεστίου, του χάλυβα και των σιδηρούχων κραμάτων.

Η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία που μπορεί να άποκτήσει ένας χημικός αντίδραστήρας εξαρτάται από τις διαστάσεις και τό σχήμα του, από τά ύλικά της κατασκευής και της θερμικής μονώσεώς του, από τό βαθμό προθερμάνσεως των πρώτων ύλών, από τό είδος της διεξαγόμενης χημικής αντίδράσεως και, βεβαίως, από τον έφαρμοζόμενο τρόπο θερμάνσεως. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2.1, τό καλύτε σύστημα θερμάνσεως με κυκλοφορία διαφόρων θερμαντικών μέσων, καύσεις καυσίμων ή ήλεκτρική θέρμανση, έχει τη δυνατότητα να θερμάνει τούς χημικούς

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.1

Τά όρια θερμοκρασίας πού έπιτυγχάνονται μέ τούς κυριότερους τρόπους θερμάνσεως τών χημικών αντίδραστήρων

Σύστημα θερμάνσεως	Μέγιστη θερμοκρασία (περίπου)
Κυκλοφορία ζεστού νερού υπό ατμοσφαιρική πίεση	90°C
Κυκλοφορία ζεστού νερού ύψηλης πιέσεως	Συνήθως 200°C Σέ άκραίες περιπτώσεις μέχρι 350°C
Κυκλοφορία όρυκτελαίου, ζωικών έλαίων ή σιλικόνης	300°C
Κυκλοφορία ζεστού άτμου ύψηλης πιέσεως	Συνήθως 300°C Σέ άκραίες περιπτώσεις μέχρι 370°C
Κυκλοφορία ύδραργύρου ή είδικών όργανικών θερμαντικών ρευστών	350°C
Κυκλοφορία τήγματος άλάτων ή είδικών κραμάτων	900°C
Φρύξη όρυκτών (π.χ. σιδηροπυρίτη) μέ άέρα	1000°C
Ήλεκτρική αντίσταση από κράματα χρωμίου καί νικελίου	1000°C
Καύση άνθράκων, πετρελαίου ή άερίων μέ άέρα	1600°C
Καύση άερίων (H ₂ , CO, φωταέριο) μέ καθαρό όξυγόνο	1950 – 2200°C
Ήλεκτρική αντίσταση από άνθρακα, Mo ή W σέ άδρανή άτμόσφαιρα (H ₂ ή N ₂)	3000°C
Ήλεκτρικό τόξο	3000°C

αντίδραστήρες μέχρι ένα όριο θερμοκρασίας. Ή έπιλογή του κατάλληλου συστήματος θερμάνσεως εξαρτάται σέ κάθε περίπτωση από τό κόστος του σέ συνδυασμό μέ τίς θερμικές απαιτήσεις της διεργασίας.

Οί ψηλότερες θερμοκρασίες του πίνακα 2.2.1 άντιστοιχούν σέ αντίδραστήρες πού έχουν ένσωματωμένη τήν πηγή της παραγωγής της θερμότητας, όπως είναι ή φρύξη τών όρυκτών, ή καύση τών καυσίμων, οί ηλεκτρικές άντιστάσεις καί τό ήλεκτρικό τόξο. Οί θερμικοί αυτοί αντίδραστήρες ύψηλών θερμοκρασιών ονομάζονται **κάμινοι** ή **κλίβανοι**.

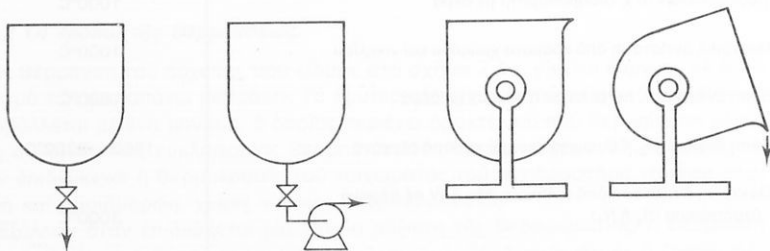
Τελευταία άρχίζει νά εφαρμόζεται, σέ πολύ μικρή άκόμα κλίμακα, ή κατασκευή βιομηχανικών καμίνων ήλιακής θερμάνσεως. Μεγάλα παραβολικά κάτοπτρα παρακολουθούν αυτόματα τήν κίνηση του ήλιου καί κατευθύνουν συγκεντρωμένη τήν ήλιακή άκτινοβολία επάνω στόν αντίδραστήρα, δημιουργώντας θερμοκρασία μέχρι 3000°C περίπου. Έξαιρετικά ψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιούνται επίσης μέ καύση άκετυλενίου καί όξυγόνου (μέχρι 3000°C περίπου), μέ καύση φθορίου καί ύδρογόνου (μέχρι 4500°C), μέ καύση κυανίου καί ύδρογόνου (μέχρι 5450°C), μέ ηλεκτρικές έκκενώσεις καί δημιουργία πλάσματος (μέχρι 20.000°C) ή μέ άκτι-

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

2.2.3 Άνοικτα δοχεία και αυτόκλειστα.

Τό σχήμα καί οι διαστάσεις του χώρου αντίδρασης, οι διατάξεις τροφοδοσίας των πρώτων υλών καί απομακρύνσεως των προϊόντων, τά συστήματα θερμάνσεως, ψύξεως καί αναμίξεως των υλικών καί οι άλλες κατασκευαστικές λεπτομέρειες των θερμικών αντιδραστήρων είναι προσαρμοσμένες στο είδος της διεξαγόμενης χημικής διεργασίας. Έξαρτώνται δηλαδή από τά είδικά χαρακτηριστικά των χημικών διεργασιών, αν π.χ. είναι όμογενείς ή ετερογενείς, ενδόθερμες ή εξώθερμες, αν επιδιώκονται μικρές ή μεγάλες ώριαίες αποδόσεις, αν οι θερμοκρασίες καί οι πιέσεις είναι χαμηλές ή υψηλές, αν πραγματοποιούνται κατά άσυνεχή, ήμισυνεχή ή συνεχή τρόπο κλπ.

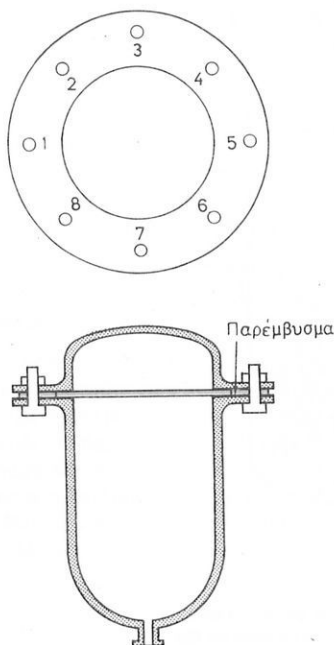
Πολύ συχνά οι αντιδραστήρες κατασκευάζονται σέ σχήμα δοχείου. **Άνοικτα δοχεία**, όπως του σχήματος 2.1α, χρησιμοποιούνται γιά αντιδράσεις μεταξύ υγρών καί μάλιστα όταν διεξάγονται σέ σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (μέχρι 400°C) καί υπό άτμοσφαιρική πίεση. Οι πρώτες ύλες εισάγονται έκ των άνω καί ή εκκένωση του δοχείου γίνεται από τόν πυθμένα μέ ελεύθερη ροή ή άντληση ή από τά χείλη μέ άνατροπή του δοχείου μέ περιστροφή γύρω από όριζόντιο άξονα (σχ. 2.2γ).



Σχ. 2.2γ.

Έκκένωση αντιδραστήρων σχήματος δοχείου μέ ελεύθερη ροή από τόν πυθμένα, άντληση καί άνάτροπή.

Στίς αντιδράσεις πού συμμετέχουν ή παράγονται άέρια προϊόντα, τά δοχεία είναν κλειστά, καλύπτονται δηλαδή μέ κάλυμμα ώστε νά μή διαφεύγουν τά άέρια στο περιβάλλον. Όταν οι αντιδράσεις διεξάγονται σέ υψηλές πιέσεις, τά δοχεία όνομάζονται **αυτόκλειστα** (ή ώτοκλάβ), κατασκευάζονται μέ ίσχυρά τοιχώματα καί κλείνουν μέ κάλυμμα μεγάλης στεγανότητας. Τό κάλυμμα προσαρμόζεται στο κυλινδρικό σώμα του αυτόκλειστου μέ τή βοήθεια μιās σειράς από μεγάλες βίδες (μπουλόνια) καί άνάμεσά τους συμπιέζεται ένα κυκλικό παρέμβυσμα από έλαστικό, άμίαντο ή άνθεκτικό πλαστικό. Σέ αυτόκλειστα πού λειτουργούν σέ πολύ μεγάλες πιέσεις καί θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται μεταλλικά παρεμβύσματα από μολύβι, χαλκό, μαλακό χάλυβα ή άλλα σχετικά μαλακά κράματα. Τό διαδοχικό σφίξιμο των μπουλονιών γίνεται στίς άπέναντι θέσεις του καλύμματος, ώστε νά καθίσει πάνω

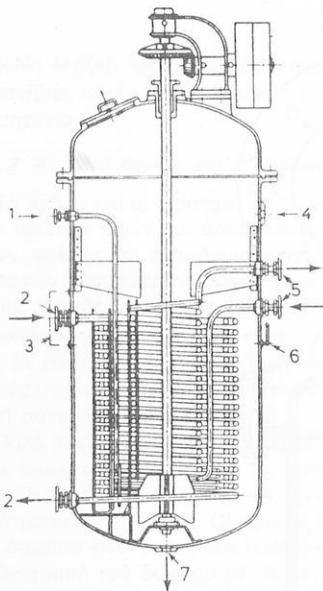


Σχ. 2.26.

Ἡ στεγανή προσαρμογή τοῦ καλύμματος στοῦ κυλινδρικοῦ σῶμα ἐνὸς αὐτοκλείστου. Ἄνω ἢ κάτωψη τοῦ καλύμματος καὶ κάτω ἢ τομὴ τοῦ αὐτοκλείστου.

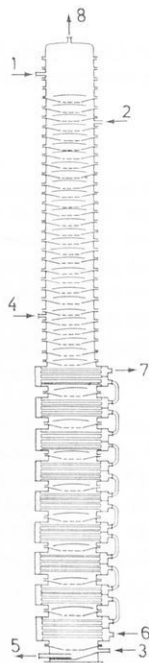
στό σῶμα τοῦ αὐτοκλείστου ὁμοιόμορφα. Π.χ. σέ ἓνα αὐτόκλειστο μέ 8 μπουλόνια (σχ. 2.26) ἡ σύσφιξή τους θά γίνει, κατὰ προτίμηση, μέ τή σειρά 1 - 5 - 3 - 7 - 2 - 6 - 4 - 8. Θά ἀκολουθήσει ἓνα ἰσχυρό σφίξιμο στή σειρά 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 καί ἓνα ἀκόμα τελικό σέ ὅλα τά μπουλόνια μέ τήν ἴδια σειρά, ὕστερα ἀπό τή θέρμανση τοῦ αὐτοκλείστου, γιά τά περιθώρια πού ἐνδεχομένως δημιουργήθηκαν ἀπό τίς θερμικές διαστολές.

Στό σχῆμα 2.2ε εἰκονίζεται ἓνα αὐτόκλειστο πού χρησιμοποιεῖται γιά τήν καταλυτική ὑδρογόνωση τῶν φυτικῶν ἐλαίων σέ πίεση 8 ἀτμοσφαιρῶν, σύμφωνα μέ τή χημική ἀντίδραση πού ἀναφέρθηκε σέ προηγούμενο κεφάλαιο. Ὅπως βλέπομε, τό αὐτόκλειστο αὐτό εἶναι ἐξοπλισμένο μέ ἀναδευτήρα γιά τήν ἀνάμιξη τοῦ λαδιοῦ μέ τό ὑδρογόνο καί τόν καταλύτη (νικέλιο σέ μορφή σκόνης διασπαρμένης στό λάδι) καί μέ χωριστές σωληνώσεις θερμάνσεως μέ κυκλοφορία ἀτμοῦ καί ψύξεως μέ κυκλοφορία κρύου νεροῦ. Μέ τόν τρόπο αὐτό ἐξασφαλίζεται καλή ρύθμιση τῆς θερμοκρασίας κατὰ τά διάφορα στάδια τῆς ὑδρογονώσεως (θέρμανση στήν ἀρχή καί ψύξη στό τέλος). Ἡ πλήρωση τῶν αὐτοκλείστων καί τῶν ἄλλων δοχείων ἀντιδράσεως περιορίζεται συνήθως μέχρι τά $\frac{2}{3}$ τοῦ ὄγκου τους, ὥστε νά παραμένει ἐπαρκής χῶρος ἀσφάλειας γιά τίς περιπτώσεις ἀφρισμοῦ ἢ ἀναβρασμοῦ τοῦ περιεχομένου ἢ σχηματισμοῦ δίνης ἀπό τή λειτουργία τοῦ ἀναδευτήρα.



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 έσωτερικό του αυτόκλείστου. 4) Είσοδος του ελαίου. 5) Είσοδος και έξοδος του νερού ψύξεως. 6) Θερμόμετρο. 7) Όπή έκκενώσεως του αυτόκλείστου.



Σχ. 2.2στ.

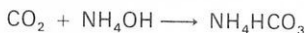
Πύργος συνεχούς λειτουργίας για την παραγωγή δξινου άνθρακικού άμμωνίου.

1) και 2) Είσοδος του διαλύματος άμμωνίας. 3) και 4) Είσοδος του διοξειδίου του άνθρακα. 5) Έξοδος του αιώρηματος των κρυστάλλων του προϊόντος. 6) και 7) Είσοδος και έξοδος του νερού ψύξεως. 8) Έξοδος των αερίων που δέν αντέδρασαν και διοχέτευσή τους προς ανακύκλωση.

2.2.4 Πύργοι αντίδρασης.

Σέ μή καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ υγρών και αερίων δέν άπαιτείται ή χρησιμοποίηση άναδευτήρα και εφαρμόζεται συχνά ή ανάμιξη τους κατ' αντίρροή σέ ύψηλους κυλινδρικούς αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας, τούς **πύργους** ή **στιήλες** αντίδρασης. Οί αντιδραστήρες τού τύπου αύτου περιέχουν στό έσωτερικό τους ύλικό πληρώσεως ή διάτρητους δίσκους και είναι όμοιοι μέ τίς συσκευές εκχυλίσσεως υγρών ή άπορροφήσεως αερίων πού γνωρίσαμε στίς φυσικές διεργασίες. Ή πρόσ τά κάτω κίνηση τών υγρών και ή πρόσ τά πάνω κίνηση τών αερίων, μέ τή βοήθεια άντλιών και φυσητήρων τοποθετημένων στό έξωτερικό τού αντιδραστήρα, δίνει τή δυνατότητα ίκανοποιητικής έπαφής μεταξύ τους γιά τήν πραγματοποίηση τών χημικών άναδράσεων. Δάπεδα μέ διάτρητους δίσκους περιέχει ό πύργος τού σχήματος 2.2στ, όπου παράγεται δξινo άνθρακικό άμμώνιο, μέ τήν έξώθερμη αντίδραση έπιδράσεως αέριου διοξειδίου τού άνθρακα σέ ύδατικό διάλυ-

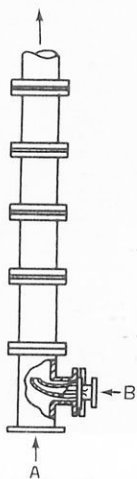
μα άμμωνίας:



ώς ενδιάμεσο στάδιο στην παραγωγή σόδας κατά μία παραλλαγή της μεθόδου Σολβέϋ (Solvay). Τό διάλυμα της άμμωνίας προθερμαίνεται στους 38°C πρίν εισέλθει στον πύργο καί έκει ή θερμοκρασία του άνέρχεται στους 64°C από τή θερμότητα πού έκλύεται κατά τήν αντίδραση. Σέ σειρά έναλλακτών θερμότητας, στό κάτω μέρος του πύργου, κυκλοφορεί κρύο νερό πού ψύχει τό μίγμα στους 27°C, ώστε νά μειωθεί ή διαλυτότητα του προϊόντος καί νά αποβληθεί τό μεγαλύτερο μέρος του ύπό μορφή κρυστάλλων.

2.2.5 Σωληνωτοί αντίδραστήρες.

Ή ανάμιξη των αερίων σωμάτων είναι αύθόρμητη καί ή μεταφορά τους γίνεται εύκολα. Γι' αυτό τό σχήμα καί ή κατασκευή των αντίδραστήρων διεξαγωγής αντιδράσεων μεταξύ αερίων καί μέ άέρια προϊόντα είναι σχετικά απλά. Στο **σωληνωτό αντίδραστήρα** (ή αύλωτό αντίδραστήρα), πού αποτελεί τόν απλούστερο χημικό αντίδραστήρα συνεχούς λειτουργίας, τά άέρια εισάγονται στό ένα άκρο ενός σωλήνα, αντιδρούν μεταξύ τους στή διαδρομή κατά μήκος του καί από τό άλλο άκρο του σωλήνα έξέρχεται τό άέριο μίγμα των προϊόντων της αντίδράσεως (σχ. 2.2ζ). Σέ περιπτώσεις σχετικά βραδέων αντιδράσεων, τό μήκος του σωλήνα φθάνει μέ-

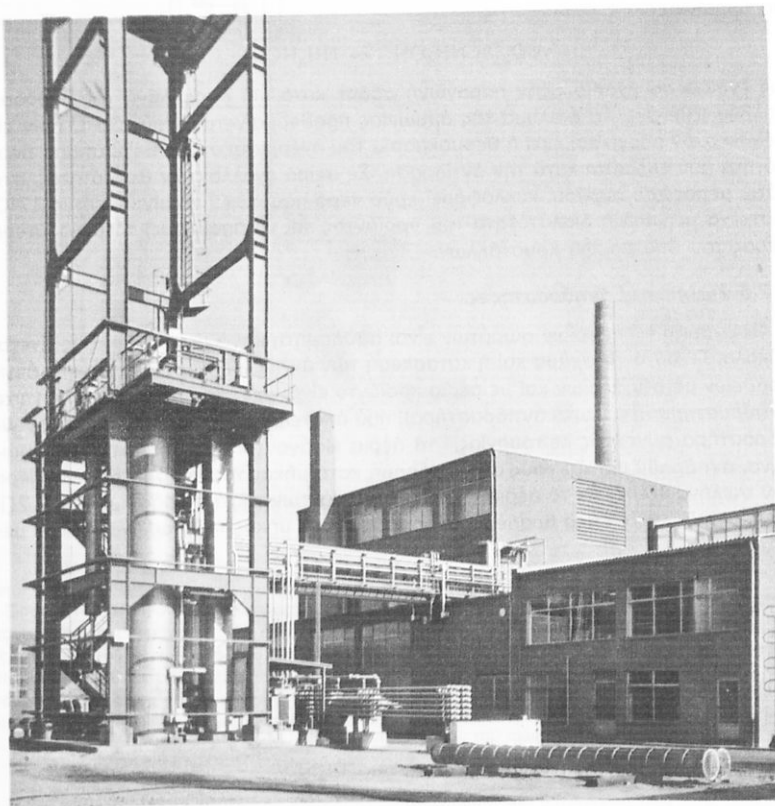


Σχ. 2.2ζ.

Σωληνωτός αντίδραστήρας για αντιδράσεις μεταξύ δύο αερίων Α καί Β.

Στό κάτω δεξιά μέρος φαίνεται σέ τομή τό άκροφύσιο της πλευρικής έκτοξεύσεως του αερίου Β μέσα στό ρεύμα του άνερχόμενου αερίου Α, ώστε νά προκληθεί στροβιλισμός καί ταχεία άνάμιξη.

χι έκατοντάδες μέτρα, σέ έλικοειδές συνήθως σχήμα για τόν περιορισμό του μεγέθους του αντίδραστήρα. Για τή διεξαγωγή αντιδράσεων σέ μεγάλες ποσότητες, χρησιμοποιούνται δέσμες πολλών παραλλήλων σωλήνων, τοποθετημένων σέ κοινό περίβλημα (σχ. 2.2η). Στίς καταλυτικές αντιδράσεις μεταξύ αερίων μέ στερεό καταλύτη, τοποθετούνται στό σωληνωτό αντίδραστήρα διάτρητοι δίσκοι για τή συγκράτηση του στρώματος του καταλύτη. Τά αντιδρώντα άέρια ύποχρεώνονται



Σχ. 2.2η.

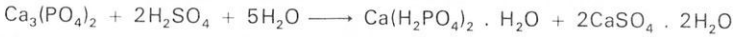
Σωληνωτός αντιδραστήρας στο στάδιο της συναρμολογήσεως.

Διακρίνονται στο έδαφος οι δέσμες των σωλήνων, πριν τοποθετηθούν μέσα στο κατακόρυφο περιβλήμα τους. Τό πρώτο τμήμα του περιβλήματος στέκει στο κάτω μέρος του ίκριώματος άριστερά της φωτογραφίας.

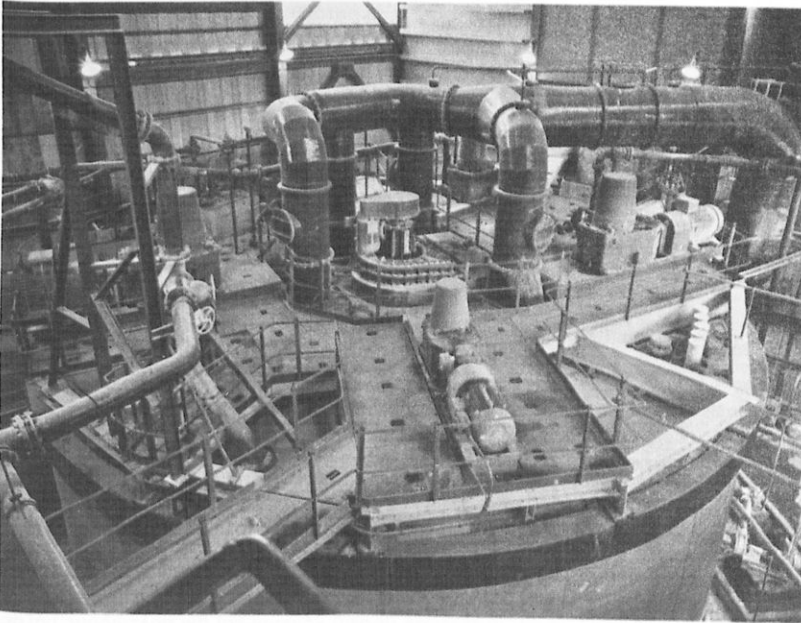
νά περάσουν μέσα από τό στρώμα αυτό καί έτσι εξασφαλίζεται ή έπαφή τους μέ τόν καταλύτη. Έναν καταλυτικό σωληνωτό αντιδραστήρα γγνωρίσαμε στην περιγραφή της συνθέσεως της άμμωνίας από ύδρογόνο καί άζωτο (σχ. 1.4δ). Στην περίπτωση εκείνη ό σωλήνας μέ τόν καταλύτη περιβάλλονταν από έναν έξωτερικό όμοιο σωλήνα, μέσω του οποίου γινόταν ή διοχέτευση καί συγχρόνως ή προθέρμανση του μίγματος ύδρογόνου καί άζώτου. Αποτελούσαν δηλαδή ό κυρίως αντιδραστήρας καί ό έξωτερικός σωλήνας έναν έναλλάκτη 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 όρυκτου φωσφορίτη με επίδραση θειικού όξeos για την παρασκευή φωσφορικού λιπάσματος, διεξάγεται με την εξώθερμη αντίδραση:



που δίνει αιώρημα ξνυδρου δισόξινου φωσφορικού άσβεστίου και γύψου. Η παραγωγή του λιπάσματος γίνεται σε μεγάλες ποσότητες σε κυλινδρικές δεξαμενές, εξοπλισμένες με ισχυρούς άναδευτήρες για την ανάμιξη του στερεού φωσφορίτη με τό θειικό όξύ (σχ. 2.2θ). Τό μίγμα ψύχεται με συνεχή διαβίβαση ρεύματος άέρα μέσα στο χώρο τής αντίδράσεως, ώστε ή θερμοκρασία νά διατηρείται κάτω άπό τούς 100°C.

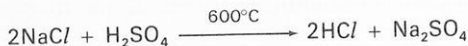


Σχ. 2.2θ.

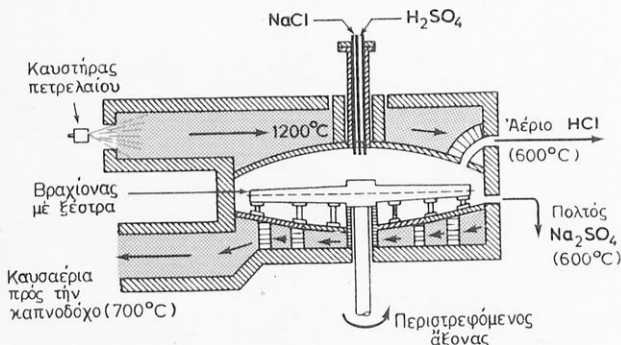
Η κυκλική όροφή μιάς μεγάλης δεξαμενής κατεργασίας φωσφορίτη χωρητικότητας 500 m³, με ίκανότητα παραγωγής 1000 τόννων φωσφορικού λιπάσματος την ήμέρα. Έμπρός και δεξιά διακρίνονται οι ήλεκτροκινητήρες που κινούν δύο άπό τούς άναδευτήρες τής δεξαμενής. Έπίσης διακρίνονται στο κέντρο τής όροφής οι μεγάλοι σωληναγωγοί άναρροφήσεως άέρα για τήν ψύξη τού άντιδρώντος μίγματος.

Οι δυσκολίες για τή διεξαγωγή τών χημικών διεργασιών γίνονται μεγαλύτερες όταν τα υλικά σχηματίζουν πολτό, που προσκολλάται στά τοιχώματα τού άντιδρα-

στήρα, προκαλεί απόφραξη των στομιών εξαγωγής των προϊόντων και γενικά έμποδίζει την ανάμιξη και διακίνηση των αντιδρώντων σωμάτων. Πολύ σχηματίζει, π.χ. το θειικό νάτριο που παράγεται βιομηχανικά μαζί με το άεριο υδροχλώριο κατά την αντίδραση χλωριούχου νατρίου και θειικού οξέος σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία:



Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.21, η ανάμιξη των αντιδρώντων σωμάτων και η συνεχής προώθηση του πολτού προς το στόμιο εξαγωγής του αντιδραστήρα γίνεται με τη βήθεια μεγάλων περιστρεφόμενων ξέστρων, που ξύνουν το δάπεδο της λεκάνης, στην οποία διεξάγεται η αντίδραση. Τα αντιδρώντα σώματα θερμαίνονται έμμεσα από τα καυσάερια καύσεως πετρελαίου σε ένα θάλαμο που περιβάλλει το χώρο της αντιδράσεως. Ο αντιδραστήρας αυτός, σύμφωνα με τον όρισμό που δώσαμε παραπάνω είναι μία **κάμινος**, διότι έχει ένσωματωμένη την πηγή παραγωγής της θερμότητας και οι θερμοκρασίες που επικρατούν στο έσωτερικό του είναι σχετικά υψηλές.



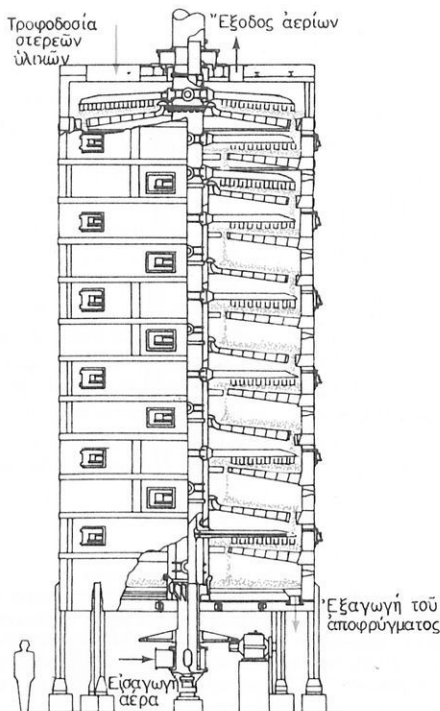
Σχ. 2.21.

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 ήμερήσια απόδοση της καμίνου του σχήματος 2.21 είναι περίπου 10 τόνους Na_2SO_4 . Για την πραγματοποίηση μεγαλύτερων αποδόσεων, ιδίως στις διεργασίες φρύξεως στερεών που τα υλικά είναι σε μορφή κόκκων και όχι πολτώδους μάζας, χρησιμοποιούνται **πολύδροφες κάμινοι** (2.21α). Ένας κεντρικός άξονας περιστρέφει τους βραχίονες, στους οποίους είναι στερεωμένα τα ξέστρα των δαπέδων των διαφόρων όρόφων. Το στρώμα του κοκκώδους υλικού σε αντίθεση προς το πολτώδες, επιτρέπει τη διέοδο του αέρα μέσα από τη μάζα του και ο κάθε όροφος αποτελεί χωριστή έστια, όπου το κατερχόμενο καύσιμο στερεό, π.χ. ο σίδηροπυρίτης, καίγεται καθώς συναντά κατ' αντίρροή το ανερχόμενο ρεύμα του αέρα:



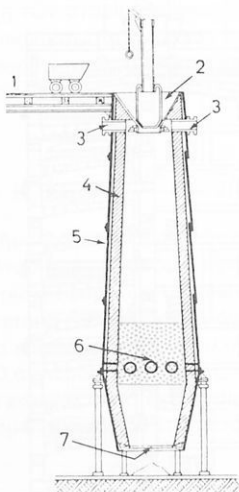


Σχ. 2.2ια.

Πολυόροφη κάμιнос για τή φρύξη όρυκτών. Στο άριστερό μέρος σχεδιάσθηκε ή έξωτερική όψη τής καμίνου μέ τά πορτάκια επίθεωρήσεως, ένώ δεξιά βλέπομε σέ τομή τό έσωτερικό τής μέ τόν κατακόρυφο άξονα πού περιστρέφει τά ξέστρα στά επάλληλα δάπεδα γιά τήν άναμόχλευση καί προώθηση τών κόκκων του όρυκτου πρós τά κάτω. Οι πολυόροφες κάμινοι έχουν συνολικό ύψος μέχρι 20 m περίπου, αποτελούνται συνήθως από 4 ως 16 όρόφους διαμέτρου 2 ως 7 m καί έχουν ικανότητα φρύξεως μέχρι 100 τόννους ήμερησίως.

Ή καύση του όρυκτου συμπληρώνεται βαθμιαία κατά τήν κάθοδό του στους διαδοχικούς όρόφους καί τό υπόλειμμα τής φρύξεως, τό **άπόφρυγμα**, πού αποτελείται από Fe_2O_3 καί από τίς διάφορες όξειδωμένες προσμίξεις του όρυκτου, έξάγεται στή βάση τής καμίνου. Ή επίθεώρηση καί ό καθαρισμός τών όρόφων τής καμίνου γίνεται από πορτάκια τοποθετημένα στο έξωτερικό τής τοίχου. Μία προσπάθεια καθαρισμού του δαπέδου μιάς έστίας σέ πολυόροφη κάμινο, μέ τή βοήθεια σιδερένιας ράβδου, είδαμε στή φωτογραφία του σχήματος 1.2γ.

Ή ανάλογα μέ τίς πολυόροφες καμίνους, πρós τά κάτω κινούνται επίσης τά αντίδρώντα στερεά υλικά, κατ' άντιρροή πρós τά άνερχόμενα άέρια, στίς **φρεατώδεις καμίνους** (σχ. 2.2ιβ). Ή όνομασία τους όφείλεται στο κατακόρυφο κυλινδρικό σχήμα τους, όπως τών φρεάτων (πηγαδιών), μέ κενό τό έσωτερικό τους. Όταν τό ύλικό τροφοδοσίας τής καμίνου δέν είναι καύσιμο — καύσιμα είναι τά θειούχα όρυκτά,



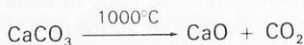
Σχ. 2.2ιβ.

Τομή μιάς ασβεστοκάμινου.

Ἡ πύρωση καί θερμική διάσπαση τοῦ ασβεστολίθου γιά τήν παραγωγή τοῦ ασβέστη γίνεται συνήθως σέ φρεατώδεις καμίνους. 1) Ἐξέδρα μεταφορᾶς τοῦ ασβεστολίθου ἀπό τό λατομεῖο. 2) Μηχανισμός ἀνοίγματος γιά τήν τροφοδοσία τῆς καμίνου. 3) Στόμια ἐξαγωγῆς τῶν καυσαερίων. 4) Πυρίμαχη ἐπένδυση τῆς καμίνου. 5) Ἐξωτερικός χαλύβδινος μανδύας. 6) Ἡ ζώνη τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν μέ τούς καυστήρες πετρελαίου. 7) Ἐσχάρα ἐξαγωγῆς τοῦ ασβέστη καί εἰσόδου τοῦ ἀέρα καύσεως.

ὅπως ὁ σιδηροπυρίτης — ἡ θέρμανσή της γίνεται μέ καύση κάρβουνου πού εἰσάγεται μαζί μέ τά στερεά ὑλικά ἀπό τήν κορυφή ἢ μέ καύση πετρελαίου σέ καυστήρες τοποθετημένους περιμετρικά στό τοίχωμα τῆς καμίνου. Τό κατερχόμενο ὑλικό, κατά τή διάρκεια πού βρίσκεται στό ὕψος τῶν καυστήρων, ἀποκτᾷ τήν ὑψηλότερη θερμοκρασία μέσα στήν κάμινο καί ἀποτελεῖ τή ζώνη ὅπου διεξάγονται οἱ χημικές διεργασίες. Ἡ κάθοδος τοῦ ὑλικοῦ πέρα ἀπό τή ζώνη αὐτή πρὸς τή βάση τῆς καμίνου γίνεται ἀργά, ἀκολουθώντας τό ρυθμό ἐξαγωγῆς τοῦ προϊόντος ἀπό τό στόμιο ἢ τήν ἐσχάρα πού βρίσκονται στό κάτω μέρος της.

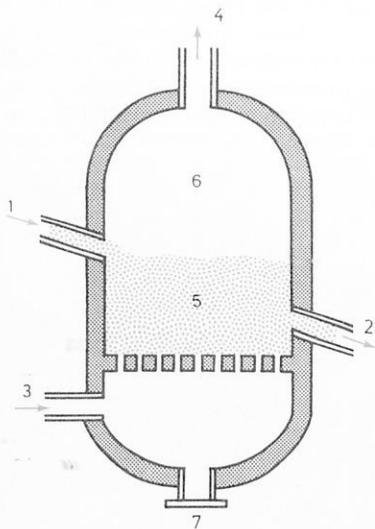
Ἡ μεγάλη ποσότητα τῆς θερμότητας πού παράγεται στή ζώνη τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν τῆς φρεατώδους καμίνου βρίσκει διπλή ἀξιοποίηση, μέ ἀποτέλεσμα τήν ἐξοικονόμηση στή δαπάνη τῆς ἐνέργειας. Ἡ κύρια χρησιμοποίηση τῆς θερμότητας εἶναι βέβαια ἡ δημιουργία τῶν καταλλήλων συνθηκῶν γιά τήν πραγματοποίηση τῆς χημικῆς διεργασίας, πού στό παράδειγμα τῆς ασβεστοκάμινου εἶναι ἡ θερμική διάσπαση τοῦ ασβεστολίθου:



Ἐπί πλέον ὁμως, ἕνα μεγάλο μέρος ἀπό τή θερμότητα, πού δημιουργήθηκε ἀπό τήν καύση τοῦ καυσίμου, χρησιμοποιεῖται στή συνέχεια γιά τήν προθέρμανση τῶν

σωμάτων, πρὶν φθάσουν στὴ ζώνη τῆς ἀντιδράσεως. Συγκεκριμένα, στὸ παράδειγμά μας, ὁ ἀνερχόμενος ἀέρας καύσεως προθερμαίνεται ἀπὸ τὸ κατερχόμενο θερμό CaO στὸ κάτω μέρος τῆς καμίνου καὶ τὰ ἀνερχόμενα θερμά καυσαέρια προθερμαίνουν τὸ κατερχόμενο CaCO_3 στὸ ἐπάνω μέρος τῆς. Ἔτσι ὁ ἀέρας καύσεως τοῦ πετρελαίου ἢ τοῦ κάρβουνου καὶ ὁ ἀσβεστόλιθος φθάνουν προθερμασμένοι στὴ ζώνη τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἀπαιτοῦν μικρότερη κατανάλωση καυσίμου γιὰ τὴν ἀπόκτηση τῆς εὐνοϊκῆς θερμοκρασίας γιὰ τὴ θερμικὴ διάσπαση.

Στὶς ἐστίες καύσεως καὶ τὶς ζώνες ἀντιδράσεως τῶν παραπάνω καμίνων, τὰ τεμάχια τῶν ἀντιδρώντων στερεῶν ὑλικῶν ἐφάπτονται μεταξύ τους καὶ σχηματίζουν ἓνα σταθερὸ στρώμα (μιὰ κλίνη) πού στηρίζεται στὰ δάπεδα ἢ στὰ κατώτερα στρώματα τοῦ φορτίου τῆς καμίνου. Πολύ καλύτερη ἀνάμιξη μεταξύ στερεῶν σέ μορφή κόκκων καὶ ἀερίων, πού μετέχουν σέ χημικὲς διεργασίες ὡς ἀντιδρώντα σώματα ἢ καταλύτες, ἐξασφαλίζεται στὶς **καμίνους ρευστοστερεῆς κλίνης** (σχ. 2.2ιγ). Γιὰ ἀντιδιαστολή, ὁ καταλυτικὸς ἀντιδραστήρας ὅπου ὁ στερεὸς καταλύτης παραμένει ἀκίνητος καὶ σχηματίζει ἓνα σταθερὸ στρώμα, ὅπως στὴ σύνθεση τῆς ἀμμωνίας ἀπὸ ἄζωτο καὶ ὕδρογόνο (σχ. 1.4δ), ὀνομάζεται **ἀντιδραστήρας σταθερῆς κλίνης**.



Σχ. 2.2ιγ.

Τομή καμίνου ρευστοστερεῆς κλίνης.

1) Εἰσόδος καὶ 2) ἐξόδος τῶν στερεῶν. 3) Εἰσόδος καὶ 4) ἐξόδος τῶν ἀερίων. 5) Ἡ ρευστοστερεῆ κλίνη τοῦ αἰωρήματος τῶν στερεῶν. 6) Ἡ ζώνη διαχωρισμοῦ τῶν ἀερίων ἀπὸ τὴ σκόνη τῶν στερεῶν. 7) Στόμιο καθαρισμοῦ τοῦ κάτω μέρους τῆς καμίνου.

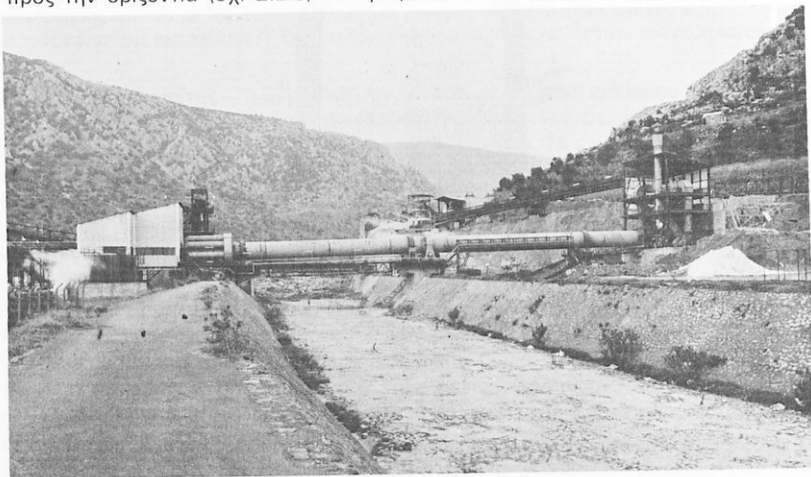
Στὶς καμίνους ρευστοστερεῆς κλίνης τὸ ἀέριο ἢ τὰ θερμά καυσαέρια εἰσάγονται μὲ ὀρμὴ στὴ βάση τοῦ ἀντιδραστήρα, διέρχονται ἀπὸ τὰ ἀνοίγματα τῆς ἐσχάρας καὶ διατηροῦν τὸ στερεὸ ὑλικό σέ κατάσταση αἰωρήματος, χωρὶς ὅμως νὰ τὸ παρὰσφύρουν ἔξω ἀπὸ τὸ χῶρο τοῦ ἀντιδραστήρα. Σχηματίζεται δηλαδὴ, ἀνάλογα μὲ

τήν ταχύτητα του αερίου, ένα στρώμα αιώρηματος 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 ρευστοστερή κλίση, 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, ξηράσεων και καταλυτικών αντιδράσεων μεταξύ αερίων με καταλύτη στερεό σώμα. Π.χ. η καταλυτική διάσπαση και αναμόρφωση των θερμών ατμών των υδρογονανθράκων του πετρελαίου για την παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού όκτανίων, 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 Όριζόντιες 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 τό σχήμα μεγάλου σωλήνα που τοποθετείται υπό μικρή κλίση ως προς την οριζόντια (σχ. 2.21δ). Η τροφοδοσία του στερεού υλικού γίνεται στο

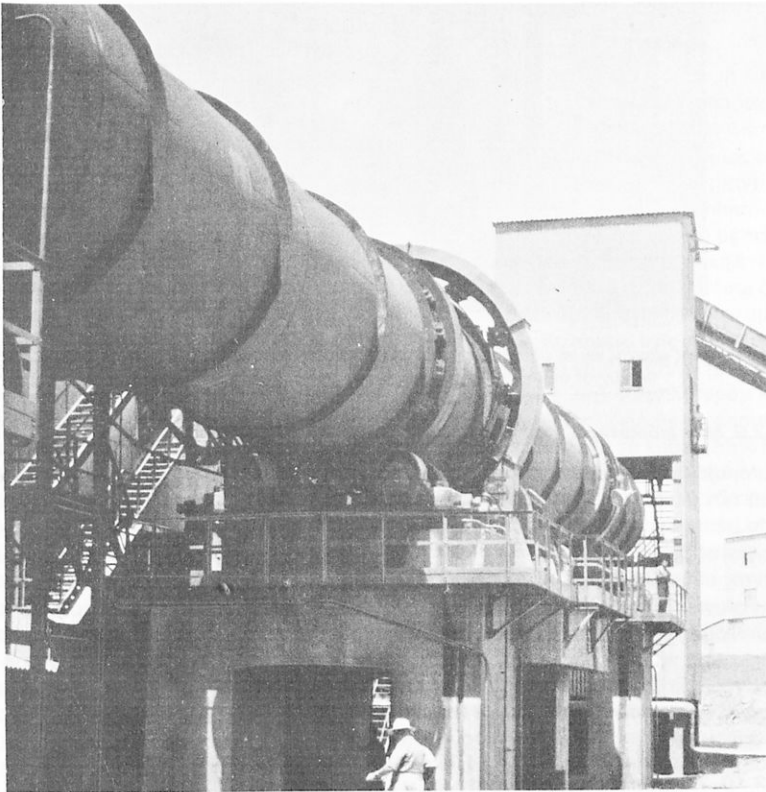


Σχ. 2.21δ.

Περιστροφική κάμινος θερμαινόμενη με καύση πετρελαίου για τη θερμική διάσπαση άσβεστολίθου σε μία ελληνική βιομηχανία. Η τροφοδοσία της πρώτης ύλης γίνεται στο δεξιό άκρο-καί η εμφύσηση και καύση του πετρελαίου στο άριστερό. Η κλίση των περιστροφικών καμίνων είναι συνήθως 2% περίπου ως προς την οριζόντια. Η διάμετρος της καμίνου φθάνει μέχρι 4 m περίπου και τό μήκος της ξεπερνά στα μεγαλύτερα μεγέθη τά 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 ή προώθησή του προς τό άλλο άκρο υποβοηθείται από την άργή περιστροφή της, μέ ταχύτητα μιās στροφής ανά λεπτό περίπου. Όμοια μέ τίς φρεατώδεις καμίνους, ή θέρμανση τών καμίνων γίνεται είτε μέ κάρβουνο πού εισάγεται μαζί μέ τά στερεά ύλικά είτε μέ καύση πετρελαίου σέ καυστήρες τοποθετημένους στό άκρο έξαγωγής.

Γιά τή στήριξή τους, οι περιστροφικές κάμινοι έχουν προσαρμοσμένες μεγάλες στεφάνες πού κυλούν επάνω σέ περιστρεφόμενα επίσης τύμπανα (σχ. 2.2ιε). Λόγω τών μεγάλων διαστάσεων, αλλά και της προστατευμένης, κλειστής κατασκευής τους, οι περιστροφικές κάμινοι τοποθετούνται συνήθως στό ύπαιθρο, έξω από τά οικόδομήματα του έργοστασίου. Στό ύπαιθρο ήταν τοποθετημένες και οι μεγάλες περιστροφικές κάμινοι παραγωγής κλίνκερ, πού είδαμε στή φωτογραφία του έργοστασίου τσιμέντου του σχήματος 1.1γ.



Σχ. 2.2ιε.

Μεγάλη περιστροφική κάμινος τοποθετημένη στό ύπαιθρο. Διακρίνεται στή μέση ένα ζεύγος τυμπάνων στήριξης και περιστροφής της καμίνου. Δεξιά είναι τό άκρο μέ τό σιλό τροφοδοσίας της καμίνου, στό όποιο βλέπομε νά καταλήγει μιά μεταφορική ταινία πού φέρνει τά στερεά ύλικά.

“Ένας άλλος τύπος καμίνου οριζόντιας μεταφοράς των υλικών έχει τή μορφή σήραγγας (τούνελ) κατά μήκος της οποίας μεταφέρονται τὰ στερεά υλικά σέ βαγόνια ή σέ μεταλλικές μεταφορικές ταινίες (σχ. 2.2ιστ). Ή θέρμανση των **σηραγγοειδών καμίνων** γίνεται μέ καυστήρες πετρελαίου τοποθετημένους στήν όροφή ή τὰ τοιχώματά τους.



Σχ. 2.2ιστ.

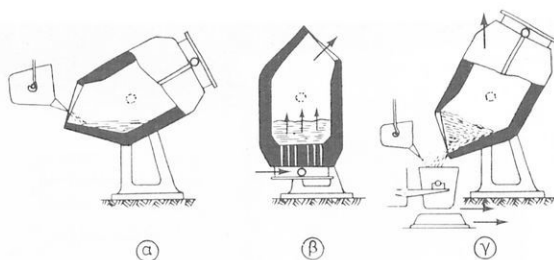
Σηραγγοειδής κάμινος γιά τό ψήσιμο κεραμικών αντικειμένων άγγειοπλαστικής. Τά αντικείμενα τοποθετούνται σέ βαγόνια πού διασχίζουν τή θερμαινόμενη σήραγγα.

2.2.9 Μιά ειδικότερη κάμινος.

Μιά ιδιόμορφη κάμινος, πού χρησιμοποιείται στή μεταλλουργία γιά τόν καθαρισμό των μετάλλων, είναι ό **μετατροπέας** (ή **μεταλλάκτης**). Αποτελείται από ένα δοχείο μέ πυρίμαχη επένδυση, στο όποιο εισάγεται τό άκάθαρο μέταλλο σέ μορφή τήγματος. Μέ έμφύσηση άέρα ή καθαρού όξυγόνου όξειδώνονται καί απομακρύνονται οί άκαθαρσίες του τήγματος (π.χ. ό άνθρακας, ό φωσφόρος, τό θείο), ενώ συγχρόνως εξασφαλίζεται ή θέρμανσή του χάρη στή θερμότητα πού παράγουν οί έξώθερμες αυτές αντιδράσεις όξειδώσεως. Ύστερα από τή συμπλήρωση του καθαρισμού, τό καθαρό μέταλλο χύνεται από τὰ χείλη του δοχείου, μέ περιστροφή του γύρω από όριζόντιο άξονα. Ή περισσότερο συνηθισμένη μορφή είναι ό **μετατροπέας** (ή **μεταλλάκτης**) **Μπέσεμερ**, μία από τίς σημαντικότερες καμίνους τής χαλυβουργίας γιά τή μετατροπή του χυτοσιδήρου σέ χάλυβα (σχ. 2.2ιζ).

2.2.10 Ήλεκτρικές κάμινοι.

Σέ μία μεγάλη κατηγορία καμίνων, τίς **ήλεκτρικές καμίνους**, ή θέρμανση του χώρου τής αντιδράσεως διεξάγεται μέ κατανάλωση ήλεκτρικής ενέργειας. Ή ήλεκτρική θέρμανση των χημικών αντιδραστών βρίσκει πολλές έφαρμογές χάρη στήν



Σχ. 2.21ζ.

Τα στάδια λειτουργίας του μετατροπέα Μπέσεμερ.

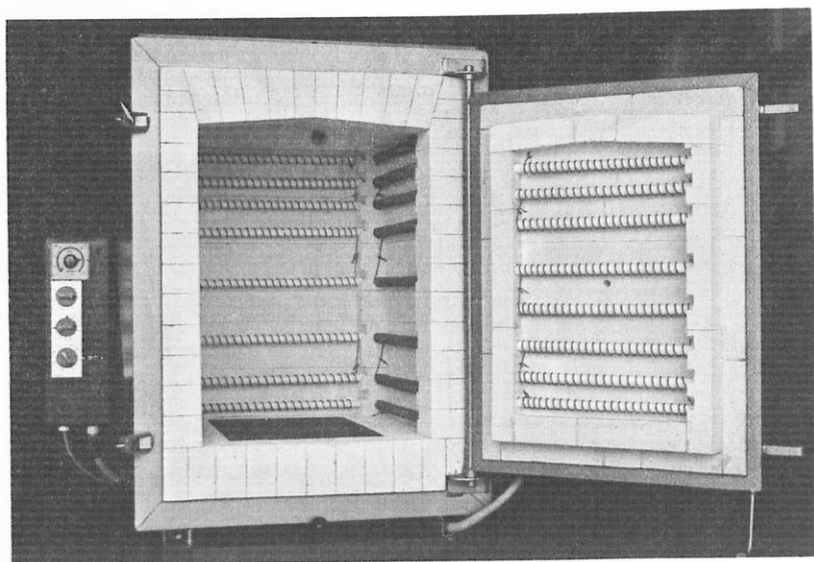
- α) Είσαγωγή του τήγματος του χυτοσιδήρου. β) Έμφυσηση αέρα μέσω του διάτρητου πυθμένα.
 γ) Άποχυση του χάλυβα.

εύκολία, 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 αντίδρασης, το περιβάλλον διατηρείται σχετικά καθαρό και οι φθορές της καμίνου 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.

Διακρίνουμε τρεις ειδικότερες κατηγορίες ηλεκτρικών καμίνων, ανάλογα με τους τρεις κυριότερους τρόπους μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμική ενέργεια μέσα στο χώρο της αντίδρασης: τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω αντίστασεως, τη δημιουργία βολταϊκού τόξου και την ανάπτυξη έπαγωγικών ρευμάτων. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρικές αντίστασεις στις ηλεκτρικές καμίνους είναι συνήθως σύρματα από μέταλλα και κράματα χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες (σχ. 2.21η). 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 αντίστασεις από μη μεταλλικά υλικά, όπως το MoSi_2 και το SiC . Η καλή αντοχή των υλικών αυτών στην επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών οφείλεται στο σχηματισμό ενός λεπτού επιφανειακού προστατευτικού στρώματος από Cr_2O_3 ή από SiO_2 . Κατασκευάζονται επίσης ηλεκτρικές κάμινοι θερμοκρασίας μέχρι 3000°C με αντίστασεις 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 έντασης I (ampere) μέσω ηλεκτρικής αντίστασεως R (ohm) για ένα χρονικό διάστημα t ωρών, εκλύεται ενέργεια:

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



Σχ. 2.21η.

Μικρή βιοτεχνική ηλεκτρική καμίνος, έσωτερικών διαστάσεων 50 x 50 x 75 cm, για τό ψήσιμο κεραμικών μέχρι θερμοκρασία 1200°C. Στά τοιχώματα καί στό έσωτερικό τής ανοικτής πόρτας τής καμίνου διακρίνονται οί περιελίξεις τών συρμάτων τής ηλεκτρικής αντίστασης. Ή Ισχύς τής καμίνου είναι 15 kW καί γιά τήν άνύψωση τής θερμοκρασίας μέχρι τούς 1200°C άπαιτείται χρονικό διάστημα 3 ώρων περίπου.

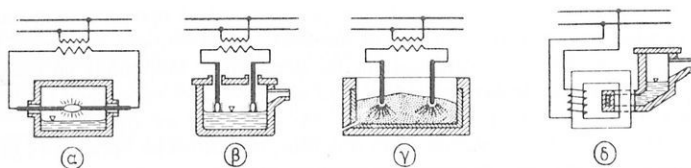
μέ άντιστοιχία παραγωγής θερμότητας 860 kcal ανά kWh πού καταναλώνεται. Άνάλογη είναι καί ή σχέση πού δίνει κατευθείαν τήν παραγόμενη θερμότητα σέ θερμίδες:

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

Έδω όμως ό χρόνος t έκφράζεται σέ δευτερόλεπτα.

Στίς καμίνους βολταϊκού τόξου δημιουργείται ηλεκτρική έκκένωση (ηλεκτρικό τόξο) μέ χρησιμοποίηση ηλεκτροδίων από άνθρακα. Ή τάση κυμαίνεται συνήθως από 50 μέχρι 300 Volt. Όπως φαίνεται στό σχήμα 2.21θ, ή θέρμανση μπορεί νά είναι είτε έμμεση, μέ σχηματισμό του τόξου μεταξύ τών ηλεκτροδίων, είτε άμεση, μέ σχηματισμό τόξων μεταξύ τών ηλεκτροδίων καί του φορτίου τής καμίνου. Επίσης είναι δυνατό νά βυθίζονται τά ηλεκτρόδια μέσα στό φορτίο τής καμίνου, πού στην περίπτωση αύτή δρᾷ σάν ηλεκτρική αντίσταση. Ή έκκένωση τής καμίνου, ύστερα από τή συμπλήρωση τής θερμικής διεργασίας, γίνεται συνήθως όπως καί στό μετατροπέα Μπέσεμερ, δηλαδή μέ κλίση καί απόχυση του φορτίου (σχ. 2.2κ).

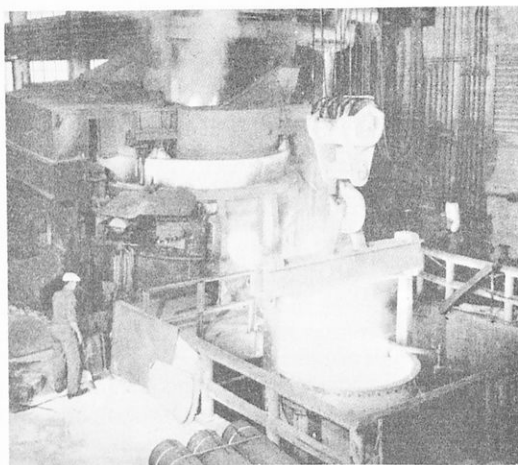
Μειονέκτημα τών ηλεκτρικών καμίνων βολταϊκού τόξου είναι ή γρήγορη φθορά τών ηλεκτροδίων καί ή προσθήκη άκαθαρσιών στό φορτίο από τόν άνθρακα τών



Σχ. 2.2ιθ.

Τρόποι θερμάνσεως του φορτίου σε ηλεκτρικές καμίνους βολταϊκού τόξου.

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



Σχ. 2.2κ.

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

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 έξω επαγωγής μέσω του φορτίου ή των τοιχωμάτων της καμίνου, υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου, το οποίο δημιουργείται από ένα αλλασσόμενο 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 αντίδρασης. Σε όρισμένα όμως είδη χημικών διεργασιών (όξειδώσεων, αναγωγών, συνθέσεων, διασπά-

σεων) ή ένεργοποίηση των αντιδρώντων σωμάτων για να πραγματοποιήσουν χημικές μεταβολές είναι συχνά δυνατή με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, χωρίς όμως τή μετατροπή της προηγούμενης 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 όρισμένων **ίσχυρως ένδοθέρμων χημικών μεταβολών**, όπου η παροχή της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που απαιτείται για τη διεξαγωγή τους, θά 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 έκκενώσεων.

2.3.1 Ήλεκτρολυτικές συσκευές.

Οι σημαντικότεροι ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες είναι οι **ηλεκτρολυτικές συσκευές** ή **λεκάνες ηλεκτρολύσεως**. Αποτελούνται ουσιαστικά από τό δοχείο που περιέχει τό **ηλεκτρολυτικό λουτρό**, δηλαδή τό διάλυμα ή τό τήγμα του ηλεκτρολύτη, στο οποίο είναι βυθισμένα τά θετικά ηλεκτρόδια (άνοδοι) και τά άρνητικά ηλεκτρόδια (κάθοδοι). Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2δ, όταν έπιβληθεί διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια, τό ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου του λουτρού χρησιμοποιώντας ως φορείς τά ιόντα του ηλεκτρολύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαχωρισθούν τά ιόντα ανάλογα με τό είδος του φορτίου τους, και να συγκεντρωθούν στίς περιοχές των αντίστοιχων ηλεκτροδίων, δηλαδή τά άρνητικά ιόντα (άνιόντα) στίς ανόδους και τά θετικά ιόντα (κατιόντα) στίς καθόδους. Έκεί τά ιόντα έρχονται σε έπαφή με τήν έπιφάνεια των ηλεκτροδίων, αποκτούν ή χάνουν ηλεκτρόνια, αφού ύφίστανται αναγωγές ή όξειδώσεις, και σχηματίζουν άλλα ιόντα ή έλευθερώνουν ουδέτερα άτομα ή μόρια.

Σύμφωνα με τό νόμο της ηλεκτρολύσεως του Φάραντεϋ (Faraday), ή ποσότητα Π_{θ} του σώματος που σχηματίζεται θεωρητικά σε ένα ηλεκτρόδιο λόγω της αποφορτίσεως ενός ιόντος, δίνεται σε γραμμάρια από τή σχέση:

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

όπου: I είναι ή ένταση του ρεύματος που διέρχεται κατά τήν ηλεκτρόλυση, σε A , t ή διάρκεια της ηλεκτρολύσεως, σε δευτερόλεπτα, και H τό ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του ιόντος, που όρίζεται ως τό πηλίκον του γραμμοίσοδυνάμου (δηλαδή του γραμμοϊόντος διά του πλήθους των φορτίων του ιόντος) διά της σταθεράς Faraday ($96500 C$). Στίς βιομηχανικές όμως εφαρμογές ή ποσότητα των προϊόντων που σχηματίζονται κατά τίς ηλεκτρολύσεις (Π) είναι μικρότερη από τή θεωρητική ποσότητα Π_{θ} , λόγω της καταναλώσεως ηλεκτρικού ρεύματος για τήν πραγματοποίηση και άλλων παραλλήλων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Ό λόγος:

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

εκφράζεται σε ποσοστά στα έκατό και όνομάζεται **συντελεστής απόδόσεως του ρεύματος**. Στίς βιομηχανικές ηλεκτρολύσεις ό συντελεστής απόδόσεως του ρεύμα-

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 2.3α περιέχει 600 ηλεκτρολυτικά κελιά, τό ένα δίπλα στο άλλο. Τα ήλε-



Σχ. 2.3α.

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 αντίστοιχων κατακόρυφων στηλών. Τα ηλεκτρόδια έχουν κυκλικό σχήμα και είναι τοποθετημένα κάθετα προς τό διαμήκη άξονα της συσκευής.

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

κτρόδια κατασκευάζονται από πλάκες άνθεκτικῶν μετάλλων ἢ ἀπὸ ράβδους γραφίτη. Ὡς ἠλεκτρόδιο χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ρευστὸς ὑδράργυρος πού καλύπτει τὸν πυθμένα τῆς συσκευῆς. Στὴν περίπτωση τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ τῶν μετάλλων, ὡς ἄνοδοι χρησιμοποιοῦνται πλάκες ἀπὸ τὸ ἀκάθαρτο μέταλλο, πού διαλύονται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυση καὶ τὸ καθαρὸ μέταλλο ἀποτίθεται στὶς καθόδους (σχ. 2.3β).



Σχ. 2.3β.

Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χαλκοῦ.

Εἰσαγωγή τῶν καθόδων πού ἀποτελοῦνται ἀπὸ πλάκες καθαροῦ χαλκοῦ. Οἱ ἄνοδοι ἀπὸ ἀκάθαρτο χαλκὸ εἶναι ἤδη τοποθετημένες στὴ λεκάνη ἠλεκτρολύσεως, ἀφήνοντας μεταξὺ τῶν θέσεων γιὰ τὴν ἀνάρτηση τῶν καθόδων.

Συχνά οι κάθοδοι διαχωρίζονται από τίς ανόδους με διαφράγματα από πορώδη υλικά, όπως χαρτί, αμίαντος, ύφασμα, πορώδεις γυαλί, ώστε να αποφεύγεται η ανάμιξη των προϊόντων της ηλεκτρολύσεως και η πραγματοποίηση παραλλήλων αντεπιθυμητών 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.

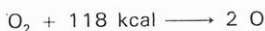
2.3.2 Ήλεκτροχημικοί σωληνωτοί αντιδραστήρες.

Οι *ήλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ αερίων* διεξάγονται σε σωληνωτούς αντιδραστήρες, όπως περίπου εκείνοι που συναντήσαμε στα σχήματα 1.4δ και 2.2ζ. Στο έσωτερικό κάθε σωλήνα υπάρχουν ηλεκτρόδια για τη διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσεως, τό όποιο διασπᾶ τά μόρια των αερίων που περιέχονται στο σωλήνα και τά μετατρέπει σε θετικά και αρνητικά ιόντα, καθώς και σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η μετακίνηση των φορτισμένων αυτών σωματιδίων πρὸς τά αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια ἐκδηλώνεται ὡς *ηλεκτρική ἐκκένωση* καί οἱ συγκρούσεις μεταξύ των ιόντων, των ηλεκτρονίων καί των διεγερμένων μορίων ὁδηγούν στη δημιουργία νέων χημικῶν ἐνώσεων ἢ ἀλλοτροπικῶν μορφῶν.

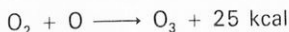
Π.χ. τό ὄζον, πού τό μόριό του ἀποτελεῖται ἀπό τρία ἄτομα ὀξυγόνου, παρασκευάζεται βιομηχανικά ἀπό τό συνηθισμένο διατομικό ὀξυγόνο μέ τήν ἐντονα ἐνδόθερμη ἀντίδραση:



σε σωληνωτό αντιδραστήρα ὑπό ἐναλλασσόμενη τάση 10 ὡς 15 kV καί θερμοκρασία περιβάλλοντος (σχ. 2.3γ). Ἡ παραπάνω ἀντίδραση προκύπτει κυρίως ἀπό τῖς συγκρούσεις ηλεκτρονίων μέ μόρια διατομικοῦ ὀξυγόνου, πού τούς δίνουν ἔτσι τήν ἀπαιτούμενη ὑψηλή ἐνέργεια γιά νά διασπασθοῦν σε ἄτομα:

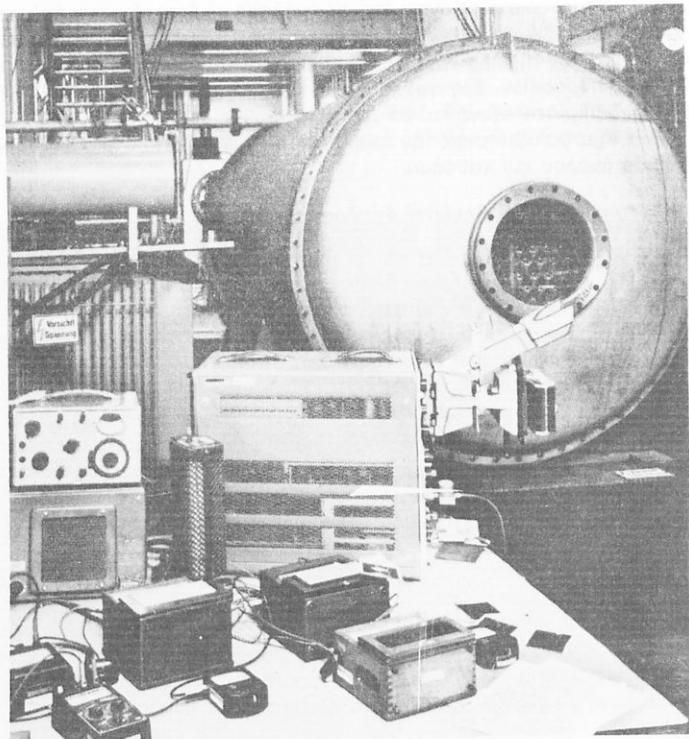


Στή συνέχεια τά ἄτομα τοῦ ὀξυγόνου προσκολλοῦνται σε μόρια διατομικοῦ ὀξυγόνου καί σχηματίζουν μόρια ὀζοντος:



Ὅπως ἀναφέρθηκε παραπάνω, ἡ ἡλεκτροχημική παρασκευή τοῦ ὀζοντος διεξάγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C περίπου). Γιά νά πραγματοποιηθεῖ ἀντίστοιχη μετατροπή τοῦ ὀξυγόνου σε ὄζον μέ θερμική διέγερση, χωρίς ηλεκτρικές ἐκκενώσεις, θά ἔπρεπε ἡ θερμοκρασία τοῦ χώρου τῆς ἀντιδράσεως νά φθάσει σε πολύ ὑψηλές τιμές (3000°C περίπου). Ἡ παρασκευή τοῦ ὀζοντος θά ἦταν δηλαδή πολύ δύσκολα πραγματοποιήσιμη σε θερμικό ἀντιδραστήρα, ἐνῶ σε ἡλεκτροχημικό ἀντιδραστήρα εἶναι, ὅπως εἶδαμε, ἀπλή.

Ἡ *εἰδική κατανάλωση ἐνέργειας* γιά τήν παραγωγή τοῦ ὀζοντος, δηλαδή ἡ ἐνέργεια πού καταναλώνεται ἀνά γραμμάριο παραγόμενου ὀζοντος, ἐξαρτάται ἀπό τήν τελική περικτικότητά του στό προϊόν τοῦ ἀντιδραστήρα. Ὅπως φαίνεται στό διάγραμμα τοῦ σχήματος 2.3δ, ὅσο πλουσιότερο σε ὄζον ἐπιδιώκεται νά εἶναι τό ἀέριο πού ἐξέρχεται ἀπό τόν ἀντιδραστήρα, τόσο αὐξάνεται ἡ εἰδική κατανάλωση ἐνέργειας. Γιά λόγους οἰκονομίας στήν ἐνέργεια, τό ὄζον δέν παράγεται συνήθως σε περικτικότητα μεγαλύτερη ἀπό 2,5% κατὰ βάρος.



Σχ. 2.3γ.

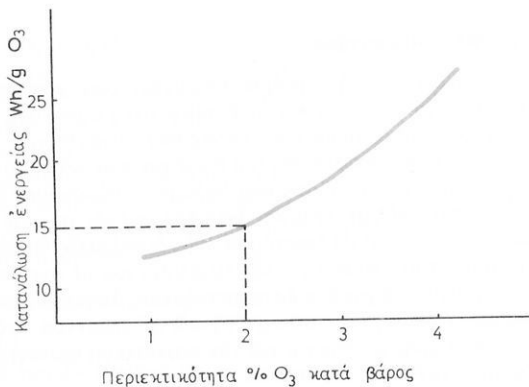
Τελικό στάδιο κατασκευής και έλέγχου ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, με δέσμη παραλλήλων σωλήνων, για την ωριαία παραγωγή 8 kg όζοντος. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με άερα και στο προϊόν περιέχεται περίπου 2% O₃, 21% O₂ και 77% N₂ κατά βάρος. Όταν ο αντιδραστήρας τροφοδοτηθεί με καθαρό οξυγόνο, η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

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

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

2.4 Μελέτη και κατασκευή των χημικών αντιδραστήρων.

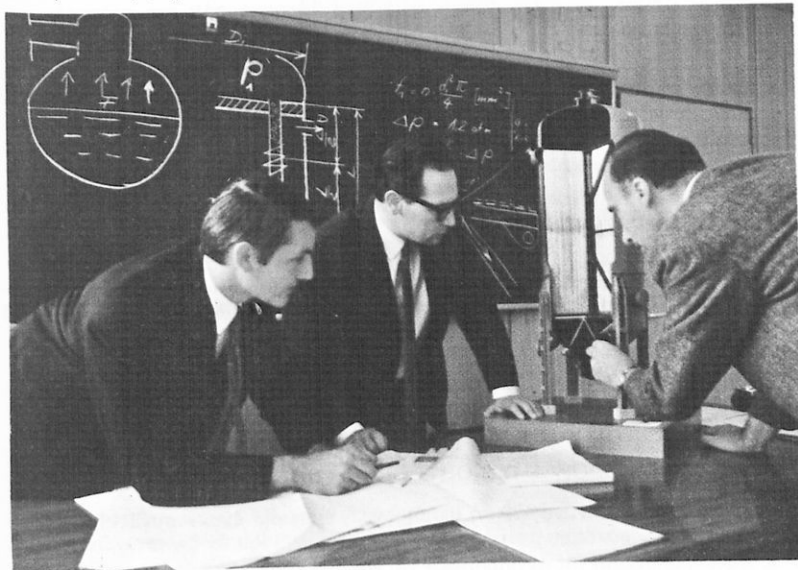
Η μελέτη και η σχεδίαση των χημικών αντιδραστήρων, δηλαδή ο καθορισμός του σχήματος και των διαστάσεων του χώρου της αντιδράσεως, των διατάξεων



Σχ. 2.3δ.

Ἡ εἰδική κατανάλωση ηλεκτρικῆς ἐνέργειας γιὰ τὴν παραγωγὴ ὀζοντος σὲ συνάρτηση μὲ τὴν περιεκτικότητα τοῦ προϊόντος, ὅταν ἡ τροφοδότηση τοῦ ἀντιδραστήρα γίνεται μὲ ἀέρα.

τροφοδοσίας τῶν πρώτων ὑλῶν καὶ ἀπομακρύνσεως τῶν προϊόντων, τῶν συνθηκῶν καὶ τοῦ τρόπου λειτουργίας, τῶν ὑλικῶν κατασκευῆς, τῆς συνεργασίας μὲ τὴν ὑπόλοιπη βιομηχανικὴ ἐγκατάσταση κλπ., ἀποτελοῦν ἓνα ἀπὸ τὰ οὐσιαστικότερα ἀντικείμενα τῆς χημικῆς τεχνολογίας. Μὲ τὴ σωστὴ μελέτῃ καὶ σχεδίασῃ τῶν χημικῶν ἀντιδραστήρων ἐπιδιώκεται ἡ ἐξασφάλισις τῆς ὁμαλῆς τῆς λειτουργίας, τῆς ὑψηλῆς ἀποδόσεως τῆς διεργασίας καὶ, τελικὰ, τοῦ ἐλάχιστου δυνατοῦ κόστους τοῦ προϊόντος (σχ. 2.4α).

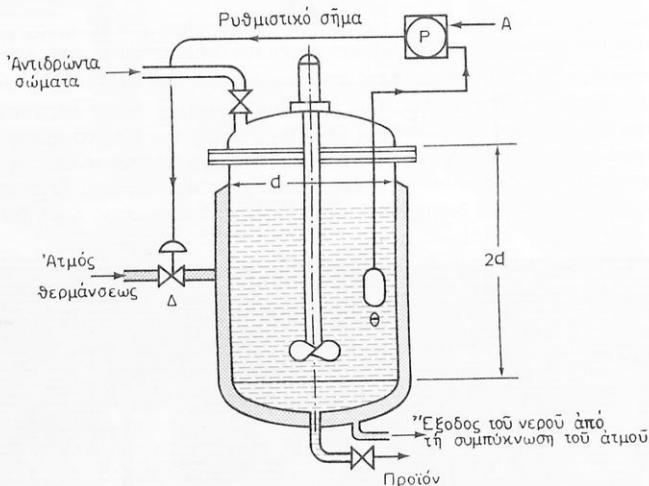


Σχ. 2.4α.

Συζήτηση γιὰ τὴν πλεονεκτικότερη διαμόρφωσις ἑνὸς χημικοῦ ἀντιδραστήρα κατὰ τὸ στάδιο τῆς μελέτης του.

2.4.1 Η μελέτη ενός αντιδραστήρα.

Τά απαραίτητα στοιχεία γι' αυτήν τήν εργασία συγκεντρώνονται από τήν έρευνα πού προηγήθηκε σέ εργαστηριακές καί ήμβιομηχανικές συσκευές, μέ βαθμιαία κλιμάκωση τού μεγέθους τους, όπως π.χ. εκείνες πού συναντήσαμε στά σχήματα 1.5β, 1.5γ καί 1.5δ. Οί τελικές διαστάσεις τού βιομηχανικού αντιδραστήρα καθορίζονται από τήν ποσότητα τού προϊόντος πού θέλομε νά παράγομε. Ός άπλοποιημένο παράδειγμα βιομηχανικής μελέτης καί σχεδιάσεως ενός χημικού αντιδραστήρα άς υπολογίσομε τόν όγκο καί τίς διαστάσεις ενός δοχείου αντιδράσεως, άσυνεχούς λειτουργίας, όπως τού σχήματος 2.4β, εξοπλισμένου μέ άναδευτήρα γιά τή διεξαγωγή μιάς όμογενοϋς διεργασίας έστεροποιήσεως. Συγκεκριμένα, άς υποθέσομε ότι έπιθυμοϋμε νά παράγομε 100 kg/h όξικού αίθυλεστέρα, ενός όργανικού χημικού προϊόντος πού χρησιμοποιείται γιά τήν παρασκευή φωτογραφικού φίλμ, συνθετικού δέρματος, τεχνητών άρωμάτων κλπ.



Σχ. 2.4β.

Θερμικός χημικός αντιδραστήρας (αυτόκλειστο) μέ άναδευτήρα, θερμαντικό μανδϋά ατμού καί σύστημα αυτόματου έλέγχου καί ρυθμίσεως τής θερμοκρασίας, γιά τή διεξαγωγή αντιδράσεων μεταξύ υγρών.

Οί πρώτες ύλές είναι τό όξικό όξύ καί ή αίθυλική άλκοόλη πού αντιδρουν σέ θερμοκρασία 70°C, μέ καταλύτη μιά μικρή ποσότητα θειικού όξέος, σύμφωνα μέ τήν έξίσωση:



Άπό τή σχετική έρευνα καί τή βιομηχανική έμπειρία έχουν συγκεντρωθεϊ τά παρακάτω στοιχεία:

1. Όψηλή άπόδοση τής αντιδράσεως καί χαμηλό κόστος τού προϊόντος έξασφαλίζονται όταν ή ποσότητα τής αίθυλικής άλκοόλης πού εισάγεται στό δοχείο

της αντιδράσεως είναι πενταπλάσια από την ποσότητα που αντιστοιχεί άκριβώς (στοιχειομετρικά) στο προστιθέμενο όξινο όξύ.

2. Η μέγιστη ώραία απόδοση της διεργασίας εξασφαλίζεται όταν τα αντιδρώντα σώματα παραμένουν κάθε φορά στο δοχείο μέχρι να αντιδράσει το 80% του όξικού 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 όξικού οξέος σε όξινο αιθυλεστέρα εξαρτάται αποκλειστικά από την αρχική συγκέντρωση του όξικού οξέος C και δίνεται από την έμπειρική σχέση $t = \frac{68}{C}$ min, όπου η συγκέντρωση C είναι έκφρασμένη

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 είσαγωγή των νέων ποσοτήτων όξικού 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 ανάμιξη τους μπορούν να θεωρηθούν άμελητέοι.
6. Η πυκνότητα του όξικού οξέος, της αιθυλικής αλκοόλης και του όξικού αιθυλεστέρα στη θερμοκρασία 70°C είναι αντίστοιχα 0,99 g/ml, 0,75 g/ml και 0,87 g/ml. Η πλήρωση των δοχείων αντιδράσεως γίνεται συνήθως μέχρι τα $\frac{2}{3}$ του όγκου τους.

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

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

Βρίσκομε τώρα από την έμπειρική σχέση ότι ο χρόνος που χρειάζεται για να αντιδράσει το 50% του όξικού 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 έκκενώνεται 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 μιάς παρτίδας

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

Στή συνέχεια θα υπολογίσουμε τις ποσότητες καί τόν ὄγκο τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων πού εἰσάγονται στό δοχεῖο. Ἐπιθυμοῦμε νά παράγουμε 100 kg/h ὀξικοῦ αἰθυλεστέρα. Ἐπομένως στά 55 min πού ἀπαιτοῦνται γιά κάθε κύκλο παραγωγῆς πρέπει νά παράγονται $100 \times 55/60 = 91,7 \text{ kg}$ ὀξικοῦ αἰθυλεστέρα. Ἀπό τήν ἐξίσωση τῆς ἀντιδράσεως βρίσκομε ὅτι γιά τήν παραγωγή τῶν $91,7 \text{ kg}$ ὀξικοῦ αἰθυλεστέρα, μοριακοῦ βάρους 88, καταναλώνονται $91,7 \times 60/88 = 62,5 \text{ kg}$ ὀξικοῦ ὀξέος. Ἐπειδή ὁ βαθμός μετατροπῆς τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος κατά τή διάρκεια τῆς ἀντιδράσεως εἶναι 80%, πρέπει κάθε φορά στό δοχεῖο νά εἰσάγεται ποσότητα $62,5 \times 100/80 = 78,1 \text{ kg}$ ὀξικοῦ ὀξέος, ὄγκου $78,1/0,99 = 78,9 \text{ l}$. Σύμφωνα μέ τή χημική μας ἐξίσωση, στήν ποσότητα αὐτή τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος ἀντιστοιχοῦν $78,1 \times 46/60 = 59,9 \text{ kg}$ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Τό πενταπλάσιο τῆς ποσότητας αὐτῆς, πού πρέπει νά εἰσάγεται στό δοχεῖο γιά τήν ἐξασφάλιση γρήγορης καί οἰκονομικῆς διεργασίας, εἶναι $5 \times 59,9 = 299,5 \text{ kg}$ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, ὄγκου $299,5/0,75 = 399,3 \text{ l}$. Ὡστε ὁ συνολικός ὄγκος τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων πού εἰσάγονται στό δοχεῖο εἶναι $78,9 + 399,3 = 478,2 \text{ l}$.

Ἐπειδή τό δοχεῖο γεμίζει μέχρι τά $2/3$ τοῦ ὄγκου του, ἡ χωρητικότητά του θά πρέπει νά εἶναι $478,2 \times 3/2 = 717,3 \text{ l}$. Γιά νά καθορίσουμε τώρα τίς διαστάσεις τοῦ δοχείου θά πρέπει νά ἀκολουθήσουμε ὁρισμένες γενικές κατασκευαστικές ἀρχές, π.χ. ὅτι γίνεται καλή ἀνάμιξη τῶν περιεχομένων ὑγρῶν, ἀποτελεσματική θέρμανση ἀπό τόν θερμαντικό μανδύα, ἀνθεκτική κατασκευή τοῦ δοχείου κλπ., ὅταν τό ὕψος τοῦ κυλινδρικοῦ του μέρους εἶναι περίπου διπλάσιο ἀπό τή διάμετρο d . Ἀπό τή σχέση:

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

βρίσκομε τώρα εὐκόλα ὅτι $d = 77 \text{ cm}$. Ὡστε ἡ διάμετρος τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως θά εἶναι 77 cm καί τό ὕψος τοῦ κυλινδρικοῦ του μέρους θά εἶναι $2 \times 77 = 154 \text{ cm}$.

Εἶναι σκόπιμο νά ἐλέγξουμε μήπως ὁ ὄγκος τοῦ περιεχομένου τοῦ δοχείου κατά τή διακοπή τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἐνδεχομένως μεγαλύτερος ἀπό τόν ἀρχικό ὄγκο τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων. Βρίσκομε ὅτι τό μίγμα πού περιέχεται στό δοχεῖο κατά τή διακοπή τῆς ἀντιδράσεως ἀποτελεῖται ἀπό τά παρακάτω σώματα:

$$91,7 \text{ kg ὀξικοῦ αἰθυλεστέρα, ὄγκου: } \frac{91,7}{0,87} = 105,4 \text{ l}$$

$$78,1 - 62,5 = 15,6 \text{ kg ὀξικοῦ ὀξέος, ὄγκου: } \frac{15,6}{0,99} = 15,8 \text{ l}$$

$$299,5 - \frac{62,5 \times 46}{60} = 251,6 \text{ kg αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, ὄγκου: } \frac{251,6}{0,75} = 335,5 \text{ l}$$

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

Μέ την παραδοχή ότι η συστολή του όγκου λόγω της ανάμιξης των διαφόρων συστατικών του μίγματος θεωρείται αμελητέα, βρίσκουμε 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 έχουμε 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 Τά στάδια της σχεδιάσεως και της κατασκευής.

Τό 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.

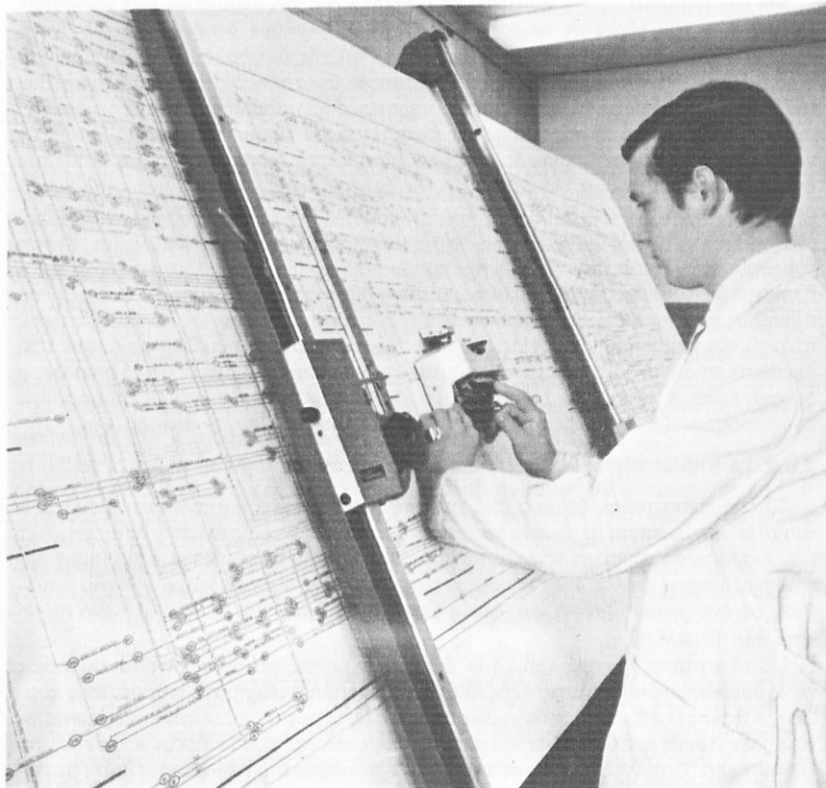
Για τα κατασκευαστικά υλικά των διαφόρων μηχανημάτων απαιτείται συνήθως να έχουν κυρίως καλές μηχανικές ιδιότητες, δηλαδή αντοχή στη φθορά, στίς κάμψεις, στίς κρούσεις κλπ. Στους χημικούς όμως αντιδραστήρες οι συνθήκες λειτουργίας είναι συχνά πολύ έντονες και οι απαιτήσεις από τα υλικά είναι μεγαλύτερες και ειδικότερες. Έτσι το *υλικό κατασκευής* κάθε αντιδραστήρα επιλέγεται ώστε να άντεχει ικανοποιητικά στη διεισβρωτικότητα των αντιδρώντων σωμάτων, στη θερμοκρασία, στην πίεση και στίς άλλες ειδικές καταπονήσεις που συνεπάγεται η χημική διεργασία του αντιδραστήρα. Συνήθως χρησιμοποιούνται μεταλλικά κατασκευαστικά υλικά (κοινός χάλυβας, χυτοσίδηρος, ανοξείδωτοι χάλυβες, χαλκός, μόλυβδος, όξυμαχα 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 τό ελάχιστο δυνατό κόστος. Στίς υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται πυρίμαχα κεραμικά υλικά ή πυρίμαχα κράματα.

2.4.3 Η διαδικασία για μία σωστή επιλογή.

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

1. Γενική περιγραφή του προβλήματος.

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



Σχ. 2.4γ.

Ἡ κατασκευή ἑνὸς χημικοῦ ἀντιδραστήρα, ὅπως κάθε μηχανουργικοῦ προϊόντος, διευκολύνεται πολὺ ὅταν ὑπάρχουν σαφὴ καὶ λεπτομερὴ κατασκευαστικὰ σχέδια.

γωγῆς. Καταγράφονται οἱ ιδιότητες τῶν ὑλικῶν πού θά λάβουν μέρος στή διεργασία, ὅπως ἡ διαβρωτικότητα, ἡ ρευστότητα, ἡ πηκτικότητα, ἡ εὐφλεκτικότητα, ἡ ἐκρηκτικότητα κλπ. Ὅρίζονται οἱ ποσοτικές καὶ ποιοτικές ἀπαιτήσεις γιὰ τὰ προϊόντα τῆς διεργασίας.

2. Καθορισμός τῶν εὐνοϊκῶν συνθηκῶν.

Ἐπιλογή μεταξύ συνεχοῦς, ἡμισυνεχοῦς ἢ ἀσυνεχοῦς λειτουργίας. Ἐκτέλεση ἐργαστηριακῶν καὶ ἡμιβιομηχανικῶν δοκιμῶν. Ὑπολογισμός τῶν συγκεντρώσεων καὶ τῶν ποσοτήτων τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, τῆς θερμοκρασίας, τῆς πίεσεως, τῶν διαστάσεων τοῦ χώρου τῆς ἀντιδράσεως, τῆς χρονικῆς διάρκειας τῆς διεργασίας κλπ.

3. Έκλογή του τύπου του αντιδραστήρα.

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

4. Έκλογή του υλικού κατασκευής.

Εκτέλεση δοκιμών για την εξέταση της άντοχής των διαφόρων κατασκευαστικών υλικών στις συνθήκες της διεργασίας. Άξιολόγηση 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 έγγυση καλής λειτουργίας και ο χρόνος παραδόσεως των καταλλήλων 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 εκπαιδευεί 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 έγγυμμένες αποδόσεις 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 τό δυνατό περιορισμό της πιθανότητας να συμβούν ατυχήματα στους εργαζόμενους και στις εγκαταστάσεις. Οι ύψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις στους χημικούς αντιδραστήρες και στις σωληνώσεις, η ύπαρξη διαβρωτικών, εύφλεκτων, έκρηκτικών και δηλητηριωδών ουσιών και τό ένδεχόμενο έκτελέσεως έσφαλμένων χειρισμών από τους εργαζόμενους είναι από τις κυριότερες αιτίες που μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρά ατυχήματα, όπως πυρκαϊές, έκρήξεις, καταστροφές μηχανημάτων, απώλειες προϊόντος κλπ. Άλλες αιτίες για την πρόκληση ατυχημάτων στα χημικά εργοστάσια είναι τά συνήθως όλισθηρά δάπεδα (σχ. 2.5α), 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 έμπειρία. 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.



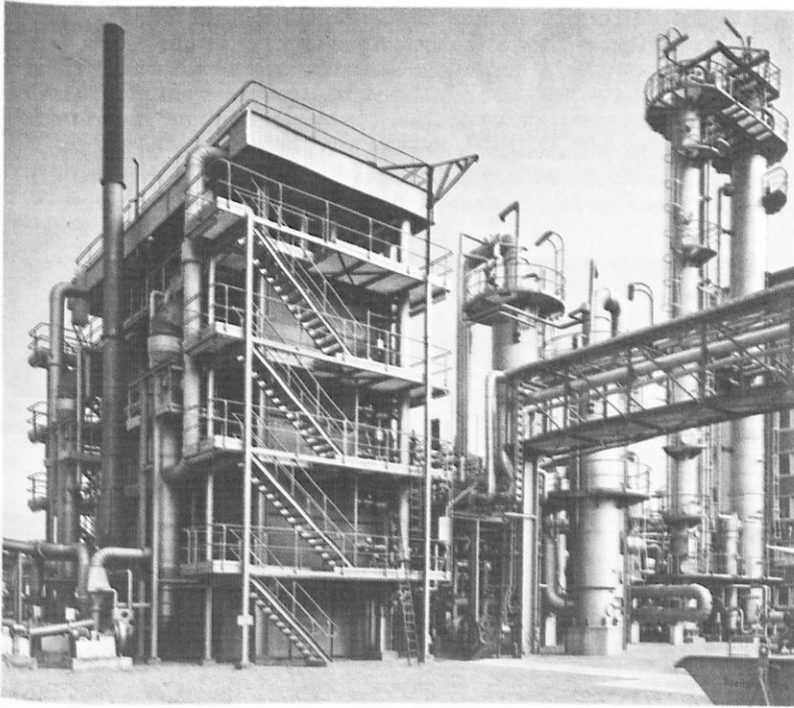
Σχ. 2.5α.

Οι πιθανότητες εργατικών ατυχημάτων είναι πολύ αυξημένες όταν τό δάπεδο του εργοστασίου είναι ακάθαρμο και όλισθηρό.

Γιά σύγκριση σημειώνομε ότι τό σύνολο τών θανατηφόρων εργατικών ατυχημάτων σέ όλους τούς παραγωγικούς κλάδους τής χώρας (βιομηχανία, μεταλλεία, γεωργία, οίκοδομές κλπ.) είναι περίπου 100 κάθε χρόνο.

2.5.2 Τά μέτρα ασφάλειας γιά τήν πρόληψη τών ατυχημάτων.

Τά βασικά μέτρα γιά τήν πρόληψη τών κάθε είδους ατυχημάτων στή χημική βιομηχανία, είναι ό σωστός σχεδιασμός τών αντιδραστήρων, ή κατασκευή τους από ανθεκτικά υλικά, ή τοποθέτηση ασφαλιστικών διατάξεων, όπως π.χ. βαλβίδων ύπερπίεσεως πού άνοίγουν αυτόματα καί έκτονώνουν τά περιεχόμενα άέρια πρός τήν άτμόσφαιρα όταν ή πίεσή τους ύπερβεί ένα έπικίνδυνο όριο, ή προσεκτική συντήρηση τών διαφόρων τμημάτων τών αντιδραστήρων, ό συχνός έλεγχος τής καλής καταστάσεώς τους καί ή πρακτική έκπαίδευση τών χειριστών. Είναι όμως έξίσου σημαντικό νά τηρούνται μέ έπιμέλεια καί άλλα γενικότερα καί απλούστερα μέτρα ασφάλειας στό εργοστάσιο, όπως είναι ή καθαριότητα στά δάπεδα καί τούς χώρους έργασίας καί κυκλοφορίας, οι άνετοι καί καλά φωτισμένοι διάδρομοι, σκάλες καί εξέδρες κλπ. (σχ. 2.5β). Πρέπει επίσης νά χρησιμοποιούνται ύποχρεωτικά από τούς έργαζόμενους, άνάλογα μέ τό είδος τής άπασχολήσεώς τους, προστατευτικά γυαλιά καί γάντια γιά τίς ύψηλές θερμοκρασίες καί τά καυστικά υγρά, κράνος γιά τήν προφύλαξη του κεφαλιού από τήν πώση άντικειμένων ή τήν πρόσκρουση σέ χαμηλές σωληνώσεις, άναπνευστική μάσκα γιά τήν προστασία από δηλητηριώ-



Σχ. 2.5β.

“Ανετες σκάλες και εξέδρες με κάγκελα και φωτιστικά σώματα για ασφαλή κυκλοφορία και νυκτερινή εργασία σε μία υπαίθρια χημική βιομηχανική μονάδα.

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

Μπορούμε νά ξαναδοῦμε τώρα μέ πιό κριτικό μάτι ορισμένες από τίς φωτογραφίες πού συναντήσαμε σέ προηγούμενα κεφάλαια. Παρατηρούμε τό στήριγμα δίπλα στην ανοικτή θυρίδα του δοχείου αντίδρασης του σχήματος 1.2ε, τά κάγκελα στην όροφή της δεξαμενής του σχήματος 2.2θ και στίς εξέδρες του σχήματος 2.2ιε, τό κράνος, τά γάντια και τή μάσκα του εργάτη πού άναμοχλεύει τό περιεχόμενο της καμίνου στο σχήμα 1.2γ ή πού τοποθετεί τίς καθόδους του καθαρού χαλκού στο σχήμα 2.3β κλπ.

Έκτός όμως από τά άπαραίτητα μέτρα προλήψεως, πρέπει νά υπάρχει πρόνοια για τόν έξοπλισμό του εργοστασίου μέ τά αναγκαία μέσα αντιμετώπισης των ά-



Ἀπαγορεύεται
τό κάπνισμα.



Ἀπαγορεύεται
ἡ γυμνή φλόγα καί
τό κάπνισμα



Τό νερό
δέν πίνεται.



Πρέπει νά φοράτε
τά γυαλιά προστασίας



Πρέπει νά φοράτε
τό προστατευτικό
κράνος.



Πρέπει νά φοράτε
τά γάντια προστασίας.



Προσοχή ὑπάρχουν
εὐφλεκτές υλές.



Προειδοποίηση γιά
δηλητηρκδεις ουσίες.



Προσοχή
κίνδυνος
ἡλεκτροπληξίας



Προειδοποίηση γιά
Ραδιενεργές ουσίες.



κατευθυνση
πρός την θέση
Α' Βοηθηκύν.



Ἐξοδος διασώσεως
προς τά ἀριστερά.

Σχ. 2.5γ.

Παραδείγματα διεθνῶν συμβόλων ἀσφάλειας.

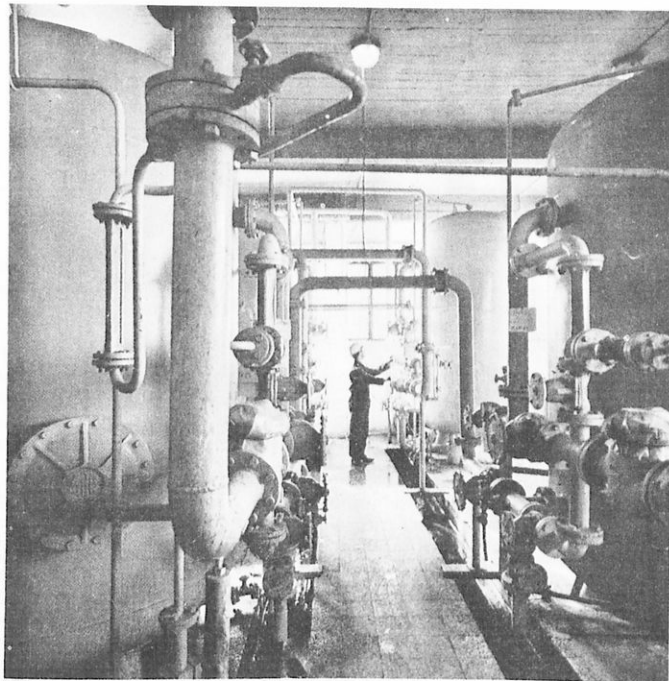
Τό κόκκινο χρώμα χρησιμοποιεῖται σέ σήματα γιά τήν ἀπαγόρευση μιᾶς ἐπικίνδυνης ἐνέργειας, καί τό μπλέ γιά τήν ὑποχρέωση τοῦ ἐργαζόμενου νά λάβει ὀρισμένα μέτρα προστασίας του. Γιά τήν προειδοποίηση ὑπάρξεως κινδύνου χρησιμοποιεῖται κίτρινο χρώμα καί γιά τίς θέσεις καί κατευθύνσεις διασώσεως σέ περίπτωση ἀνάγκης χρησιμοποιεῖται πράσινο.

τυχημάτων πού ἐνδεχομένως θά ἐκδηλωθοῦν. Σ' αὐτά περιλαμβάνονται ἡ παροχή τῶν πρώτων βοηθειῶν γιά ἐγκαύματα καί τραυματισμούς, καθώς καί ἐπαρκή μέσα πυροσβέσεως, ὅπως φορητοί πυροσβεστήρες καί δίκτυο νεροῦ ὑψηλῆς πιέσεως μέ μάνικες καί ἐκτοξευτήρες. Ὑπάρχουν ἐπίσης αὐτόματα συστήματα πυρανιχνεύσεως καί πυροσβέσεως, πού ἀνιχνεύουν τήν πυρκαϊά ἀπό τήν παρουσία καπνοῦ ἢ τήν ἀπότομη ἀνοδο τῆς θερμοκρασίας τοῦ περιβάλλοντος καί ἐπιτυγχάνουν τήν ἀμεση καταπολέμησή της ἀπό κρουνοῦς τοποθετημένους σέ κατάλληλα σημεία στό ἐργοστάσιο ἢ τίς ἀποθήκες του.

2.5.3 Ὁ ἔλεγχος καί ἡ ρύθμιση τῆς λειτουργίας τῶν ἀντιδράστηρων.

Ἡ καλή ἀπόδοση τῶν χημικῶν διεργασιῶν καί ἡ ποιότητα τῶν παραγομένων προϊόντων ἐξαρτῶνται ἀπό τή δυνατότητα τῆς τηρήσεως τῶν καθορισμένων συνθηκῶν ἢ τῆς κατάλληλης προσαρμογῆς τους κατά τή διάρκεια τῆς διεργασίας. Ἡ

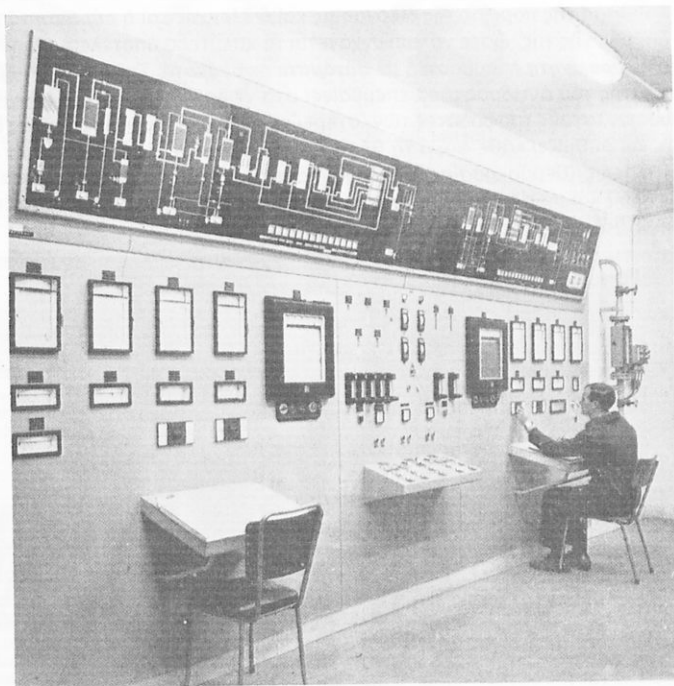
παρακολούθηση της πορείας της διεργασίας καί ὁ **ἐλέγχος** καί ἡ **ρύθμιση** τῶν συνθηκῶν διεξαγωγῆς της, ὥστε νά ἐπιτυγχάνεται τό καλύτερο ἀποτέλεσμα μπορεῖ νά γίνεται μέ **χειροκίνητη** ἐπέμβαση ἢ μέ **αὐτόματα συστήματα**. Στήν πρώτη περίπτωση ὁ χειριστής τοῦ ἀντιδραστήρα ἐπεμβαίνει στά χειροκίνητα ὄργανα φραγῆς τῶν σωληνώσεων, στούς τροφοδότες τῶν στερεῶν ὑλικῶν, στούς ἠλεκτρικούς διακόπτες κλπ. καί ρυθμίζει κάθε φορά τή θέση τους ἀνάλογα μέ τίς ἐνδείξεις τῶν ὀργάνων μετρήσεως (θερμοκρασίας, πίεσεως, παροχῆς, στάθμης, ἀπορροφῆσεως ἐνέργειας κλπ.) καί μέ τίς προσωπικές του παρατηρήσεις γιά τήν πορεία τῆς διεργασίας (σχ. 2.56).



Σχ. 2.56.

Χειροκίνητοι χειρισμοί στούς διακόπτες τῶν σωληνώσεων μιᾶς ἐγκαταστάσεως γιά τήν ἀφαλάτωση τοῦ νεροῦ τροφοδοσίας τῶν ἀτμολεβήτων σέ ἐργοστάσιο τῆς Ἀνατ. Μακεδονίας.

Στά **αὐτόματα συστήματα ἐλέγχου** γίνεται ἐπεξεργασία τῶν διαφόρων σημάτων σέ ἠλεκτρικούς πίνακες (χωριστοῦς γιά κάθε ἀντιδραστήρα ἢ κεντρικούς γιά ὅλοκληρη τήν ἐγκατάσταση) καί ἡ ρύθμιση τῶν συνθηκῶν διεξαγωγῆς τῶν διεργασιῶν γίνεται αὐτόματα ἢ μέ τηλεκατευθυνόμενους χειρισμούς (σχ. 2.5ε). Ὡς παράδειγμα βλέπομε στό σχῆμα 2.4β τό σύστημα αὐτομάτου ἐλέγχου καί ρυθμίσεως τῆς θερμοκρασίας σέ ἕνα αὐτόκλειστο ἐξοπλισμένο μέ μανδύα θερμάνσεως μέ ἀτμό. Ἡ θερμοκρασία τοῦ περιεχομένου τοῦ αὐτοκλείστου μετρεῖται στό θερ-



Σχ. 2.5ε.

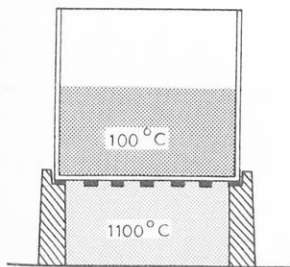
Κεντρικός πίνακας έλέγχου και ρυθμίσεως της λειτουργίας μιάς εγκαταστάσεως παραγωγής θείου όξέος στο ίδιο χημικό εργοστάσιο με της φωτογραφίας του σχ. 2.5δ. Στο πάνω μέρος του πίνακα φαίνεται ένα μεγάλο φωτεινό κατασκευαστικό διάγραμμα της εγκαταστάσεως, που δείχνει συνεχώς την πορεία και τις συνθήκες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

μόμετρο Θ και ή μέτρηση μεταδίδεται με μορφή ηλεκτρικού σήματος στο ρυθμιστή Ρ. Ο ρυθμιστής τροφοδοτείται επίσης με ένα σήμα αναφοράς Α, που αντιστοιχεί στην επιθυμητή θερμοκρασία για τό περιεχόμενο του αυτόκλείστου στην ορισμένη χρονική στιγμή. Τά δύο σήματα συγκρίνονται από τόν ρυθμιστή καί, ανάλογα με τή διαφορά τους, διαβιβάζεται πρὸς τόν ηλεκτροκίνητο διακόπτη Δ ένα ρυθμιστικό σήμα, που μεταβάλλει τήν παροχή τοῦ ατμοῦ πρὸς τό θερμαντικό μανδύα τοῦ αυτόκλείστου, ὥστε νά ἀποκατασταθεῖ στό περιεχόμενο ή επιθυμητή θερμοκρασία.

2.6 Ἑρωτήσεις καί Ἀσκήσεις.

1. Τί ἐξυπηρετοῦν οἱ βοηθητικές διατάξεις τῶν χημικῶν ἀντιδραστήρων;
2. Ποιά εἶναι συνήθως ἡ διαφορά, ἀπό πλευρᾶς μορφῆς τῆς χρησιμοποιούμενης ἐνέργειας, μεταξύ τῶν ἀντιδραστήρων διεξαγωγῆς φυσικῶν καί χημικῶν διεργασιῶν;
3. Ποιά εἶναι τά κυριότερα κριτήρια γιά τήν κατάταξη τῶν χημικῶν ἀντιδραστήρων;
4. Ποιά εἶναι τά πλεονεκτήματα καί τά μειονεκτήματα τῶν ἀντιδραστήρων ἀσπόμετρου καί συνεχοῦς λειτουργίας;

5. Ένας κατακόρυφος, χαλύβδινος, κυλινδρικός αντιδραστήρας, πάχους τοιχώματος 5 mm, με επίπεδη κυκλική βάση ακτίνας 50 cm, είναι τοποθετημένος στη σχάρα μιάς έστιας καύσεως πετρελαίου (σχ. 2.6). Ποιά είναι το ποσό της θερμότητας που μεταδίδεται στο έσωτερικό του αντιδραστήρα σε χρονικό διάστημα μισής ώρας, αν η θερμοκρασία των αερίων της έστιας είναι 1100°C, ή θερμοκρασία στο έσωτερικό 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 άσκησης 5 πάνω στη σχάρα της έστιας.

6. Η θερμική διάσπαση του δξινου άνθρακικού νατρίου είναι μία ενδόθερμη αντίδραση και η θερμότητα που καταναλώνεται δίνεται από τη θερμοχημική εξίσωση:
- $$2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 39200 \text{ cal}$$
- Πόσο χρονικό διάστημα απαιτείται για τη διάσπαση, στον παραπάνω αντιδραστήρα, μιάς ποσότητας 800 kg NaHCO_3 , αν υποθέσουμε ότι το έσωτερικό του διατηρείται στους 100°C και ότι το 40% της θερμότητας που μεταδίδεται στον αντιδραστήρα καταναλώνεται για τη θερμική διάσπαση του NaHCO_3 ; Πόσο συντομότερα 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. Ποιά είναι τα πλεονεκτήματα της έμμεσης θερμάνσεως των χημικών αντιδραστήρων;
8. Γιατί όρισμένοι χημικοί αντιδραστήρες έχουν τη μορφή πύργου ή στήλης;
9. Περιγράψτε τη λειτουργία μιάς πολυόροφης καμίνου.
10. Σέ τί διαφέρουν οι αντιδραστήρες σταθερής από τους αντιδραστήρες ρευστοστερεής κλίνης;
11. Περιγράψτε δύο καμίνους, στίς οποίες η μετακίνηση των στερεών υλικών νά γίνεται οριζόντια ή σχεδόν οριζόντια.
12. Ποιά είναι τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της ηλεκτρικής θερμάνσεως των καμίνων;
13. Υπολογίστε τον απαιτούμενο χρόνο για την πραγματοποίηση της ενδόθερμης διεργασίας της άσκησης 6, στην περίπτωση που ο αντιδραστήρας θερμαίνεται με ένσωματωμένη ηλεκτρική αντίσταση 50 Ω και διαρρέεται από συνεχές ρεύμα έντασης 150 A. Υποθέστε ότι για την παραπάνω διεργασία καταναλώνεται το 80% από τη θερμότητα που παράγεται στην ηλεκτρική αντίσταση. *
14. Υπολογίστε το συντελεστή απόδόσεως του ηλεκτρικού ρεύματος κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού, αν για την παραγωγή 100 kg καθαρού χαλκού απαιτείται ηλεκτρόλυση διάρκειας 1 h 45 min, με ένταση ρεύματος 50.000 A. Το ιόν του χαλκού έχει δύο στοιχειώδη θετικά φορτία. *
15. Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα του σχήματος 2.3δ, υπολογίστε τη δαπάνη παραγωγής 10 kg δζοντος, σε περιεκτικότητα 2,5% κατά βάρος, αν το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας είναι 2 δρχ/kWh. *
16. Ποιός παράγοντας καθορίζει τις διαστάσεις των βιομηχανικών αντιδραστήρων;
17. Ποιές ιδιότητες πρέπει νά έχουν τα υλικά κατασκευής των χημικών αντιδραστήρων;
18. Ποιές είναι οι κυριότερες αιτίες που μπορούν νά προκαλέσουν ατυχήματα στα εργοστάσια;
19. Ποιά είναι τα κυριότερα μέτρα για την πρόληψη των ατυχημάτων στη χημική βιομηχανία;

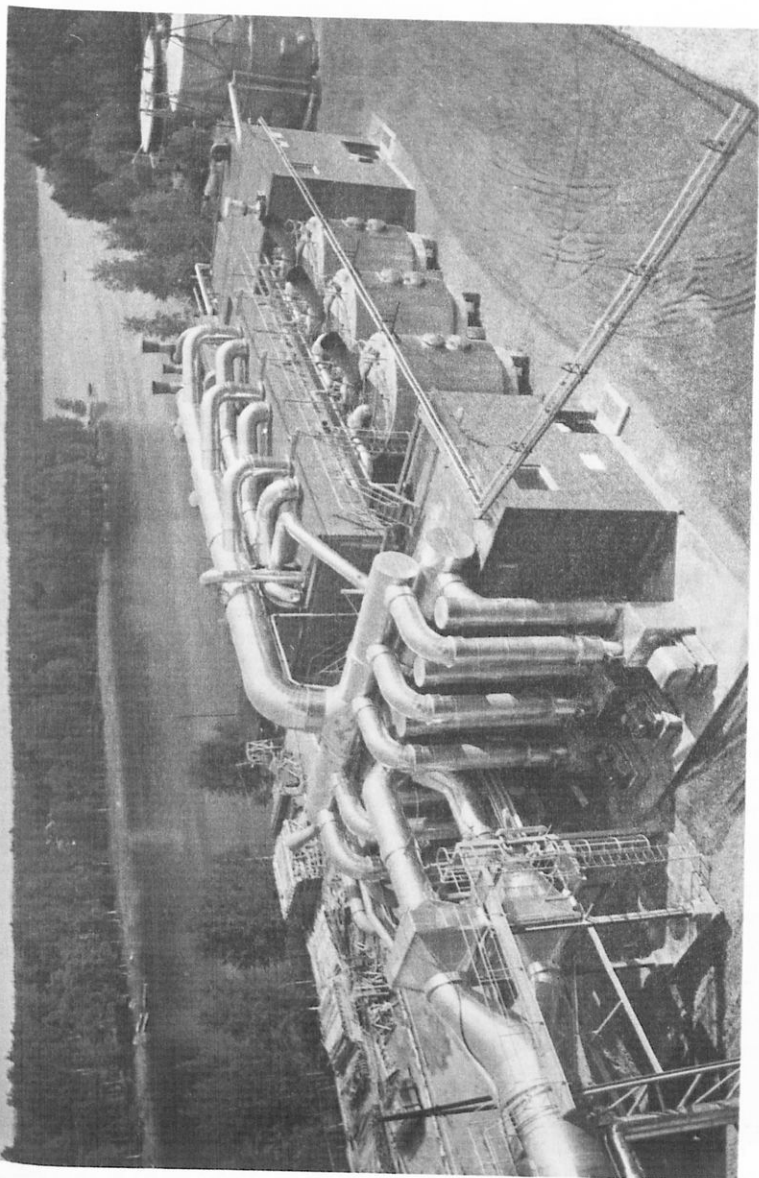
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

3.1 Οι χρήσεις του νερού.

Τό νερό είναι από πολλές απόψεις τό σημαντικότερο υγρό στή γή. Χρησιμοποιείται σέ μεγάλες ποσότητες στή γεωργία γιά τήν άρδευση τών άγρών, στους οικισμούς ως πόσιμο καί ως μέσο καθαριότητας τών ανθρώπων καί τών χώρων, στίς ύδατοπλώσεις γιά τήν παραγωγή ενέργειας καί επίσης στή βιομηχανία γιά διάφορους σκοπούς, όπως ή έκπλυση τών πρώτων ύλων καί τών προϊόντων, ή παραγωγή άτμου γιά τήν κίνηση μηχανημάτων ή γιά τή δημιουργία κενού, ως πρώτη ύλη στίς χημικές διεργασίες, ως διαλύτης, ως ψυκτικό μέσο μέ τή μορφή ψυχρού νερού ή πάγου, ως θερμαντικό μέσο μέ τή μορφή θερμού νερού ή άτμου κλπ. Ένδεικτικά παραδείγματα γιά τίς ποσότητες νερού πού απαιτούνται στίς διάφορες δραστηριότητες του ανθρώπου είναι ότι γιά τή γεωργική παραγωγή 1 kg σιταριού έξατμίζονται μέ τή διαπνοή του φυτού περίπου 200 kg νερού από τόν άγρό, ότι σέ κάθε κάτοικο τής 'Αθήνας καί τών άλλων πόλεων τής 'Ελλάδας άντιστοιχεί έτήσια ύδρευση μέ 60 m³ νερού, καί ότι γιά τή βιομηχανική παραγωγή 1 kg χαρτιού καταναλώνονται περίπου 0,5 m³ νερού, δηλαδή 500 φορές τό βάρος του.

Έκτός από τά τεράστια αποθέματα του αλατούχου νερού τής θάλασσας, στή φύση καί κυρίως στά ποτάμια (σχ. 3.1α), στίς λίμνες καί στό υπέδαφος υπάρχουν επίσης άφθονες ποσότητες γλυκού νερού διαφόρων βαθμών καθαρότητας. Οι ξένες όμως ουσίες πού περιέχονται στά φυσικά νερά, τά καθιστούν όρισμένες φορές ακατάλληλα γιά άρδευση καί συχνότερα δυσάρεστα ή επικίνδυνα γιά κατανάλωση από τούς ανθρώπους ή ακατάλληλα γιά βιομηχανικές χρήσεις. Στήν περίπτωση τών άρδεύσεων τό πρόβλημα είναι συνήθως μικρό γιατί μπορεί νά βρεθεί εύκολα στήν περιοχή φυσικό νερό ίκανοποιητικής ποιότητας. Στίς άλλες όμως χρήσεις, οι ποιοτικές απαιτήσεις είναι πολύ αυστηρότερες καί είναι απαραίτητη ή κατάλληλη κάθε φορά κατεργασία του νερού, ώστε νά απαλλαγεί από τά ανεπιθύμητα συστατικά του. Έξάλλου, τά άπόνερα πού αποβάλλονται από τούς οικισμούς καί τίς βιομηχανίες ύστερα από τή χρήση του νερού, έχουν συνήθως άποκτήσει άκαθαρσίες πού τά καθιστούν ένοχλητικά ή επικίνδυνα γιά τό περιβάλλον (σχ. 3.1β). 'Η κατεργασία τών οικιακών καί βιομηχανικών αύτών αποβλήτων είναι άναγκάια γιά τήν επαναχρησιμοποίηση του νερού, αλλά καί γιά τή διατήρηση ενός εύχάριστου καί υγιεινού περιβάλλοντος.



Σχ. 3.1α.

Ἡ ἐγκατάσταση πολλῶν βιομηχανιῶν κοντὰ σέ ποτάμια καί λίμνες προσφέρει τό πλεονέκτημα τῆς εὐκολῆς ὑδροληψίας γιά τήν κάλυψη τῶν ἀναγκῶν τοῦς σέ νερό.



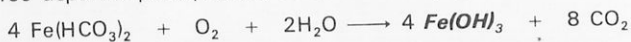
Σχ. 3.1β.

Τά άπόνερα πού άποβάλλονται άπό τίς βιομηχανίες είναι συνήθως άκάθαρτα καί μολύνουν τό περιβάλλον, άν δέν ύποστούν κατάλληλη κατεργασία καθαρισμού.

3.2 Τό πόσιμο νερό.

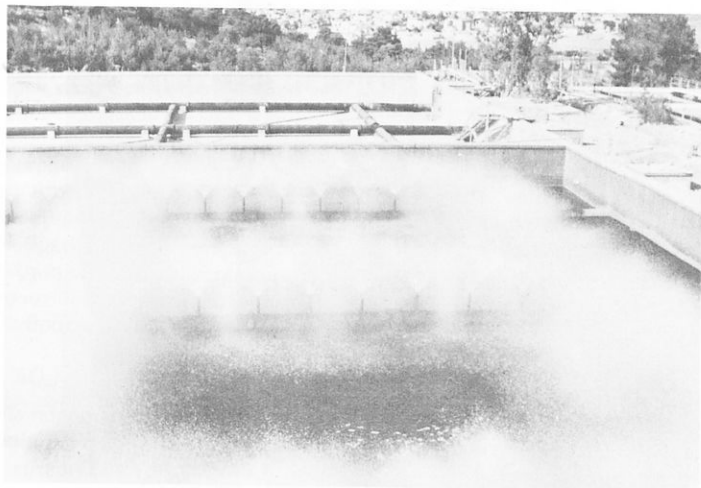
Τό νερό πού χρησιμοποιείται γιά πόση καί άλλες οικιακές χρήσεις πρέπει νά είναι διαυγές, χωρίς χρώμα καί όσμή, εύχάριστο στή γεύση, εύπεπτο καί ύγιεινό. Γιά τήν άπόκτηση τών παραπάνω ιδιοτήτων, ή κατεργασία του νερού ύδρεύσεως τών οικισμών περιλαμβάνει συνήθως μιά σειρά άπό φυσικές καί χημικές διεργασίες, όπως ό αερισμός, ή διαύγηση καί ή άποστείρωση. Οι έγκαταστάσεις κατεργασίας του νερού ύδρεύσεως ονομάζονται **διυλιστήρια**.

Όταν τό νερό παραμένει στάσιμο σέ λίμνες ή δεξαμενές γιά μεγάλο χρονικό διάστημα, άποκτá μιά κακοσμία άπό τή διάλυση αερίων προϊόντων πού προέρχονται άπό τή σήψη φυτικών ή ζωικών όργανισμών. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται ή **άπόσμηση** του νερού γιά νά άπομακρυνθούν τά αέρια, πού προκαλούν τήν κακοσμία, άπό τό ύπόλοιπο φυσικό νερό. Η άπόσμηση του νερού γίνεται συνήθως μέ **αερισμό**, μέ έκτόξευσή του δηλαδή στόν άέρα, σέ μορφή μικρών σταγόνων, πού δίνει τήν εύκαιρία στά διαλυμένα αέρια νά διαφύγουν στήν άτμόσφαιρα (σχ. 3.2α). Συγχρόνως τό νερό διαλύει όξυγόνο άπό τόν άέρα καί γίνεται περισσότερο εύπεπτο καί εύγεστο. Επίσης, άν στό νερό περιέχεται διαλυμένος όξινος άνθρακικός σίδηρος, πού δίνει άνεπιθύμητο χρώμα καί γεύση στό νερό, όξειδώνεται άπό τό όξυγόνο του άέρα καί μετατρέπεται σέ άδιάλυτο ύδροξείδιο,



τό όποιο άπομακρύνεται σέ έπόμενο στάδιο τής κατεργασίας του νερού.

Η άπαλλαγή του νερού άπό τίς έγχρωμες καί τίς όσμηρές ουσίες πού μπορεί νά περιέχει, πραγματοποιείται επίσης αποτελεσματικά μέ τή διέλευσή του διαμέσου δοχείων γεμάτων μέ ένεργό άνθρακα (σχ. 3.2β). Ό ένεργός άνθρακας συγκρατεί



Σχ. 3.2α.

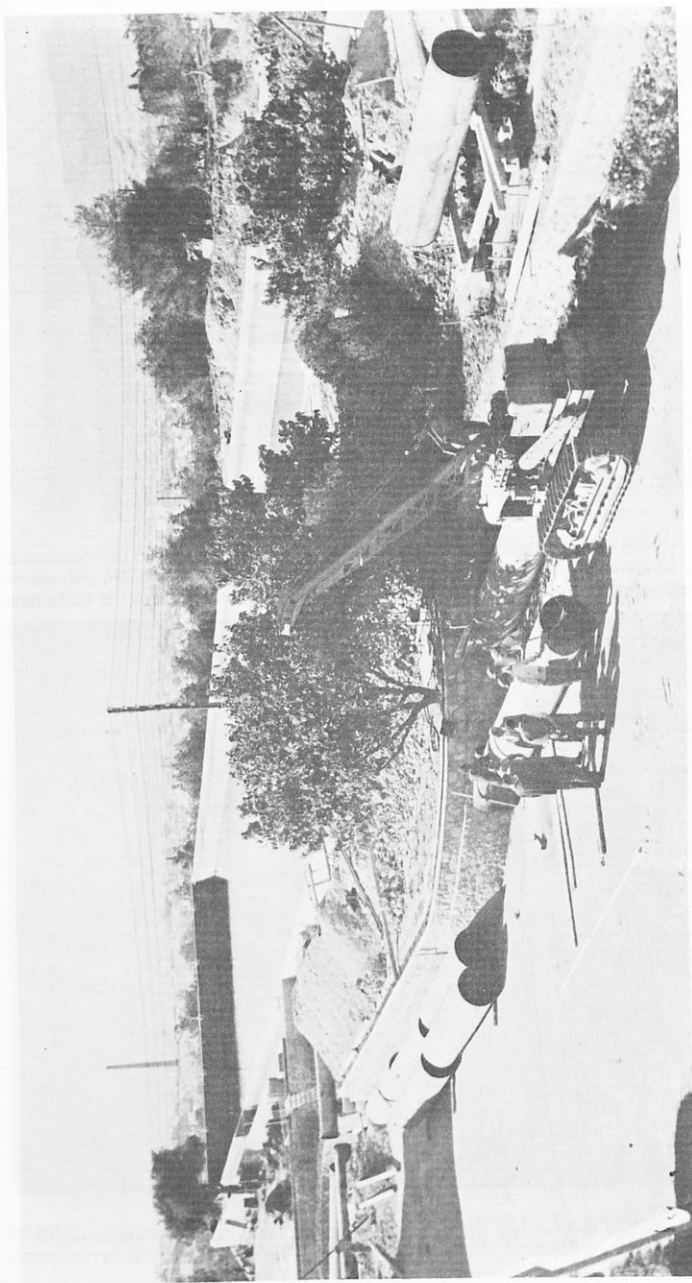
Ύπόσπηση με έκτόξευση τοῦ νεροῦ στὸν ἀέρα.

Ἐφαρμοζόταν παλαιότερα στὴν κατεργασία τοῦ νεροῦ ὑδρεύσεως τῆς Ἀθήνας. Στὴ φωτογραφία φαίνεται ἓνα μέρος ἀπὸ τὰ 200 συνολικά συντριβάνια ἀερίσμου πού λειτουργοῦσαν στὸ διυλιστήριο.



Σχ. 3.2β.

Δεξαμενές με ἐνεργό ἀνθρακα γιὰ τὸν ἀποχρωματισμὸ καὶ τὴν ἀπόσπηση πόσιμου νεροῦ.



Σχ. 3.2γ.

Δεξαμενή καθιζήσεως στο νέο διυλιστήριο της 'Αθήνας κατά το στάδιο της κατασκευής της.

μέ προσρόφηση τής ουσίες αυτές καί τό νερό, ύστερα από τήν έξοδό του από τά δοχεία, εἶναι έντελῶς ἄχρωμο καί ἄσμο. Τό κόστος ὅμως τῆς μεθόδου τῆς προσροφήσεως εἶναι σχετικά ὑψηλό, γι αὐτό χρησιμοποιεῖται σέ εἰδικές μόνο περιπτώσεις, ὅπως εἶναι ἡ προετοιμασία τοῦ νεροῦ γιά τή βιομηχανική παραγωγή ποτῶν.

Τό ἐπόμενο στάδιο τῆς κατεργασίας τοῦ νεροῦ ὑδρεύσεως εἶναι ἡ **διαύγαση** γιά τήν ἀπομάκρυνση τῶν στερεῶν αἰωρημάτων. Πρόκειται γιά μιά φυσική διεργασία διαχωρισμοῦ στερεῶν ἀπό ὑγρό καί πραγματοποιεῖται συνήθως σέ δύο διαδοχικές φάσεις. Ἀρχικά τό νερό ρεεῖ μέ πολύ μικρή ταχύτητα, μέχρι 1 m/h, σέ μεγάλες ἀβαθεῖς δεξαμενές καί ἔτσι δίνεται ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος γιά νά καταβυθιστοῦν στόν πυθμένα τά περισσότερα ἀπό τά αἰωρούμενα στερεά σωματίδια (σχ. 3.2γ). Ἡ καθίζηση αὐτή τῶν αἰωρημάτων διευκολύνεται συνήθως μέ μιά χημική διεργασία. Προστίθεται δηλαδή μιά μικρή ποσότητα θειικοῦ ἀργιλίου, ποῦ ἀντιδρά μέ τά ὀξινα ἀνθρακικά ἄλατα τοῦ νεροῦ καί σχηματίζει ἀδιάλυτο ὑδροξείδιο τοῦ ἀργιλίου,



τό ὁποῖο παρασύρει πρὸς τόν πυθμένα τῆς αἰωρούμενης κολλοειδεῖς προσμίξεις. Ἡ διεργασία αὐτή ὀνομάζεται **θρόμβωση** τῶν κολλοειδῶν.

Ἡ δεύτερη φάση τῆς διαυγάσεως τοῦ νεροῦ εἶναι ἡ διέλευσή του ἀπό φίλτρα καί ἀποτελεῖ τήν κυριότερη διεργασία τῶν διυλιστηρίων, ἀπό τήν ὁποία ἄλλωστε προέρχεται καί ἡ ὀνομασία τους. Ὡς φίλτρα χρησιμοποιοῦνται δεξαμενές ἡ κλειστά μεταλλικά δοχεῖα, ποῦ περιέχουν στρώματα ἀπό λεπτοῦς κόκκους ἄμμου καί χαλίκια, μέσα ἀπό τά ὁποῖα **διυλίζεται** τό νερό καί ἀποθέτει τά ὑπόλοιπα στερεά αἰωρήματά του (σχ. 3.2δ).



Σχ. 3.26.

Ἐγκατάσταση φίλτρων διαυγάσεως συνολικῆς παροχῆς νεροῦ 900 m³/h.

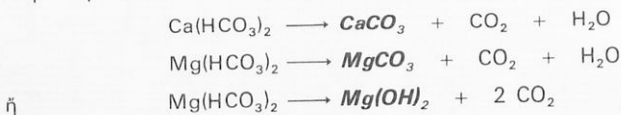
Τό υγιεινό πόσιμο νερό δέν πρέπει νά περιέχει παθογόνους μικροοργανισμούς. Ἡ **ἀποστείρωση** τοῦ νεροῦ, δηλαδή ἡ καταστροφή τῶν μικροβίων του, γίνεται συνήθως μέ τήν προσθήκη ὀξειδωτικῶν μέσων, ὅπως τό χλώριο ἢ τό ὄζον, σέ ποσότητες περίπου 1-2 g/m³. Ἄν ἡ περιεκτικότητα σέ μικρόβια εἶναι ὑψηλή, γίνεται ἐντονότερη χλωρίωση, μέ ἀποτέλεσμα ὅμως νά ἀποκτᾷ τό νερό τή δυσάρεστη ὁσμὴ τοῦ χλωρίου. Στήν περίπτωση αὐτή ἀκολουθεῖ ἀπόσπηση τοῦ νεροῦ μέ ἐνεργό ἄνθρακα. Ἡ ἀποστείρωση μέ ὄζον, ἀντὶ γιά χλώριο, δέν προκαλεῖ προβλήματα ὁσμῆς, ἀλλά ἡ μέθοδος ἀπαιτεῖ μεγαλύτερες δαπάνες.

3.3 Τά βιομηχανικά νερά.

Οἱ ἀπαιτήσεις καθαρότητας τοῦ νεροῦ πού χρησιμοποιεῖ ἡ βιομηχανία γιά τίς διάφορες ἀνάγκες τῆς παραγωγῆς εἶναι συνήθως πολύ αὐστηρότερες ἀπό τοῦ πόσιμου νεροῦ. Π.χ. τά διαλυμένα ἄλατα στό γλυκό φυσικό νερό δέν τό καθιστοῦν ἀκατάλληλο γιά τή χρησιμοποίησή του ὡς πόσιμου, ἐκτός ἂν εἶναι σέ ὑπερβολικές ποσότητες ἢ ἂν εἶναι τοξικά. Ἀντίθετα, ἔστω καί μικρή περιεκτικότητα διαλυμένων ἀλάτων εἶναι ἀνεπιθύμητη π.χ. στό νερό τροφοδοσίας τῶν ἀτμολεβήτων, γιατί δημιουργεῖ λεβητόλιθο, στό νερό τῶν βαφείων, γιατί μεταβάλλει τοὺς χρωματισμοὺς τῶν ὑφασμάτων, στό νερό πού χρησιμοποιεῖται στήν παρασκευὴ ποτῶν γιατί ἐπηρεάζει τή γεύση τους κλπ. Ἀνάλογες ἀπαιτήσεις ὑπάρχουν καί γιά τά διάφορα ἄλλα εἶδη βιομηχανικῶν νερῶν.

3.3.1 Ἡ ἀποσκλήρυνση τοῦ νεροῦ.

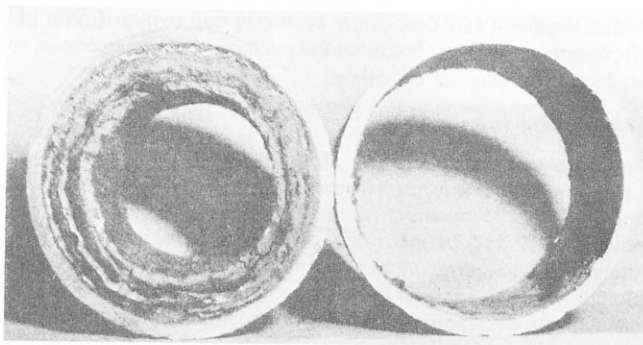
Ἰδιαίτερα βλαβερὴ εἶναι ἡ παρουσία στό νερό τῶν ἀλάτων πού προσδίδουν τὴν **παροδική** (ἢ ἀνθρακική) σκληρότητα, δηλαδή τῶν ὀξίνων ἀνθρακικῶν ἀλάτων τοῦ ἄσβεστίου, τοῦ μαγνησίου καί τοῦ σιδήρου. Μέ τή θέρμανση τοῦ νεροῦ, τά ἄλατα αὐτά μετατρέπονται σέ ἀδιάλυτες ἐνώσεις, π.χ.



πού προσκολλῶνται στά ἐσωτερικά τοιχώματα τῶν σωληνώσεων καί τῶν δοχείων καί σχηματίζουν ἓνα σκληρὸ ἐπίστρωμα, τὸν **λεβητόλιθο** (σχ. 3.3α). Ὁ σχηματισμὸς τοῦ λεβητολίθου δέν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴ μείωση μόνο τῆς ἐλεύθερης διατομῆς τῶν σωληνώσεων ἢ ἀκόμα καί τό φράξιμό τους, ἀλλά ἐπίσης, ἐπειδὴ εἶναι δυσθερμαγωγός, τὴν παρεμπόδιση τῆς μεταδόσεως τῆς θερμότητος πρὸς τίς βιομηχανικὲς συσκευὲς θερμάνσεως ἢ ἐξατμίσεως νεροῦ καί τὴ μείωση τῆς ἀποδόσεώς τους.

Γιά διάκριση, τά ὑπόλοιπα διαλυμένα ἄλατα τοῦ ἄσβεστίου καί τοῦ μαγνησίου (θειικά, χλωριόυχα, πυριτικά), πού δέν ἀπομακρύνονται μέ τὴ θέρμανση τοῦ νεροῦ, ὀνομάζονται **μόνιμη** (ἢ μὴ ἀνθρακική) σκληρότητα. Ἡ παρουσία τους δέν εἶναι συνήθως τόσο ἐνοχλητικὴ γιά τὴ λειτουργία τῶν βιομηχανικῶν συσκευῶν, ὅσο τά ὄξινα ἀνθρακικά ἄλατα τῆς παροδικῆς σκληρότητος, γιατί δέν μετατρέπονται μέ τὴ θέρμανση τοῦ νεροῦ σέ ἀδιάλυτα σώματα.

Ἡ σκληρότητα τοῦ νεροῦ ἐκφράζεται σέ βαθμοὺς διαφόρων κλιμάκων (γαλλική, γερμανική, ἀγγλικὴ κλίμακα) ἢ σέ μονάδες mg/l καί χιλιοστοῖοδύναμα/l τῶν



Σχ. 3.3α.

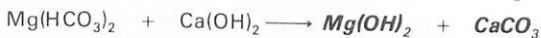
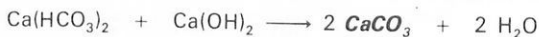
Σύγκριση αύλων ύδραυλωτών άτμολεβήτων.

- α) Με λεβητόλιθο, ύστερα από τροφοδότηση με σκληρό νερό ύψηλης παροδικής σκληρότητας.
β) Διατηρημένος σε καλή κατάσταση, λόγω τροφοδότησεως με άποσκληρυμένο νερό.

περιεχομένων αλάτων. Σχετικά συνθηέστερη είναι ή έκφραση σε γαλλικούς βαθμούς σκληρότητας ($^{\circ}\text{f}$) με αντίστοιχία $1^{\circ}\text{f} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$, δηλαδή τήν ποσότητα των αλάτων άσβεστίου ανά λίτρο νερού, πού σχηματίζουν 10 mg CaCO_3 ή ισοδύναμη ποσότητα άλλων αλάτων.

Τό άθροισμα τής παροδικής καί τής μόνιμης σκληρότητας του νερού όνομάζεται **όλική** σκληρότητα. Π.χ. τό νερό ύδρεύσεως τής Άθήνας έχει όλική σκληρότητα περίπου 20°f , από τους όποιους 16°f όφείλονται σε παροδική καί 4°f σε μόνιμη σκληρότητα. Νερό με όλική σκληρότητα κάτω από 15°f περίπου θεωρείται μαλακό, ένω πάνω από τους 40°f αρχίζει νά θεωρείται σκληρό. Όχι μόνο τά σκληρά, αλλά καί τά σχετικά μαλακά νερά είναι άκατάλληλα γιά τίς περισσότερες βιομηχανικές χρήσεις. Π.χ. νερό με παροδική σκληρότητα 13°f αρχίζει νά σχηματίζει λεβητόλιθο με θέρμανση μόλις στους 40°C .

Ή άπομάκρυνση των αλάτων από τά βιομηχανικά νερά, ανάλογα με τίς ύπαρχουσες άνάγκες, γίνεται κατά δύο έντελώς διαφορετικά είδη χημικών διεργασιών: τήν καταβύθιση καί τήν άνταλλαγή ιόντων. Με **καταβύθιση** επιδιώκεται ή μερική ή ή πλήρης σχεδόν άποσκληρυση του νερού καί διεξάγεται με τήν προσθήκη καταλλήλων χημικών άντιδραστηρίων. Τά άλατα πού προκαλούν τήν παροδική σκληρότητα καταβυθίζονται καί άπομακρύνονται με προσθήκη ύδατικού αιώρηματος άσβέστη ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$), όπως π.χ.



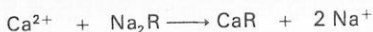
ένω τά άλατα πού προκαλούν τή μόνιμη σκληρότητα του νερού καταβυθίζονται καί άπομακρύνονται με προσθήκη διαλύματος άνθρακικού νατρίου (σόδας), π.χ.



Γιά τήν απομάκρυνση τῶν ἀδιαλύτων ἐνώσεων πού σχηματίζονται μέ τίς ἀντιδράσεις τῆς ἀποσκληρύνσεως, ἐπακολουθεῖ μιὰ διαδικασία διαυγάσεως τοῦ νεροῦ σέ δεξαμενές καθιζήσεως καί σέ φίλτρα.

3.3.2 Ἡ ἀφαλάτωση τοῦ νεροῦ.

Ἡ σκληρότητα πού παραμένει στό νερό ὕστερα ἀπό κατεργασία μέ ἀσβέστιο καί σόδα εἶναι περίπου 2^οf. Μηδενική σκληρότητα ἢ καί πλήρης ἀφαλάτωση τοῦ νεροῦ μπορεῖ νά πραγματοποιηθεῖ μέ τήν **ἀνταλλαγή ιόντων**. Ὅπως ἀναφέρθηκε στήν παράγραφο 1.2.3, ἡ μέθοδος βασίζεται στήν ἀνταλλαγή τῶν κατιόντων ἢ τῶν ἀνιόντων ἐνός διαλύματος μέ τά κατιόντα ἢ τά ἀνιόντα ἐνός στερεοῦ σώματος μέ τό ὁποῖο βρίσκεται σέ ἐπαφή. Γιά τήν πλήρη ἀποσκληρύνση τοῦ νεροῦ ἀρκεῖ νά γίνει ἀνταλλαγή τῶν περιεχομένων ιόντων ἀσβεστίου καί μαγνησίου μέ ιόντα νατρίου. Στήν περίπτωση αὕτη χρησιμοποιοῦνται εἴτε τό ὀρυκτό ζεόλιθος (τοῦ γενικοῦ τύπου $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) εἴτε συνθετικές ὀργανικές ιοντοανταλλακτικές ρητίνες νατρίου (πού συμβολίζονται ὡς Na_2R), σέ μορφή μικρῶν κόκκων, διαμέτρου 1 mm περίπου. Ἡ ιοντοανταλλαγή ἐκφράζεται π.χ. ἀπό τήν ἐξίσωση,



καί ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τή μετατροπή τῶν διαλυμένων ἀλάτων ἀσβεστίου καί μαγνησίου σέ διαλυμένα ἅλα νατρίου πού δέν δημιουργοῦν σκληρότητα στό νερό.

Ὅταν ἡ ιοντοανταλλακτική ρητίνη κορεσθεῖ, ὅταν δηλαδή τά άτομά της νατρίου ἀντικατασταθοῦν ἀπό άτομα ἀσβεστίου καί μαγνησίου τῶν ἀλάτων τοῦ νεροῦ, ἐξαντλεῖται ἡ ἱκανότητά της γιά ἀποσκληρύνση. Ἡ **ἀναγέννηση** τῆς ρητίνης γιά νά γίνει πάλι χρησιμοποιοῦσιμη, γίνεται μέ διέλευση πυκνοῦ διαλύματος μαγειρικοῦ ἀλατιοῦ (χλωριούχου νατρίου) γιά χρονικό διάστημα 45 λεπτῶν περίπου (σχ. 3.3β). Ἡ μεγάλη συγκέντρωση τῶν ιόντων νατρίου στό διάλυμα τοῦ μαγειρικοῦ ἀλατιοῦ προκαλεῖ τώρα τήν ἀντίθετη ἀνταλλαγή ιόντων ἀπό τήν προηγούμενη. Τά ιόντα ἀσβεστίου καί μαγνησίου ἀποσπῶνται ἀπό τήν κορεσμένη ρητίνη δίνοντας τή θέση τους σέ ιόντα νατρίου,

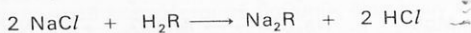


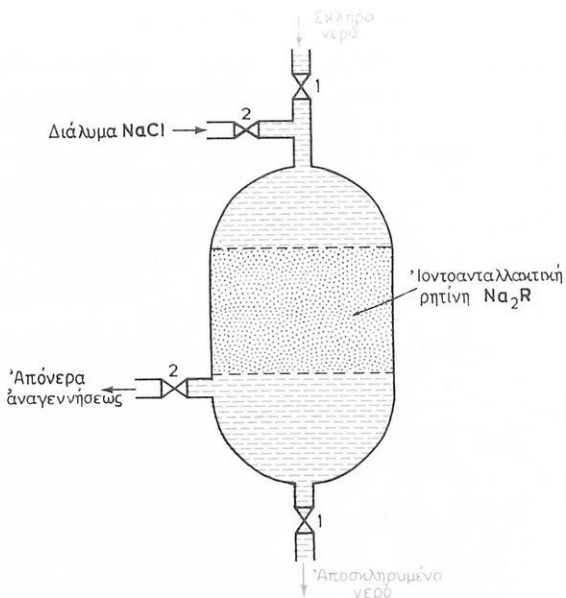
καί ἔτσι ἡ ρητίνη ἔρχεται πάλι στήν ἀρχική της μορφή.

Μέ τήν ἐκλογή καταλλήλων ιοντοανταλλακτικῶν ρητινῶν εἶναι ἐπίσης δυνατή ἡ πλήρης ἀπομάκρυνση τῶν ιόντων τῶν ἀλάτων τοῦ νεροῦ (**ἀπιονισμός** ἢ **ἀφαλάτωση**) καί ἡ μετατροπή τοῦ σκληροῦ ἢ τοῦ ἀλατούχου νεροῦ σέ ἀπόλυτα καθαρό νερό, ὅπως τό ἀποσταγμένο. Γιά τήν παραγωγή ἀπιονισμένου (ἢ ἀφαλατωμένου) νεροῦ χρησιμοποιοῦνται διαδοχικά ρητίνες ἀνταλλαγῆς ὕδρογόνου καί ἀνταλλαγῆς ὕδροξυλίων σέ χωριστές συσκευές ἢ σέ μίγμα στήν ἴδια συσκευή, π.χ.



Δηλαδή, ἀρχικά ὅλα τά κατιόντα τῶν διαλυμένων ἀλάτων στό νερό ἀνταλλάσσονται στήν πρώτη ρητίνη μέ ιόντα ὕδρογόνου καί δίνουν διάλυμα τῶν ἀντιστοιχῶν ὀξέων ἢ ἀέριο διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα, π.χ.





Σχ. 3.3β.

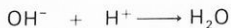
Οι διαδοχικές φάσεις της αποσκληρύνσεως του νερού και της αναγεννήσεως της ιοντοανταλλακτικής ρητίνης νατρίου πραγματοποιούνται με έναλλαγή της τροφοδοσίας της συσκευής από τις σωληνώσεις σκληρού νερού και διαλύματος μαγειρικού αλατιού, με αντίστοιχο άνοιγμα των διακοπών 1 και 2. Στο σχήμα εικονίζεται η φάση της αποσκληρύνσεως.



Στή συνέχεια, στή ρητίνη ανταλλαγής υδροξυλίων, δεσμεύονται τά ανιόντα των όξεων και περνά στο νερό αντίστοιχο πλήθος ιόντων υδροξυλίου,



πού ένώνονται μέ τό ισοδύναμο πλήθος των ιόντων υδρογόνου, τά όποια είχαν ανταλλαγή προηγουμένως, και σχηματίζουν μόρια νερού:

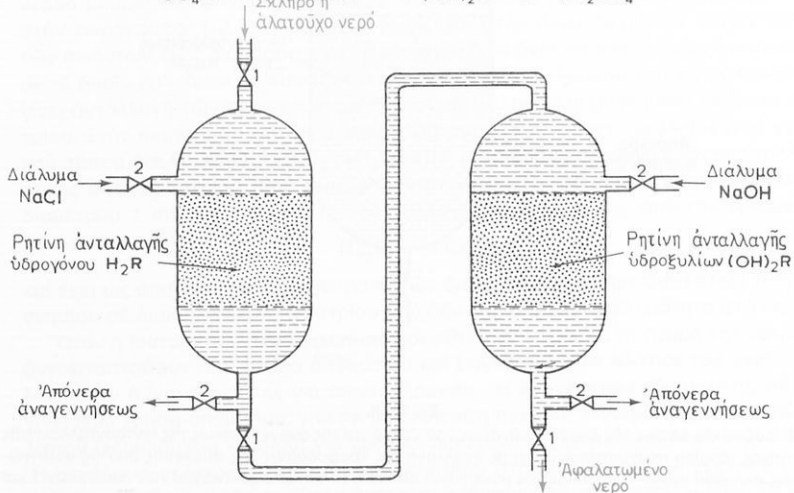


“Ωστε ή συνολική διεργασία της άφαλατώσεως του νερού μέ ιοντοανταλακτι-

κές ρητίνες μπορεί νά παρασταθεί από τήν εξίσωση π.χ.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 3.3γ, ή αναγέννηση τών ρητινών τής άφαλατώσεως, ύστερα από τήν εξάντλησή τους, γίνεται αντίστοιχα μέ τή διέλευση διαλύματος ύδροχλωρικού όξέος καί καυστικού νατρίου, π.χ.



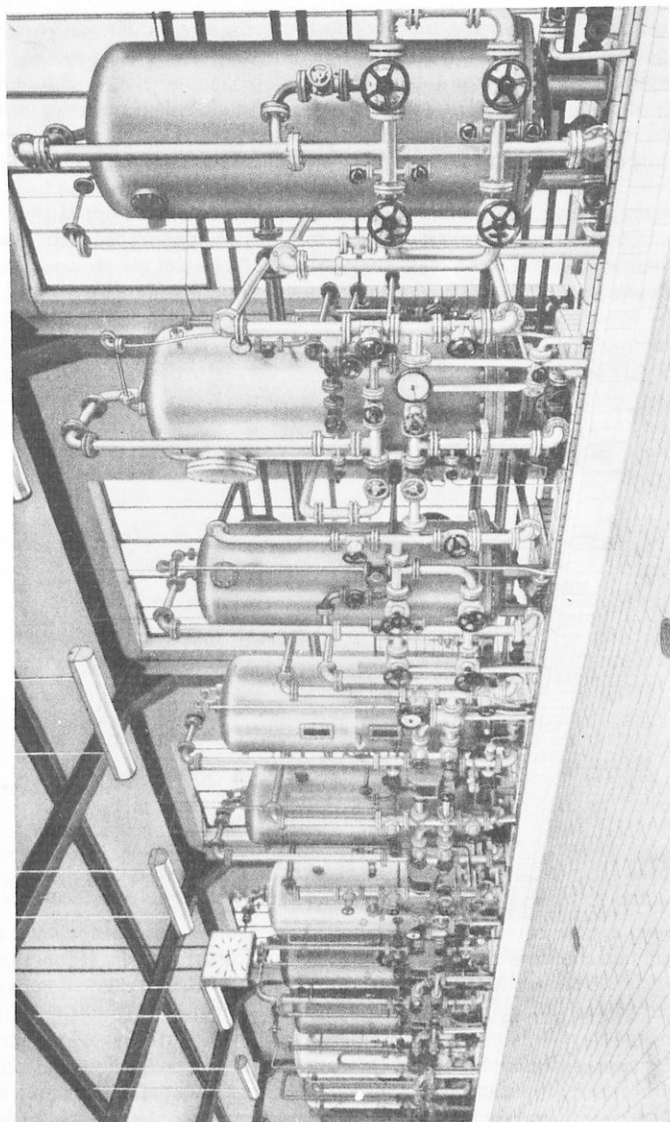
Σχ. 3.3γ.

Ή άφαλάτωση του βιομηχανικού νερού καί ή αναγέννηση τών ιοντοανταλλακτικών ρητινών ύδρογόνου καί ύδροξυλίων. Στο σχήμα εικονίζεται ή φάση τής άφαλατώσεως.

Γιά τήν οικονομικότερη διεξαγωγή τής άφαλατώσεως τών βιομηχανικών νερών γίνεται συχνά κατάλληλος συνδυασμός διαφόρων ποιοτήτων ιοντοανταλλακτικών ρητινών σέ διαδοχικές συσκευές (σχ. 3.3δ). Απόλυτα καθαρό νερό μπορεί επίσης νά παρασκευασθεί μέ θέρμανση, εξάτμιση καί έπανυγροποίηση τών ατμών τών φυσικών νερών (άποσταγμένο νερό). Λόγω όμως τής μεγάλης καταναλώσεως καυσίμου πού απαιτείται γιά τή διεργασία αύτή, τό κόστος παραγωγής του άποσταγμένου νερού είναι πολύ μεγαλύτερο από τό κόστος παραγωγής του εξίσου καθαρού άφαλατωμένου νερού μέ τή μέθοδο τών ιοντοανταλλακτικών ρητινών.

3.4 Κατεργασία τών αποβλήτων καί λυμάτων.

Τά χρησιμοποιημένα νερά (άπόνερα) πού αποβάλλονται από τίς βιομηχανίες ή από τούς οικισμούς είναι συνήθως άκάθαρτα καί περιέχουν δύσσομες, διαβρωτικές

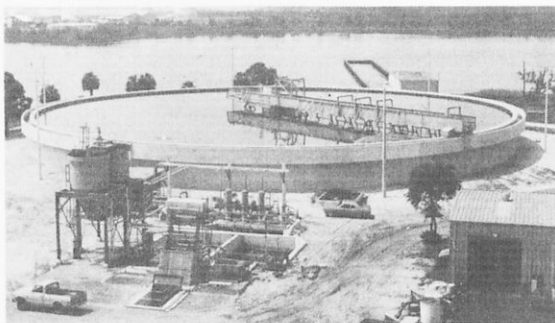


Σχ. 3.36.

Σειρά συσκευών με ιοντοανταλλακτικές ρητίνες για την αφαλάτωση $40 \text{ m}^3/\text{h}$ νερού τροφοδοσίας άτμολεβήτων.

ή δηλητηριώδεις ουσίες. Δημιουργούν επομένως σοβαρά 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 απονερων της βιομηχανίας (απόβλητα) και των οικισμών (λύματα) πριν αποχυθούν 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 αιώρουνται στα απόβλητα και την καταπολέμηση των ανεπιθυμητών 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 άντλίες (σχ. 3.4α). Στη συνέχεια τα απόβλητα περνούν από τον **λιποσυλλέκτη**, μία στενή τάφρο όπου αποχωρίζονται τα υγρά (λίπη, λάδια) που επιπλέουν στην επιφάνεια του νερού. Μέ τον τρόπο αυτό συμπληρώνεται ο **πρωτογενής καθαρισμός** των αποβλήτων.



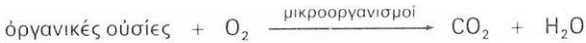
Σχ. 3.4α.

Έγκατάσταση καθαρισμού βιομηχανικών αποβλήτων.

Στό κέντρο εμπρός διακρίνεται η κατακόρυφη σχάρα συγκράτησης των μεγάλων στερεών τεμαχίων. Άκριβως πίσω της είναι οι λιποσυλλέκτες. Η μεγάλη κυκλική δεξαμενή πιο πίσω είναι ένας παχυντής με μηχανικό βραχίονα για την καθίζηση των στερεών αιωρημάτων των αποβλήτων.

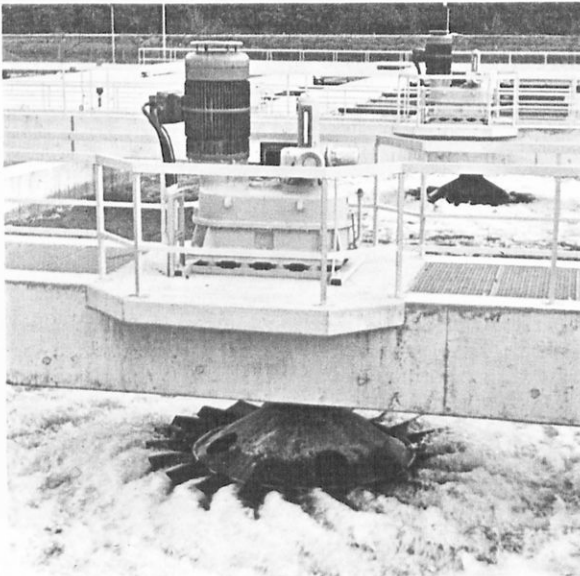
Το επόμενο στάδιο κατεργασίας των αποβλήτων ονομάζεται **δευτερογενής καθαρισμός** και περιλαμβάνει τις ειδικότερες διεργασίες, όπως π.χ. την εξουδετέρωσή τους, αν είναι αλκαλικά ή όξινα, με την προσθήκη διαλύματος όξeos ή βάσεως, την κατακράτηση των αιωρημάτων σε δεξαμενές καθιζήσεως, παχυντές ή φίλτρα, την καταπολέμηση των ένοχλητικών 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 άβλαβες διοξειδίου του άνθρακα που φεύγει στην ατμόσφαιρα:



Έκτός 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 απόβλητων 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 ίσχυρων ηλεκτροκινήτων επιφανειακών αεριστήρων (σχ. 3.4β). Υπολογίζεται ότι οι αεριστήρες αυτοί μεταφέρουν στο νερό 2 ως 3 kg οξυγόνου ανά καταναλισκόμενο kWh ηλεκτρικής ενέργειας.

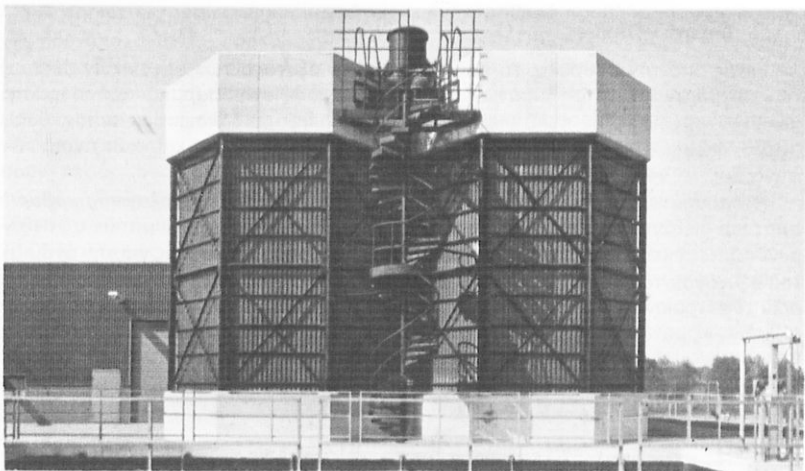


Σχ. 3.4β.

Περιστροφικός αεριστήρας σε δεξαμενή βιολογικού καθαρισμού λυμάτων.

Τα οικιακά λύματα περιέχουν κυρίως προσμίξεις οργανικής συστάσεως (ύπολείμματα τροφών, ούρα και περιττώματα, 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 γλοιώδες 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.

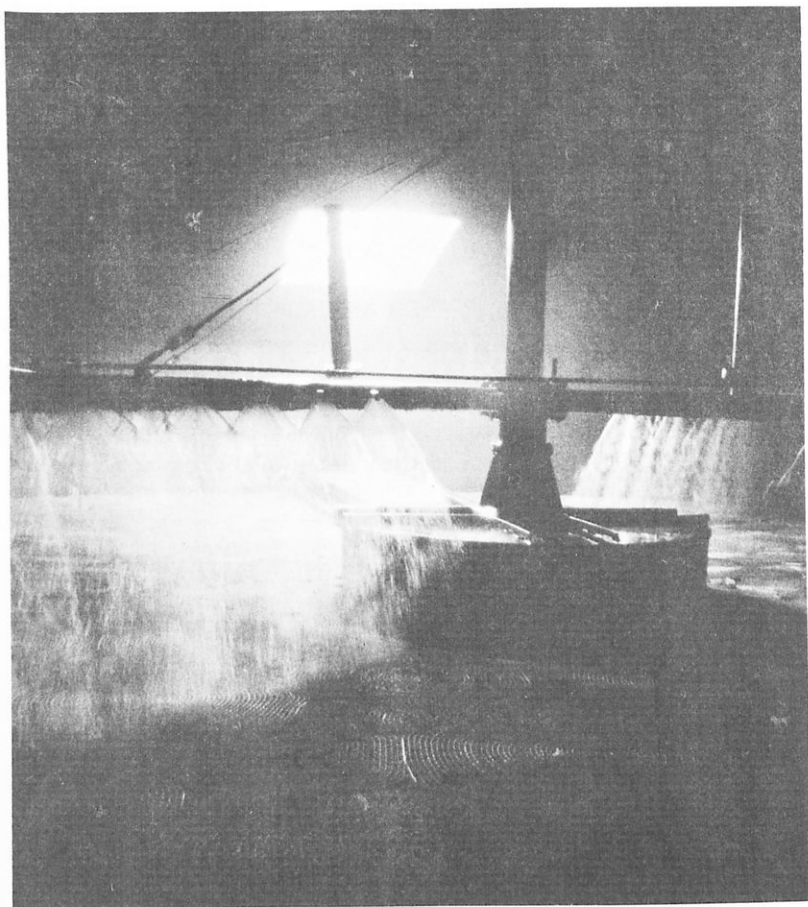
Δύο πύργοι συνολικής ικανότητας βιολογικού καθαρισμού $400 \text{ m}^3/\text{h}$ βιομηχανικών αποβλήτων. Τό πληρωτικό υλικό είναι κυματοειδή φύλλα από πλαστικό.

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 τό βαθμό ρυπαρότητάς τους.

“Αν τά απόβλητα ή τά λύματα περιέχουν μεγάλο αριθμό μικροβίων (π.χ. απόβλητα βυρσοδεφείων, λύματα νοσοκομείων κλπ) πρέπει νά έπακολουθήσει άποστείρωση μέ χλωρίωση. Έχει διαπιστωθεί ότι ή άποτελεσματικότητα τής χλωρίωσης εξαρτάται από τό pH των άπόνερων. Π.χ. γιά τήν άποστείρωση άλκαλικών άποβλήτων, μέ pH 10, άπαιτείται συνήθως ή έπίδραση 1 g Cl_2 ανά m^3 άποβλήτων επί 10 λεπτά, ένώ αν τά ίδια απόβλητα είχαν περίπου έξουδετερωθεί (pH 6 ως pH 8) έπαρκεί γιά τήν άποστείρωση ποσότητα $0,2 \text{ g Cl}_2$ ανά m^3 στό ίδιο χρονικό διάστημα.

3.5 Έρωτήσεις καί Άσκήσεις.

1. Ποιές είναι οι κυριότερες χρήσεις του νερού στη βιομηχανία καί στίς διάφορες άλλες δραστηριότητες;
2. Πώς επηρεάζεται ή ποιότητα του πόσιμου νερού από τόν άερισμό του;
3. Μέ ποιούς τρόπους γίνεται ή διαύγαση του πόσιμου νερού;
4. Ποιά είναι ή όλική σκληρότητα, σέ γαλλικούς βαθμούς, ένός ύδατος που περιέχει $25 \text{ mg Mg(HCO}_3)_2$ καί 5 mg CaSO_4 στό λίτρο; *
5. Σέ τί διαφέρει ή άποσκληρυνση από τήν άφαλάτωση του νερού;
6. Πώς γίνεται ή αναγέννηση τής ιονταναλλακτικής ρητίνης νατρίου;
7. Γράψτε τίς χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην άφαλάτωση του νερού, μέ χρησιμοποίηση ιονταναλλακτικών ρητινών.
8. Ποιές είναι οι κατεργασίες του πρωτογενούς καθαρισμού των βιομηχανικών άποβλήτων;
9. Ποιές χημικές διεργασίες εφαρμόζονται στην κατεργασία των άποβλήτων καί λυμάτων;
10. Σέ ποιούς αντιδραστήρες διεξάγεται ο βιολογικός καθαρισμός των άποβλήτων καί λυμάτων;



Σχ. 3.46.

Τό έσωτερικό ενός πύργου βιολογικού καθαρισμού αποβλήτων. Τά άκάθαρτα άπόβλητα καταιονίζονται σέ διάτρητα πλαστικά δάπεδα.

11. Ύποθέστε ότι γιά τό βιολογικό καθαρισμό μιås ποσότητας άποβλήτων άπαιτείται ή τροφοδοσία τους μέ 100 kg όξυγόνου. Ό καθαρισμός διεξάγεται σέ μία δεξαμενή έξοπλισμένη μέ δυό άεριστήρες ισχύος 20 kW. Σέ πόσο χρονικό διάστημα θά πραγματοποιηθεΐ ό καθαρισμός, άν κάθε kWh πού καταναλώνεται στους άεριστήρες, μεταφέρει στό νερό 2,5 kg όξυγόνου; *

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

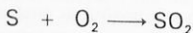
4.1 Παραγωγή Θειικού όξέος.

Τά κυριότερα ανόργανα χημικά προϊόντα είναι τά όξέα (θειικό, νιτρικό, ύδροχλωρικό), ή καυστική καί ή άνθρακική σόδα, ή άμμωνία καί τά γεωργικά λιπάσματα. Ειδικότερα, ή βιομηχανία παραγωγής τών ανοργάνων όξέων καί βάσεων όνομάζεται **βαριά χημική βιομηχανία**, λόγω τών μεγάλων ποσοτήτων στίς όποιες παράγονται τά προϊόντα αυτά. Έκτός από τά δομικά ύλικά (τσιμέντο, ασβέστης, γύψος, γυαλί), τά υπόλοιπα ανόργανα χημικά προϊόντα, όπως τά λειαντικά, τά λευκαντικά καί τά ανόργανα χρώματα, παράγονται σέ σχετικά πολύ μικρότερες ποσότητες.

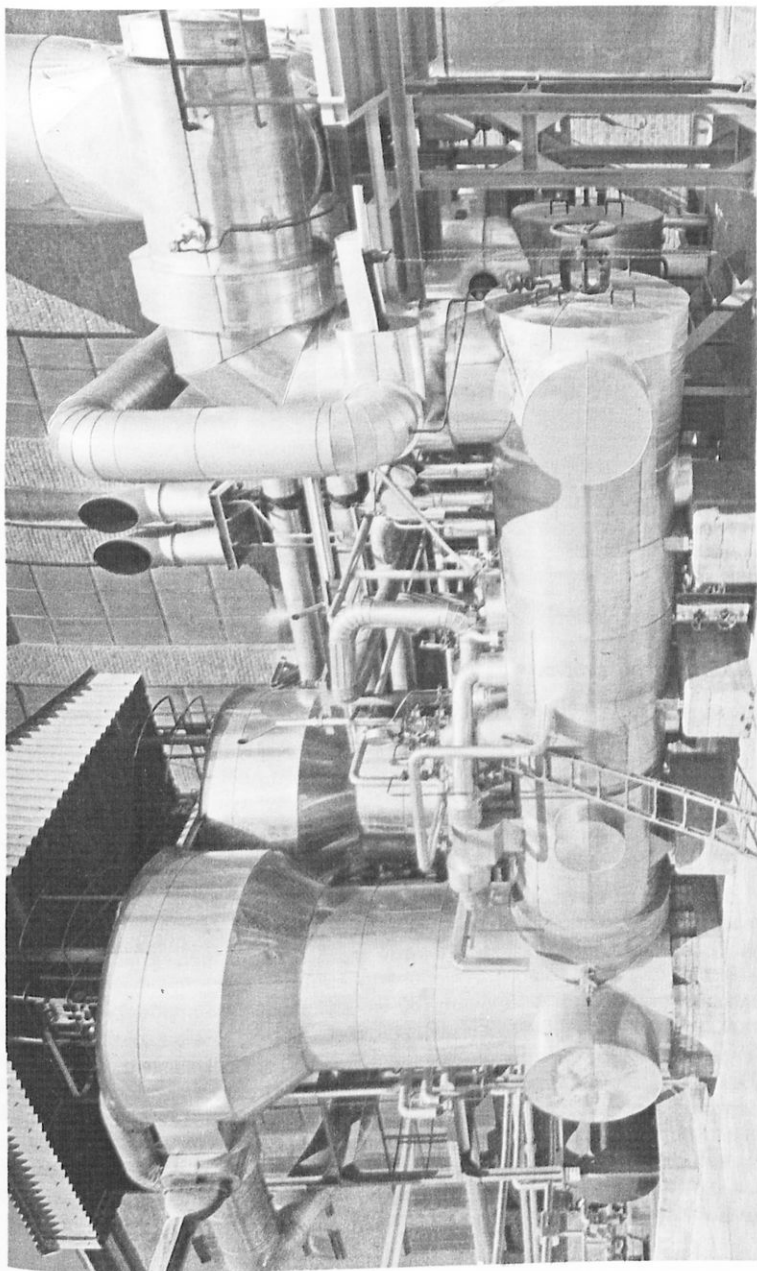
Τό θειικό όξύ είναι έμφανώς τό σημαντικότερο από όλα τά ανόργανα χημικά προϊόντα. Ή παγκόσμια έτήσια παραγωγή του είναι περίπου 80.000.000 τόννοι, ενώ ή παραγωγή τής άμμωνίας καί του καυστικού νατρίου, πού έρχονται δεύτερο καί τρίτο, δέν ξεπερνά τά 35.000.000 τόννους καί 25.000.000 τόννους αντίστοιχα. Τό μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου θειικού όξέος καταναλώνεται πάλι στά χημικά έργοστάσια, ως ένδιάμεσο προϊόν γιά τήν παραγωγή άλλων προϊόντων καί κυρίως λιπασμάτων, τεχνητών ύφανσίμων ύλών, συνθετικών άπορρυπαντικών καί ανοργάνων χρωμάτων, καθώς καί γιά τήν έπεξεργασία τών προϊόντων του πετρελαίου, γιά τόν καθαρισμό τής έπιφάνειας τών μετάλλων καί σέ διάφορες όξειδώσεις, άφυδατώσεις, διαλυτοποιήσεις, συνθέσεις κλπ. Στήν πραγματικότητα όλες οι χημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν μεγάλες ή μικρές ποσότητες θειικού όξέος.

4.1.1 Τό πρώτο στάδιο.

Τό πρώτο στάδιο γιά τήν παραγωγή του θειικού όξέος είναι ή καύση θείου ή ή φρύξη σιδηροπυρίτη μέ τό όξυγόνο του άέρα γιά τή λήψη διοξειδίου του θείου:

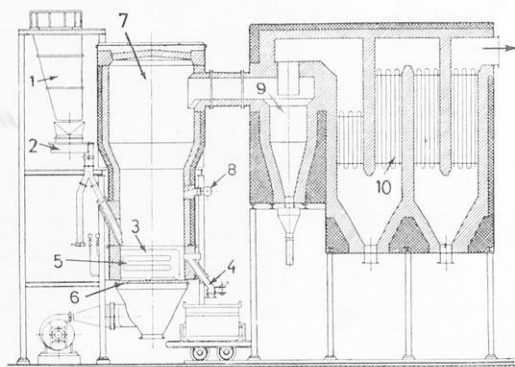


Ή πρώτη αντίδραση διεξάγεται εύκολα σέ κενούς κυλινδρικούς θαλάμους καύσεως μέ καυστήρες πού τροφοδοτούνται μέ τήγμα θείου καί άέρα (σχ. 4.1α). Δυσκολότερη είναι ή φρύξη του σιδηροπυρίτη καί διεξάγεται είτε σέ πολυόροφες καμίνους (σχ. 2.2ια) είτε σέ καμίνους ρευστοστερεής κλίνης (σχ. 4.1β).



Σχ. 4.1α.

Δύο παράλληλες μονάδες καύσεως θείου και παραγωγής 10 τόννων διοξειδίου του θείου την ώρα. Άριστερά γίνεται η τήξη και ο καθαρισμός του τήγματος του θείου με διήθηση σε φίλτρα. Στη συνέχεια διεξάγεται η καύση του με έκτοξευση στους οριζόντιους θαλάμους καύσεως.



Σχ. 4.1β.

Τομή σέ εγκατάσταση φρύξεως σιδηροπυρίτη.

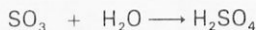
1) Σιλό τροφοδοσίας του σιδηροπυρίτη. 2) Περιστροφικός τροφοδότης. 3) Ζώνη της ρευστοστερεής κλίνης. 4) Έξαγωγή των αποφυγμάτων και απομάκρυνσή τους με βαγονέτο. 5) Σωλήνες κυκλοφορίας νερού για την ψύξη της κλίνης. 6) Σχάρα εισαγωγής του αέρα της φρύξεως. 7) Ζώνη διαχωρισμού των αερίων από τα αιωρούμενα στερεά. 8) Εισαγωγή αέρα για τη συμπληρωματική καύση του άκαυστου σκόνης σιδηροπυρίτη ή θείου. 9) Κυκλώνας συγκράτησεως του κονιορτού. 10) Άτμολέβητας για την ψύξη των παραγομένων αερίων και την έκμεταλλευση της θερμότητάς τους.

4.1.2 Τό δεύτερο στάδιο.

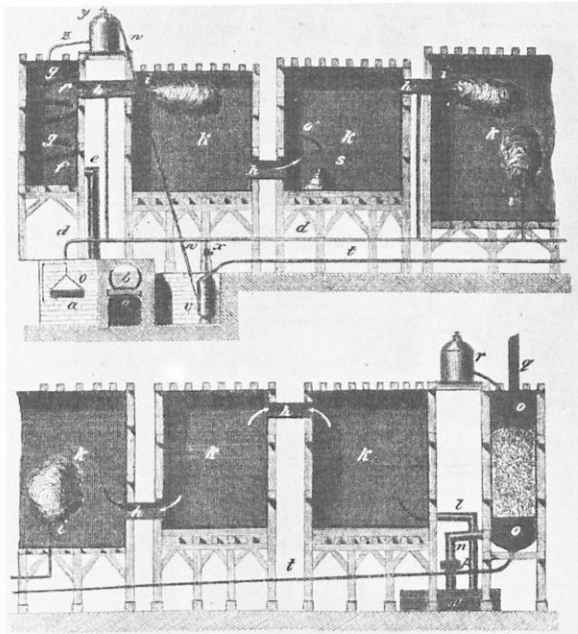
Στή συνέχεια τό διοξειδίο του θείου όξειδώνεται παραπέρα γιά τή μετατροπή του σέ τριοξειδίο του θείου,



πού ένώνεται μέ νερό καί δίνει θειικό όξύ:



Η διεργασία αυτή γινόταν παλαιότερα σέ μεγάλους κυβικούς θαλάμους μέ έσωτερική επένδυση από φύλλα μολύβδου καί μέ καταλύτη όξειδία του άζώτου (σχ. 4.1γ). Τό σχηματιζόμενο θειικό όξύ ήταν σχετικά άραιό, περιεκτικότητας μέχρι 80% H_2SO_4 καί τό υπόλοιπο ήταν νερό. Σήμερα ή μέθοδος αυτή έχει σχεδόν εγκαταλειφθεί έντελώς καί ή όξείδωση του διοξειδίου του θείου προς τριοξειδίο διεξάγεται μέ τήν έπαφή του αερίου μίγματος διοξειδίου του θείου καί όξυγόνου μέ ένα στερεό καταλύτη (πεντοξειδίο του βαναδίου, V_2O_5). Στή συνέχεια τό τριοξειδίο του θείου ένώνεται μέ νερό καί δίνει θειικό όξύ όποιασδήποτε έπιθυμητής περιεκτικότητας, π.χ. πυκνό όξύ μέ 98% H_2SO_4 , μονοϋδρίτη (άπόλυτο θειικό όξύ) μέ 100% H_2SO_4 , όλεουμ μέ π.χ. 20% SO_3 διαλυμένο στό άπόλυτο θειικό όξύ κλπ. (σχ. 4.1δ). Τό λεπτομερές κατασκευαστικό διάγραμμα τής παραγωγής θειικού όξέος μέ τή μέθοδο τής έπαφής, δείχνεται στό σχήμα 4.1ε, πού τό συναντήσαμε ήδη στό κεφάλαιο 1 (σχ. 1.1δ).



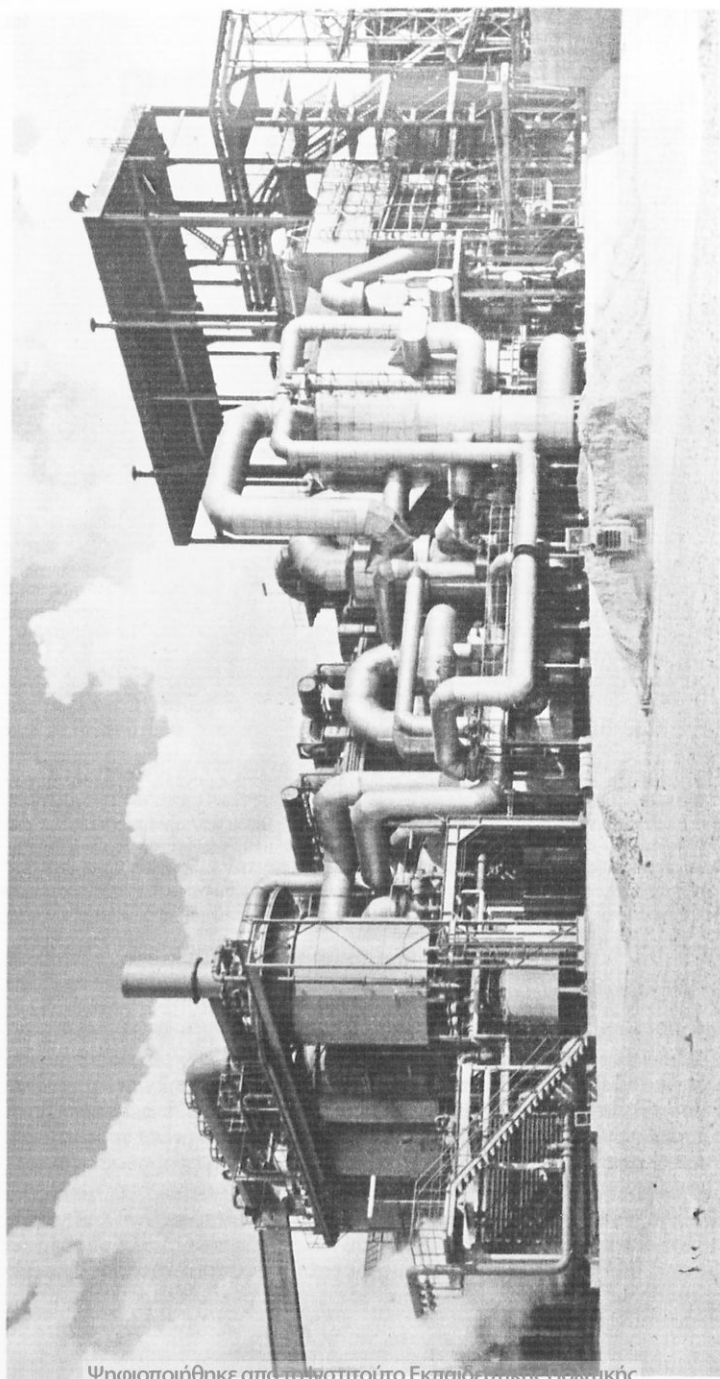
Σχ. 4.1γ.

Ἡ μορφή τῶν παλαιότερων χημικῶν βιομηχανιῶν φαίνεται στό παραπάνω σχέδιο τῆς μεθόδου τῶν μολυβδίνων θαλάμων ἀπό ἕνα γερμανικό βιβλίο χημικῆς τεχνολογίας τοῦ 1852. Στόν πρῶτο στενό-μακρο θάλαμο ἀριστερά γίνεται ἡ συγκέντρωση τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου ἀπό τήν ἐστία καύσεως τοῦ θείου πού βρίσκεται κάτω ἀπό αὐτόν καί ἡ ἀνάμιξη του μέ ἀέρα καί μέ τά ὀξείδια τοῦ ἀζώτου. Στή συνέχεια τό ἀέριο μίγμα διασχίζει πέντε διαδοχικούς θαλάμους μέ μολύβδινη ἐπένδυση (ὁ τρίτος θάλαμος εἶναι τριπλάσιου ὄγκου ἀπό τούς ὑπόλοιπους καί εἰκονίζεται χωρισμένος σέ δύο τμήματα, γιά σχεδιαστικούς λόγους) καί τό σχηματιζόμενο τριοξείδιο τοῦ θείου ἐνώνεται μέ νερό καί μετατρέπεται σέ θειικό ὄξύ.

4.1.3 Ἐνα λεπτομερές διάγραμμα.

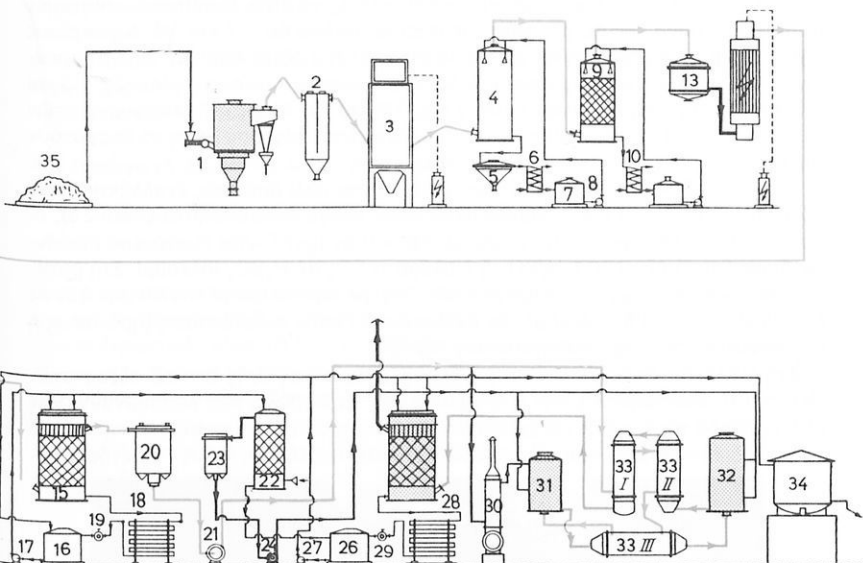
Παρακολουθώντας τήν πορεία τῶν ὑλικῶν στό κατασκευαστικό διάγραμμα τοῦ σχήματος 4.1ε, παρατηροῦμε ὅτι μεταξύ τῆς καμίνου φρύξεως τοῦ σιδηροपुरίτη (ἢ τῆς καύσεως τοῦ θείου) πρὸς διοξείδιο τοῦ θείου (ἀρ. 1) καί τῶν μετατροπῶν τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου σέ τριοξείδιο τοῦ θείου (ἀρ. 31 καί 32), παρεμβάλλεται ἕνα μεγάλο πλῆθος βιομηχανικῶν συσκευῶν. Προορισμός τους εἶναι κυρίως ὁ καθαρισμός τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου ἀπό τίς προσμίξεις πού θά μπορούσαν νά βλάψουν τόν καταλύτη τῶν μετατροπῶν. Ὑπάρχουν ἐπίσης οἱ ἀπαραίτητες συσκευές γιά τή ψύξη ἢ τή θέρμανση τῶν ἀερίων ἢ ὑγρῶν, ὥστε νά ἀποκτήσουν τήν κατάλληλη θερμοκρασία γιά τή διεξαγωγή τῶν διαφόρων διεργασιῶν.

Ἔτσι, ὕστερα ἀπό τόν κυκλῶνα τῆς καμίνου εἶναι τοποθετημένος ἕνας ἀτμολέ-



Σχ. 4.16.

Εγκατάσταση έτησης παραγωγής 165.000 τόννων θειικού οξέος με τη μέθοδο της έπαφης. Δεξιά είναι το τμήμα μετατροπής του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο και άριστερα είναι οι πύργοι απορροφήσεως του τριοξειδίου του θείου και ο σχηματισμός θειικού οξέος διαφόρων περιεκτικότητων.



Σχ. 4.1ε.

Τό λεπτομερές κατασκευαστικό διάγραμμα ενός έργου σταθίου παραγωγής θειικού όξέος από σιδηροπυρίτη με τή μέθοδο τής έπαφής. Χημικές διεργασίες διεξάγονται μόνο στίς βιομηχανικές συσκευές πού σημειώνονται μέ κόκκινο χρώμα. Ή μπλέ γραμμή δείχνει τήν κύρια διαδρομή του SO_2 καί ή κόκκινη του SO_3 .

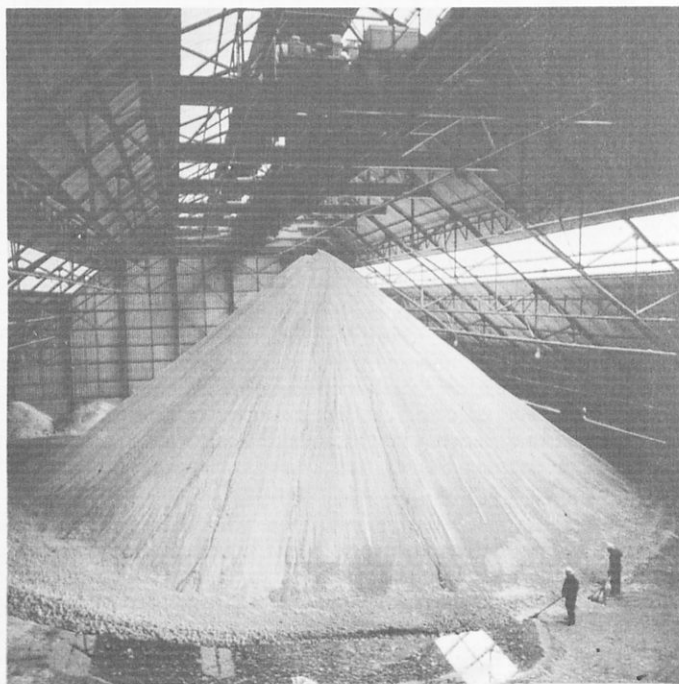
βητας γιά τήν ανάκτηση τής θερμότητας τών καυσαερίων (άρ. 2), μία κονιοπαγίδα, δηλαδή ένας θάλαμος κατακρατήσεως του κονιορτού (άρ. 3), καί δύο διαδοχικοί πύργοι ψύξεως καί καθαρισμού μέ καταιονισμό άραιου H_2SO_4 (άρ. 4 καί 9). Οί κόκκοι τών στερεών πού συγκρατούνται στον πύργο άρ. 4 κατακάθονται καί αποχωρίζονται άπό τό όξύ στό δοχείο άρ. 5. Στή συνέχεια τό όξύ άπό τούς πύργους άρ. 4 καί 9 ψύχεται στους ψυκτήρες άρ. 6 καί 10, συγκεντρώνεται στό δοχεία άρ. 7 καί 11 καί έπιστρέφει στους πύργους μέ τή βοήθεια τών άντλιών άρ. 8 καί 12. Τά άέρια, πού εΐναι τώρα σχεδόν καθαρά, διέρχονται άπό τό άεριοφυλάκιο άρ. 13 καί καθαρίζονται πλήρως στό ήλεκτρόφιλτρο άρ. 14.

Ή ακολουθεί ξήρανση τών άερίων μέ πλύση μέ πυκνό θειικό όξύ σέ πύργο καταιονισμού (άρ. 15) καί στή συνέχεια, στό διαχωριστή άρ. 20, γίνεται κατακράτηση τών σταγόνων του όξέος πού ένδεχομένως παρασύρονται μέ τά άέρια. Τά καθαρά, ψυχρά καί ξηρά άέρια διοχετεύονται μέ τό φυσητήρα άρ. 21 στους έναλλάκτες θερμότητας άρ. 33 I, 33 II καί 33 III, καί ύστερα, έχοντας άποκτήσει τήν εύνοϊκή θερμοκρασία τών 450°C περίπου, έρχονται στον πρώτο μετατροπέα (άρ. 31), όπου τό 80% του SO_2 όξειδώνεται καί μετατρέπεται σέ SO_3 . Στή συνέχεια τά άέρια, πού ή θερμοκρασία τους αύξήθηκε άπό τήν έξώθερμη αντίδραση τής όξειδώσεως, ψύχονται στον έναλλάκτη άρ. 33 III καί διέρχονται άπό τό δεύτερο μετα-

τροπέα (άρ. 32), όπου η μετατροπή φθάνει τελικά στο 98%. Βοηθητικές συσκευές σ' αυτό τό τμήμα της εγκαταστάσεως είναι οι άντλίες άρ. 17 και 19, ο ψυκτήρας (άρ. 18) και τό δοχείο συγκεντρώσεως (άρ. 16) του όξeos από τόν πύργο ξηράνσεως, μιά μονάδα προετοιμασίας του όξeos ξηράνσεως τών αερίων (άρ. 22, 23 και 24) και ένας προθερμαντήρας αερίων (άρ. 30) γιά τήν έναρξη τής λειτουργίας τών μετατροπέων, όταν οι έναλλάκτες (άρ. 33) δέν είναι ακόμη σέ θέση νά θερμάνουν τά άέρια.

Τά άέρια μέ τό τριοξείδιο του θείου διέρχονται πάλι από τούς έναλλάκτες θερμότητας 33 II και 33 I και διαβιβάζονται στον πύργο άπορροφήσεως (άρ. 25), όπου καταιονίζεται σχετικά πυκνό θειικό όξύ και σχηματίζονται πυκνότερα προϊόντα, όπως θειικό όξύ 100% H_2SO_4 ή διαλύματα SO_3 σέ H_2SO_4 (δλεουμ). Στή συνέχεια τά προϊόντα ψύχονται σέ ψυγείο (άρ. 28), μεταφέρονται μέ άντλία (άρ. 29) σέ δοχεία (άρ. 26) και από εκεί μέ τήν άντλία άρ. 27 στήν εγκατάσταση ξηράνσεως ή σέ δεξαμενές τελικής άποθηκεύσεως (άρ. 34).

Στήν Ελλάδα υπάρχουν τέσσερις βιομηχανίες παραγωγής θειικού όξeos, στόν Πειραιά, τή Θεσσαλονίκη, τήν Πτολεμαΐδα και τήν Καβάλα, πού λειτουργούν όλες μέ τή μέθοδο τής έπαφής και χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη είτε σιδηροπυρίτη από τή Χαλκιδική είτε θείο πού εισάγεται από τό έξωτερικό (σχ. 4.1στ). 'Η έτήσια πα-



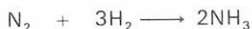
Σχ. 4.1στ.

Μεγάλος σωρός θείου στήν αποθήκη πρώτων ύλων ενός εργοστασίου παραγωγής θειικού όξeos στή Βόρεια Ελλάδα.

ραγωγής των βιομηχανιών αυτών είναι 800.000 τόνοι περίπου (τό 1% της παγκόσμιας παραγωγής) και καλύπτει πλήρως τις ανάγκες της χώρας. Για σύγκριση σημειώνεται ότι οι Η.Π.Α. καλύπτουν τό 35% της παγκόσμιας παραγωγής θειικού όξέος, ή Σοβιετική Ένωση τό 13%, ή Ίαπωνία τό 10%, ή Δυτική Γερμανία τό 7%, ή Μ. Βρετανία τό 6%, ή Ίταλία και ή Γαλλία από 5% κλπ.

4.2 Παραγωγή άμμωνίας και νιτρικού όξέος.

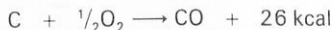
Η σύνθεση της άμμωνίας από τό άζωτο του άέρα και τό ύδρογόνο,



είναι ο κυριότερος βιομηχανικός τρόπος γιά τή δέσμευση του άτμοσφαιρικού άζωτου και τήν παραγωγή όλων των άζωτούχων χημικών προϊόντων, όπως τό νιτρικό όξύ, οι έκρηκτικές ύλες, τά άζωτούχα λιπάσματα, τεχνητές ύφάνσιμες ύλες κλπ. Τό άζωτο πού χρησιμοποιείται στη σύνθεση της άμμωνίας προέρχεται πάντοτε από τόν άτμοσφαιρικό άέρα, άφου άποχωρισθεί από τό όξυγόνο μέ ψύξη και ύγροποίηση ή μέ καύση του. Τό ύδρογόνο παρασκευάζεται κατά διάφορους τρόπους, ανάλογα μέ τις διαθέσιμες πρώτες ύλες (γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό άέριο) και τό κόστος της ηλεκτρικής ένέργειας.

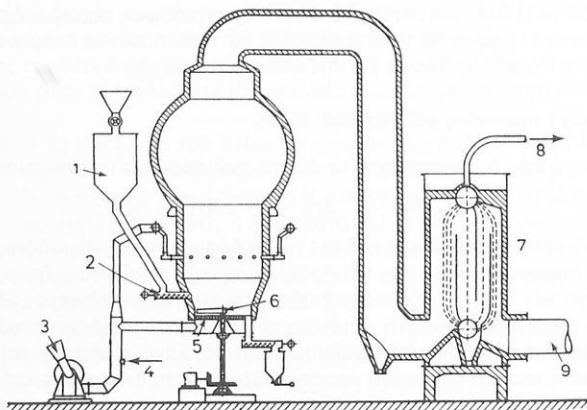
4.2.1 Οι μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής του ύδρογόνου.

Από τούς *γαιάνθρακες* (άνθρακίτη, λιγνίτη ή κώκ) τό ύδρογόνο παράγεται σέ μίγμα μέ τό μονοξείδιο του άνθρακα (ύδραέριο) μέ επίδραση-διαδοχικά όξυγόνου του άέρα και άτμου σέ θερμοκρασία 1000°C σέ μεγάλες καμίνους:



Η πρώτη αντίδραση είναι έξώθερμη και άνυψώνει τή θερμοκρασία των γαιανθράκων στους 1000°C. Η παραγωγή όμως ύδραερίου μέ τή δεύτερη αντίδραση είναι ένδόθερμη, καταναλώνει δηλαδή θερμότητα από τό περιβάλλον, μέ αποτέλεσμα νά ψύχονται οι γαιάνθρακες και νά πέφτει γρήγορα ή θερμοκρασία τους κάτω από τό άπαραίτητο όριο γιά τή διεξαγωγή της (800°C περίπου). Η ύπερβολική πτώση της θερμοκρασίας άποφεύγεται μέ τήν έγκαιρη διακοπή της τροφοδοσίας της καμίνου μέ άτμο και τή διοχέτευση πάλι άέρα, γιά λίγα λεπτά, μέχρι ή θερμοκρασία των λιθανθράκων νά άνεβεί και πάλι στους 1000°C, μέ τήν έξώθερμη αντίδραση. Στη συνέχεια διοχετεύεται πάλι άτμός, γιά λίγα λεπτά, ύστερα πάλι άέρας κλπ.

Έκτός από τή διαδοχική διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων, εφαρμόζεται επίσης ή συνεχής μέθοδος μέ διοχέτευση μίγματος άέρα, καθαρού όξυγόνου και ύδρατμου σέ διάπυρους γαιάνθρακες θερμοκρασίας 900°C περίπου. Η διεργασία διεξάγεται σέ ειδικές καμίνους ρευστοστερεής κλίνης πού ονομάζονται *άεριογόνα*. Στο σχήμα 4.2α εικονίζεται τό άεριογόνο πού είναι κατάλληλο γιά τήν έξαερίωση γαιανθράκων χαμηλής ποιότητας, όπως οι λιγνίτες. Τό άεριογόνο αυτό ονομάζεται



Σχ. 4.2α.

Έγκατάσταση συνεχούς παραγωγής υδραερίου από λιγνίτη.

- 1) Σιλό τροφοδοσίας στεγνού λιγνίτη. 2) Τροφοδότης με μεταφορικό κοχλία. 3) Φυσητήρας αέρα καί καθαρού όξυγόνου. 4) Είσαγωγή ατμού. 5) Σχάρα. 6) Περιστροφόμενος βραχίονας για την απομάκρυνση της τέφρας του λιγνίτη. 7) Άτμολέβητας. 8) Έξαγωγή ατμού που διαβιβάζεται στο σημείο 4. 9) Έξαγωγή υδραερίου.

Βίγκλερ από τόν έφευρέτη Winkler. Στο αεριογόνο διεξάγονται **ταυτόχρονα** οι δύο παραπάνω αντιδράσεις καί τό υδραέριο πού παράγεται περιέχει υδρογόνο καί μονοξειδίο του άνθρακα σέ αναλογία περίπου 2:3. Στή συνέχεια, τό μονοξειδίο του άνθρακα μετατρέπεται σέ αντίστοιχη ποσότητα υδρογόνου, αντιδρώντας μέ ύδρατμό σέ θερμοκρασία 400°C περίπου, μέ καταλύτη όξειδία του σιδήρου καί του χρωμίου:



Η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, ώστε νά παραμείνει καθαρό υδρογόνο, είναι εύκολη μέ διάλυσή του σέ ψυχρό νερό υπό πίεση (σχ. 4.2β).

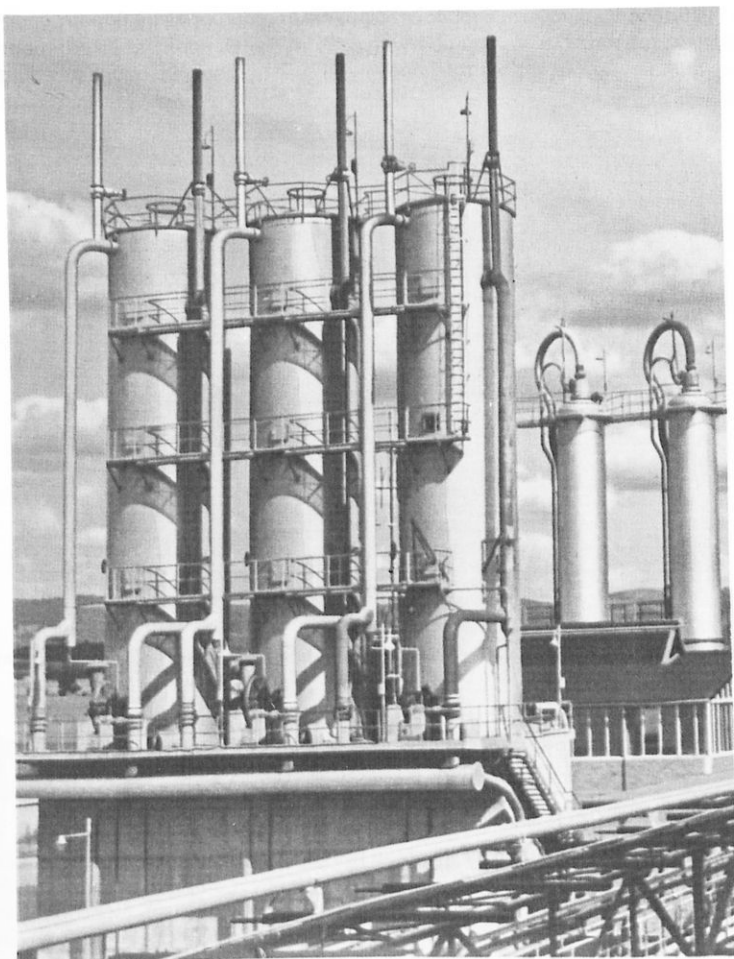
Τό **φυσικό αέριο** πού έξάγεται από τό έσωτερικό της γής (γαιαέριο), περιέχει κυρίως μεθάνιο καί είναι μία πολύ σημαντική πρώτη ύλη γιά τή χημική βιομηχανία. Στίς χώρες πού διαθέτουν πηγές φυσικού αερίου, οι οικονομικότεροι τρόποι παραγωγής υδρογόνου είναι ή μερική καύση του μέ καταλύτη νικέλιο,



ή ή αντίδραση μέ ύδρατμό σέ θερμοκρασία 800 ως 1100°C μέ καταλύτη πάλι νικέλιο:



Καί στίς δύο περιπτώσεις σχηματίζεται υδραέριο πλούσιο σέ υδρογόνο. Στή συ-



Σχ. 4.2β.

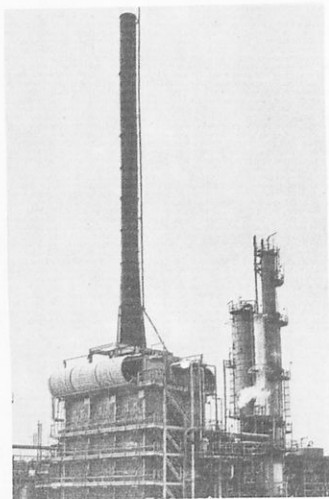
Έγκατάσταση ωριαίας μετατροπής $30.000 \text{ m}^3 \text{ CO}$ (υπό κανονικές συνθήκες) σέ H_2 καί CO_2 . Πίσω δεξιά είναι δύο καταλυτικοί αντιδραστήρες γιά τή μετατροπή καί έμπρός άριστερά τρεῖς πύργοι άπορροφήσεως τοῦ CO_2 σέ νερό υπό πίεση 30 at.

νέχεια, τό περιεχόμενο μονοξείδιο τοῦ άνθρακα μετατρέπεται σέ νέα ποσότητα ύδρογόνου καί σέ διοξείδιο τοῦ άνθρακα, όπως στήν περίπτωση τοῦ ύδραερίου από γαιάνθρακες πού είδαμε παραπάνω.

Τό ύδρογόνο παράγεται επίσης, μέ διάφορους τρόπους, από τοῦς **ύδρογονάνθρακες τοῦ πετρελαίου**. Π.χ. μέ θέρμανση τοῦ προπανίου στοῦς $700\text{-}800^\circ\text{C}$ (πυρόλυση) σχηματίζεται προπυλένιο καί έλευθερώνεται ύδρογόνο:



Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται κυρίως στοὺς μεγαλύτερου μοριακοῦ βάρους ὑδρογονάνθρακες τοῦ πετρελαίου, πού μέ τήν πυρόλυση δίνουν προϊόντα μικρότερου μοριακοῦ βάρους, κατάλληλα γιά τήν παραγωγή βενζίνης, ὅπως θά δοῦμε σέ ἐπόμενο κεφάλαιο (σχ. 4.2γ).



Σχ. 4.2γ.

Μονάδα πυρόλυσεως τῶν ἐλαφρῶν ἀερίων προϊόντων τοῦ πετρελαίου γιά τήν παραγωγή ὑδρογόνου σέ μιά βιομηχανία ἀμμωνίας τῆς Βόρειας Ἑλλάδας.

Τέλος, στίς χώρες πού διαθέτουν φθηνή ἠλεκτρική ἐνέργεια, τό ὑδρογόνο παράγεται ἐπίσης μέ **ἠλεκτρόλυση τοῦ νεροῦ**, σέ συσκευές ὅπως τοῦ σχήματος 2.3α.

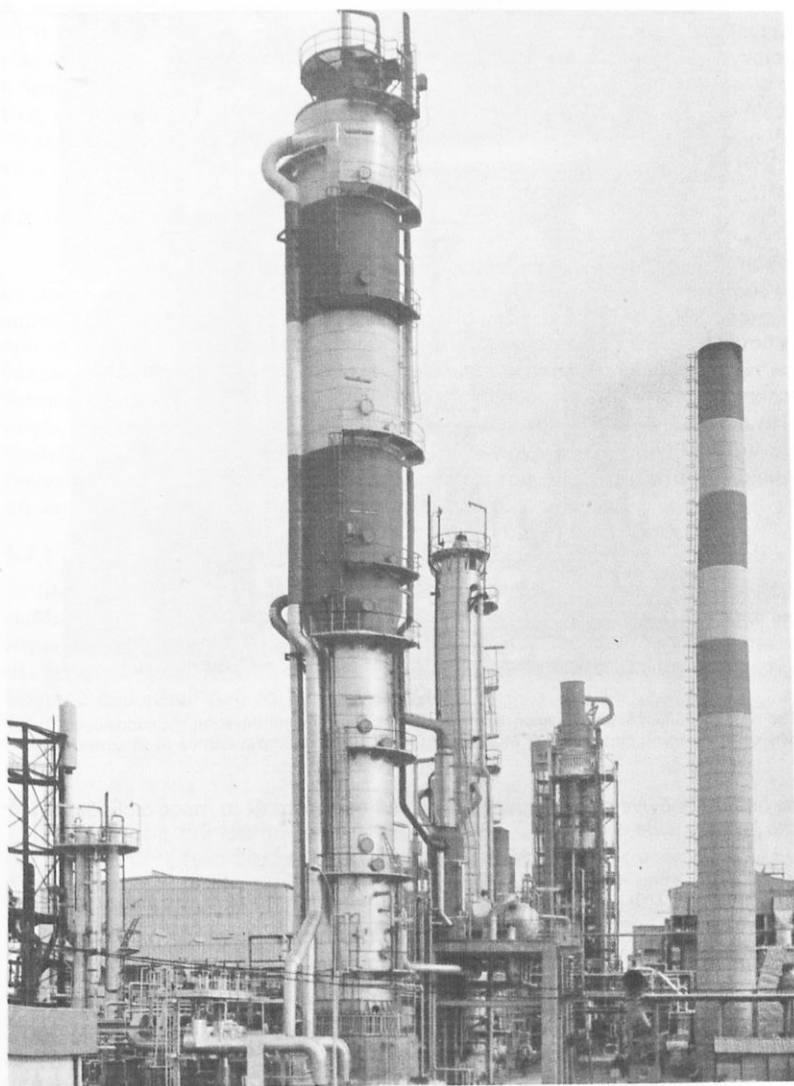
4.2.2 Ἡ σύνθεση τῆς ἀμμωνίας.

Ἡ διεξαγωγή τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἀπό ἄζωτο καί ὑδρογόνο ἤδη ἔχει περιγραφεῖ στό κεφάλαιο 1.4, σάν παράδειγμα ἐκλογῆς τῶν καταλλήλων συνθηκῶν γιά τήν πραγματοποίηση ὑψηλῶν ἀποδόσεων στίς χημικές διεργασίες. Στή φωτογραφία τοῦ σχήματος 4.2δ φαίνεται ἕνας μεγάλος ἀντιδραστήρας σχήματος πύργου πού παράγει 1000 τόννους ἀμμωνία τήν ἡμέρα. Τό ἐσωτερικό τοῦ ἀντιδραστήρα φαίνεται ἀπλοποιημένο στό σχῆμα 1.4δ.

Στήν Ἑλλάδα, ἀμμωνία παράγεται συνθετικά σέ 3 βιομηχανίες, στήν Πτολεμαΐδα, στή Θεσσαλονίκη καί στήν Καβάλα (σχ. 4.2ε). Στήν πρώτη τό ὑδρογόνο προέρχεται ἀπό ἐξαερίωση τοῦ λιγνίτη τῆς περιοχῆς σέ ἀεριογόνα. Στίς δύο ἄλλες, πρώτη ὕλη γιά τό ὑδρογόνο εἶναι οἱ ὑδρογονάνθρακες τοῦ πετρελαίου.

4.2.3 Ἡ μετατροπή σέ νιτρικό ὀξύ.

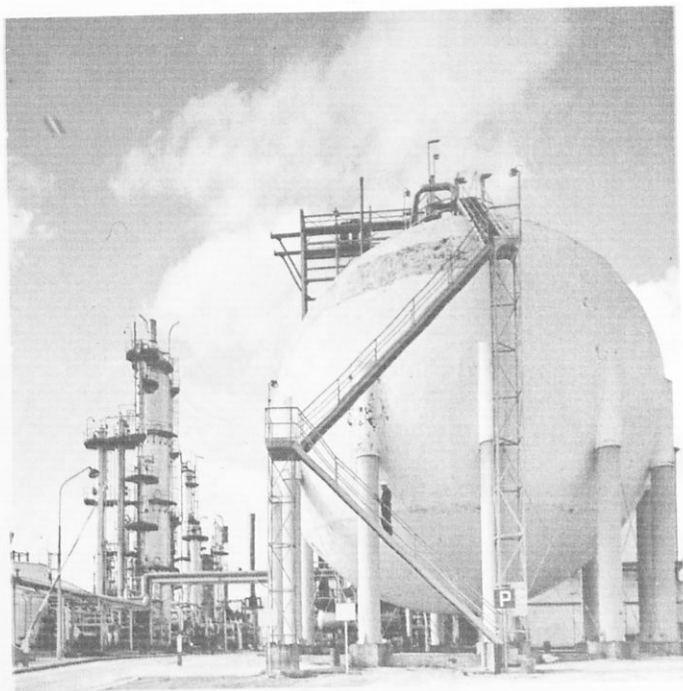
Ἐνα μεγάλο μέρος τῆς παραγόμενης ἀμμωνίας χρησιμοποιεῖται γιά τήν παραγωγή νιτρικοῦ ὀξέος. Ἀρχικά ἡ ἀμμωνία ὀξειδώνεται σέ σωληνωτό ἀντιδραστήρα



Σχ. 4.26.

Σωληνωτός αντιδραστήρας σε μορφή πύργου για τη σύνθεση της άμμωνίας, πρὸς μονοξείδιο τοῦ ἀζώτου,

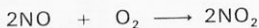




Σχ. 4.2ε.

Σφαιρική χαλύβδινη δεξαμενή χωρητικότητας 2000 m³ για τήν αποθήκευση της παραγωγής 10 ήμερων σε εργοστάσιο άμμωνίας της Μακεδονίας. Η άμμωνία αποθηκεύεται σε υγρή κατάσταση, υπό ψύξη στους -34°C.

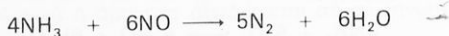
τό οποίο οξειδώνεται στη συνέχεια, με νέα ποσότητα αέρα, προς διοξείδιο του άζωτου,



πού απορροφάται τελικά σε νερό και μετατρέπεται κατά τα $\frac{2}{3}$ σε νιτρικό όξύ, ενώ το υπόλοιπο $\frac{1}{3}$ ανάγεται πάλι σε μονοξείδιο του άζωτου 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 αύξάνει 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 άμμωνία μπορεί να αντιδράσει με το μονοξείδιο του άζωτου που σχηματίστηκε και να ξαναδώσει άζωτο,



μέ αποτέλεσμα τή μεγάλη πτώση τής αποδόσεως τής διεργασίας.

Ἡ δεύτερη ὀξειδωση (τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου πρὸς διοξείδιο) διεξάγεται εὐκόλα, χωρὶς καταλύτη, σέ θερμοκρασία 150°C. Τό τρίτο στάδιο τής διεργασίας, ἡ ἀπορρόφηση τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀζώτου στό νερό καί ὁ σχηματισμός νιτρικοῦ ὀξέος, διεξάγεται ὑπὸ ψύξη σέ θερμοκρασία 20°C ἢ καί χαμηλότερη καί ὑπὸ πίεση 10 at, ὥστε νά διευκολύνεται ἡ διάλυση τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀζώτου. Μέ τόν τρόπο αὐτό σχηματίζεται ὕδατικό διάλυμα νιτρικοῦ ὀξέος περιεκτικότητας 57-60% HNO₃.

4.3 Τά χημικά λιπάσματα.

Γιά νά ἀναπτυχθοῦν τά φυτά καί νά καρποφορήσουν ἔχουν ἀνάγκη ἀπό διάφορα θρεπτικά συστατικά, πού τά ἀπορροφοῦν ἀπό τό ἔδαφος μέ τίς ρίζες τους σέ μορφή ὕδατικοῦ διαλύματος. Ἡ συνεχής καλλιέργεια τῶν ἀγρῶν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τή βαθμιαία μείωση καί ἐνδεχομένως τήν ἐξάντληση τῶν ἀποθεμάτων τοῦ ἔδαφους σέ θρεπτικά συστατικά, ὅπως οἱ διαλυτές ἀζωτοῦχες, φωσφοροῦχες καί καλιοῦχες ἐνώσεις, μέ συνέπεια τήν πτώση τής αποδόσεως τής γεωργικῆς παραγωγῆς. Ἡ ἀναπλήρωση τῶν θρεπτικῶν συστατικῶν τοῦ ἔδαφους, ὥστε νά βελτιωθεῖ ἡ γονιμότητά του, γίνεται μέ τή **λίπανση** τῶν ἀγρῶν, τήν προσθήκη δηλαδή ἐνώσεων κυρίως τοῦ ἀζώτου, τοῦ φωσφόρου καί τοῦ καλίου, σέ κατάλληλη μορφή καί ποσότητες γιά νά τά παραλάβουν τά φυτά.

4.3.1 Ἀζωτοῦχα λιπάσματα.

“Ὅλα τά **ἀζωτοῦχα λιπάσματα** παρασκευάζονται, ἄμεσα ἢ ἔμμεσα, ἀπό τήν ἀμμωνία. Τά κυριότερα ἀπό αὐτά εἶναι τό θειικό ἀμμώνιο, τό νιτρικό ἀμμώνιο καί μία ὀργανική ἀζωτοῦχος ἔνωση, ἡ οὐρία. Ἡ παραγωγή τῶν δύο πρώτων γίνεται σχετικὰ εὐκόλα μέ ἐξουδετέρωση ἀέριας ἀμμωνίας ἢ ὕδατικοῦ τῆς διαλύματος (ὑδροξειδίου τοῦ ἀμμωνίου) ἀπό τά ἀντίστοιχα ὀξέα:



Π.χ. ἡ εὐκολία τοῦ τρόπου παραγωγῆς τοῦ θειικοῦ ἀμμωνίου εἶναι φανερή ἀπό τήν ἀπλότητα τῆς ἐγκαταστάσεως τοῦ σχήματος 4.3α. Ἄν ὅμως ὑπάρχει στήν περιοχή διαθέσιμος γύψος (CaSO₄ · 2H₂O) σέ χαμηλή τιμή, εἶναι οἰκονομικά πλεονεκτικότερη ἡ παραγωγή τοῦ θειικοῦ ἀμμωνίου μέ μία ἄλλη μέθοδο σέ δύο στάδια, πού δέν καταναλώνει θειικό ὀξύ.

Ἀρχικά ἀντιδρᾷ ἡ ἀμμωνία μέ διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα καί νερό καί σχηματίζει ἀνθρακικό ἀμμώνιο,

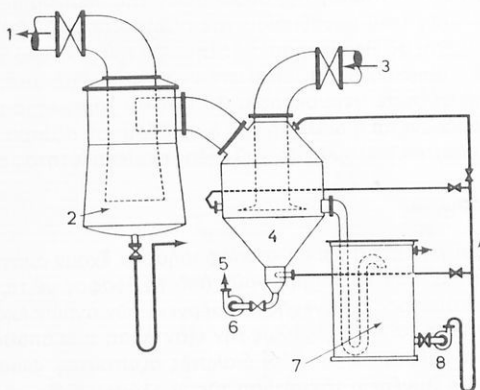


τό ὁποῖο, στή συνέχεια, μεταφέρεται σέ δοχεῖο ἀντιδράσεως μέ ἀναδευτήρα, ἀναμιγνύεται μέ αἰώρημα γύψου καί σχηματίζει διάλυμα θειικοῦ ἀμμωνίου,



ἐνῶ τό ἀνθρακικό ἀσβέστιο μένει ἀδιάλυτο καί ἀποχωρίζεται σέ περιστροφικά φίλτρα.

Ἀπό ἀμμωνία καί διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα παράγεται ἐπίσης τό ὀργανικό ἀζωτοῦ-

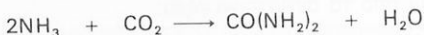


Σχ. 4.3α.

Κατασκευαστικό διάγραμμα μίας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής θειικού άμμωνίου.

1) Έξοδος των αερίων προς ανακύκλωση. 2) Δοχείο συγκράτησεως των παρασυρομένων σταγόνων του θειικού όξeos. 3) Εισαγωγή της αέριας άμμωνίας. 4) Δοχείο αντίδρασεως. 5) Έξαγωγή του θειικού όξeos. 6) Αντλία εξαγωγής του προϊόντος. 7) Δεξαμενή για τη συγκέντρωση του υγρού που υπερχειλίζει από τό δοχείο αντίδρασεως. 8) Αντλία επιστροφής του υγρού στο δοχείο αντίδρασεως. Όλες οι συσκευές του διαγράμματος είναι κατασκευασμένες από κράμα Monel (68% Ni, 27% Cu, 3% Fe, 2% Mn) που άντέχει στην επίδραση του θειικού όξeos.

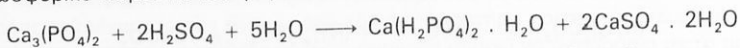
χο λίπασμα πού αναφέραμε, ή ούρία:



Η αντίδραση διεξάγεται σε αυτόκλειστα, σε θερμοκρασία 200°C καί πίεση 400 at, με απόδοση 40%. Η ούρία είναι τό πλουσιότερο στερεό άζωτοϋχο λίπασμα, γιατί περιέχει 46% άζωτο, ένω τό νιτρικό άμμώνιο περιέχει 35% καί τό θειικό άμμώνιο μόλις 21%.

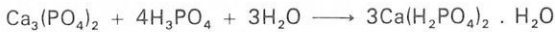
4.3.2 Φωσφορικά καί καλιούχα λιπάσματα.

Γιά τόν έμπλουτισμό του εδάφους μέ φωσφορούχες ένώσεις χρησιμοποιούνται διαλυτά άλατα του φωσφορικού όξeos. Οι πρώτες ύλες για τήν παρασκευή των **φωσφορικών λιπασμάτων** είναι τό όρυκτό φωσφορίτης (φωσφορικό άσβέστιο) καί τό θειικό όξύ. Λεπτά άλεσμένος φωσφορίτης αναμινύεται υπό ψύξη στους 100°C μέ θειικό όξύ περιεκτικότητας 60-70% H_2SO_4 , σε μεγάλες δεξαμενές μέ ίσχυρούς αναδευτήρες (σχ. 2.2θ) καί σχηματίζεται τελικά στερεό μίγμα από ένυδρο δισόξινο φωσφορικό άσβέστιο καί γύψο:



Τό μίγμα αυτό αλέθεται καί χρησιμοποιείται ως λίπασμα μέ τήν όνομασία υπερφωσφορική άσβεστος. Πλουσιότερο λίπασμα σε φωσφόρο παρασκευάζεται άν αντί για θειικό όξύ επίδρασει στο φωσφορίτη φωσφορικό όξύ, σε συνθήκες όπως

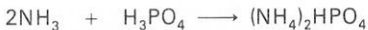
καί προηγουμένως. Τώρα όμως παράγεται ένυδρο δισόξινο φωσφορικό άσβέστιο χωρίς πρόσμιξη γύψου,



πού χρησιμοποιείται ως λίπασμα μέ την όνομασία διπλό ή ένισχυμένο υπερφωσφορικό λίπασμα. Τό φωσφορικό όξύ γιά την παραπάνω αντίδραση παρασκευάζεται επίσης από φωσφορίτη μέ επίδραση πυκνού θειικού όξέος, περιεκτικότητας 90-98% H_2SO_4 :



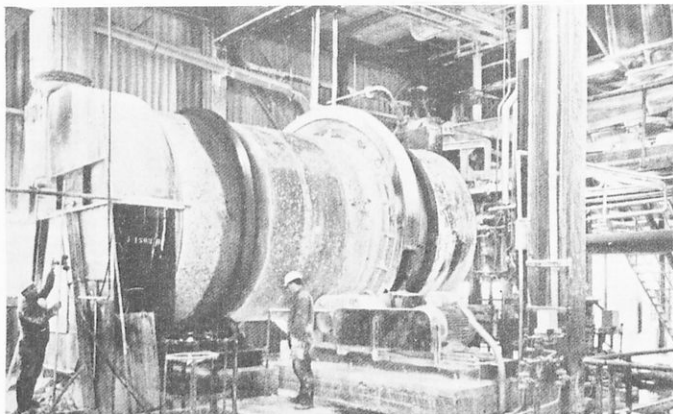
“Ένα άλλο ένδιαφέρον λίπασμα, πού περιέχει δύο θρεπτικά συστατικά, φωσφόρο καί άζωτο, είναι τό όξινο φωσφορικό άμμώνιο. Παρασκευάζεται όπως τό θειικό άμμώνιο πού είδαμε παραπάνω, αλλά αντί γιά θειικό όξύ γιά την έξουδετέρωση της άμμωνίας, χρησιμοποιείται φωσφορικό όξύ:



Τά **καλιοϋχα λίπάσματα** δέν χρειάζεται, συνήθως, νά παρασκευάζονται βιομηχανικά, γιατί υπάρχουν άφθονα όρυκτά του καλίου, όπως ό συλβίνης (KCl), ό καρναλίτης ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) καί ό καϊνίτης ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), πού μπορούν νά χρησιμοποιηθούν κατευθείαν γιά τή λίπανση του έδάφους, ύστερα από θραύση καί άλεση.

4.3.3 Μικτά λίπάσματα.

Γιά την άπλοποίηση της διαδικασίας λιπάνσεως των άγρων, γίνεται συνήθως άνάμιξη των προϊόντων πού αναφέρθηκαν παραπάνω καί παρασκευάζονται διάφορες ποιότητες **μικτών λιπασμάτων**, μέ κατάλληλη σύσταση γιά τίς ειδικότερες άνάγκες των διαφόρων καλλιεργειών (σχ. 4.3β). Στην ελληνική αγορά κυκλοφορούν



Σχ. 4.3β.

Άναμικτήρας καί κοκκοποιητής γιά την παρασκευή μικτού λιπάσματος σέ εργοστάσιο της Άνατολικής Μακεδονίας.

20 περίπου τύποι χημικών λιπασμάτων, πού χαρακτηρίζονται από τήν περιεκτικότητά τους σέ άζωτο, φωσφόρο καί κάλιο. Π.χ. τό δξίνο φωσφορικό άμμώνιο έχει τά χαρακτηριστικά 16—20—0, πού σημαίνει ότι περιέχει 16% P_2O_5 , 20% N_2 καί 0% Κ. Ή περιεκτικότητα τών λιπασμάτων σέ φωσφόρο καί σέ κάλιο έκφράζεται συνήθως σέ % P_2O_5 καί % K_2O , αντίστοιχα. Π.χ. τό μικτό λίπασμα 4—8—12 περιέχει 4% N_2 , 8% P_2O_5 καί 12% K_2O .

Στήν Έλλάδα υπάρχουν τέσσερις μεγάλες βιομηχανίες παραγωγής χημικών λιπασμάτων, στή Θεσσαλονίκη, στήν Καβάλα, στόν Πειραιά καί στήν Πτολεμαΐδα, μέ συνολική έτήσια παραγωγή 1.500.000 τόννων περίπου. Οί δύο πρώτες παράγουν άζωτοϋχα καί φωσφορικά λιπάσματα, ή τρίτη μόνο φωσφορικά καί ή τέταρτη μόνο άζωτοϋχα. Οί βιομηχανίες αυτές καλύπτουν τό μεγαλύτερο μέρος τών άναγκών τής έλληνικής γεωργίας σέ άπλά καί μικτά λιπάσματα (σχ. 4.3γ). Τά γεωργικά έδάφη τής Έλλάδας είναι άρκετά πλούσια σέ κάλιο, καί έτσι ή καλιοϋχος λίπανση μέ όρυκτά άλατα είσαγόμενα από τό έξωτερικό γίνεται σέ σχετικά μικρές ποσότητες, περίπου 20.000 τόννοι έτησίως.



Σχ. 4.3γ.

Ένασκισμένο λίπασμα, έτοιμο γιά φόρτωση σέ πλοία. Οί σάκκοι είναι από άνθεκτικό πλαστικό καί έτσι τό προϊόν μπορεί νά άποθηκεύεται στό ύπαιθρο χωρίς νά παθαίνει αλλοίωση.

4.4 Παράγωγα του χλωριούχου νατρίου.

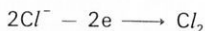
Τό χλωριούχο νάτριο, δηλαδή τό συνηθισμένο άλάτι του φαγητού, δέν χρησι-
μοποιείται μόνο στή μαγειρική καί ώς συντηρητικό των τροφίμων, αλλά εΐναι επί-
σης μιά πολύ σημαντική πρώτη ύλη τής χημικής βιομηχανίας. Τά κυριότερα προϊόν-
τα του εΐναι τό καυστικό νάτριο, τό χλώριο, τό άνθρακικό καί δξίνο άνθρακικό νά-
τριο (άνθρακική καί δισανθρακική σόδα) τά υποχλωριώδη άλατα καί τό θειικό νά-
τριο.

Τό χλωριούχο νάτριο εΐναι άφθονο στή φύση. Στίς περισσότερες βιομηχανικές
χώρες προέρχεται από όρυχεία μέ τεράστια αποθέματα, πού ύπολογίζονται σέ 1
τρισεκατομμύριο τόννους. Στίς θερμές παραθαλάσσιες χώρες, όπως ή Έλλάδα, μιά
φθηνή μέθοδος γιά τήν παραλαβή του χλωριούχου νατρίου εΐναι ή εξάτμιση του
θαλασσινού νερού μέ τήν επίδραση τής ήλιακής θερμότητας. Τό θαλασσινό νερό
περιέχει περίπου 3,5% διαλυμένα άλατα, από τά όποια τά $\frac{3}{4}$ περίπου εΐναι χλω-
ριούχο νάτριο. Ή παραλαβή του γίνεται σέ μεγάλες, ρηχές έκτάσεις, τίς άλυκές, ό-
που συγκεντρώνεται θαλασσινό νερό καί αφήνεται νά εξατμισθεΐ. Παραμένουν
στον πυθμένα τά περιεχόμενα διαλυμένα άλατα, από τά όποια αποχωρίζεται τό
χλωριούχο νάτριο μέ πλύση, διήθηση ή επανειλημμένες κρυσταλλώσεις. Ύπολογί-
ζεται ότι ανά 1000 m² επιφάνειας άλυκής, παράγονται έτησίως 5 ως 10 τόννοι
χλωριούχου νατρίου, ανάλογα μέ τή θερμοκρασία του περιβάλλοντος, τήν ένταση
των ανέμων πού βοηθοΰν τήν εξάτμιση του νερού καί τό ύψος των βροχοπτώ-
σεων.

Στήν Έλλάδα λειτουργοΰν 20 άλυκές μέ συνολική έτήσια παραγωγή 150.000
τόννων χλωριούχου νατρίου. Οι μεγαλύτερες άλυκές βρίσκονται στό Μεσολόγγι,
τή Λέσβο καί τή Μήλο. Ή παγκόσμια έτήσια παραγωγή εΐναι 120 έκατομμύρια
τόννοι κυρίως όρυκτο χλωριούχου νατρίου.

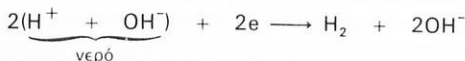
4.4.1 Ύδροξείδιο του νατρίου καί χλώριο.

Τά $\frac{2}{3}$ περίπου του χλωριούχου νατρίου πού χρησιμοποιεΐ ή χημική βιομηχανία
καταναλώνονται γιά τήν ήλεκτρολυτική παραγωγή ύδροξειδίου του νατρίου (καυ-
στικό νάτριο ή καυστική σόδα, NaOH) καί χλώριου. Ή ήλεκτρόλυση γίνεται σέ
πυκνό ύδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, μέ τάση 4 Volt. Στήν άνοδο εκλύεται
άέριο χλώριο, λόγω αποφορτίσεως των ίόντων χλωρίου,



καί στήν κάθοδο εκλύεται ύδρογόνο καί παραμένουν ίοντα ύδροξυλίου, λόγω απο-
φορτίσεως ίόντων ύδρογόνου, πού προέρχονται από τή διάσταση του νερού

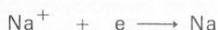
($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ή $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$); δηλαδή:



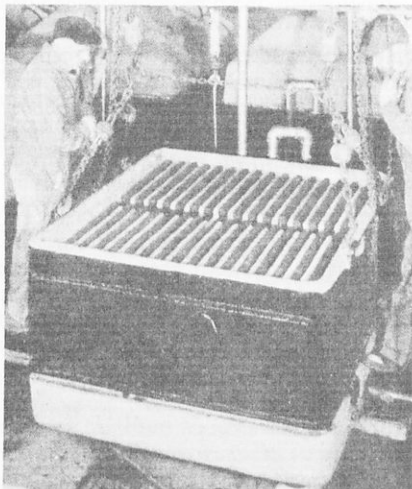
Τά ίοντα ύδροξυλίου πού παραμένουν στό διάλυμα, μαζί μέ τά ίοντα νατρίου του
χλωριούχου νατρίου, σχηματίζουν διάλυμα ύδροξειδίου του νατρίου. Συνολικά δη-
λαδή ή αντίδραση τής ήλεκτρολύσεως μπορεί νά γραφεΐ:



Κατά την ηλεκτρόλυση δέ γίνεται παράλληλη αποφόρτιση ιόντων νατρίου στήν κάθοδο, γιατί ή αποφόρτιση



άπαιτεί ύψηλότερη διαφορά δυναμικού μεταξύ άνόδου καί καθόδου από όσο ή αποφόρτιση τών ιόντων ύδρογόνου.



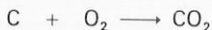
Σχ. 4.4α.

Τό κάτω τμήμα τής ηλεκτρολυτικής συσκευής διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Διακρίνονται οι 30 κατακόρυφες χαλύβδινες πλάκες, στά διάκενα τών οποίων τοποθετούνται οι άνοδοι από πλάκες γραφίτη.

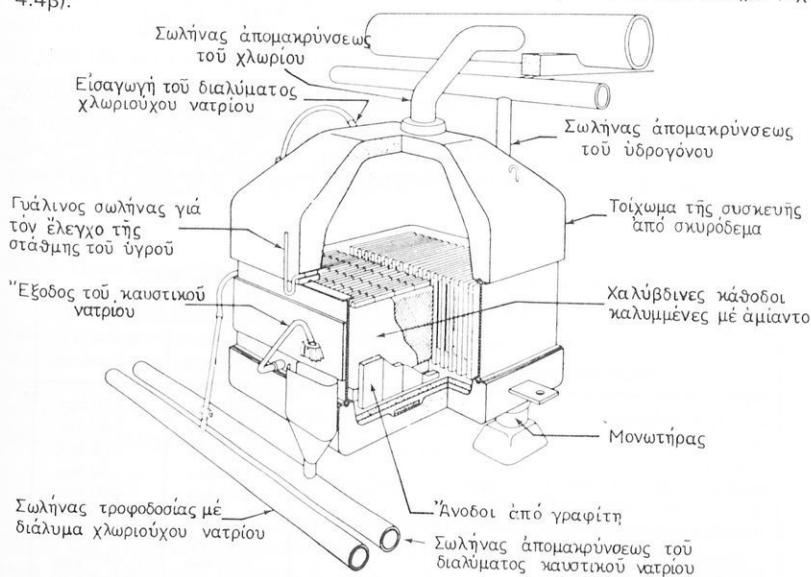
Ή ηλεκτρόλυση τοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου διεξάγεται σέ ειδικές συσκευές μέ άνόδους πλάκες από γραφίτη καί καθόδους πλάκες από χάλυβα (σχ. 4.4α). Ή θερμοκρασία τοῦ ηλεκτρολυτικοῦ λουτροῦ εἶναι 90°C καί ὁ συντελεστής ἀποδόσεως τοῦ ρεύματος εἶναι 96%. Οι άνοδοι καί οι καθοδοι διαχωρίζονται μέ πορῶδες διάφραγμα, πού ἐμποδίζει τήν ἀνάμιξη τών παραγομένων ἀερίων ύδρογόνου καί χλωρίου καί τό σχηματισμό ἐκρηκτικοῦ μίγματος. Τό διάφραγμα εἶναι ἀπό ἴνες ἀμιάντου καί ἐπιτρέπει τή δίοδο τών ιόντων νατρίου καί χλωρίου τοῦ διαλύματος, ὄχι ὅμως καί τών μορίων τοῦ παραγομένου ύδρογόνου καί χλωρίου. Ἐπίσης τά ὀγκώδη ιόντα ύδροξυλίου ἐμποδίζονται ἀπό τό διάφραγμα νά κινηθοῦν πρὸς τίς άνόδους, ὅπου θά μπορούσε νά γίνει ἀποφόρτιση καί σχηματισμός ὀξυγόνου,



μέ ἀποτέλεσμα ὄχι μόνο τήν πώση τής ἀποδόσεως ἀλλά καί τήν καθση τοῦ ὑλικοῦ κατασκευής τών άνόδων, δηλαδή τοῦ γραφίτη.



“Αν αντίθετα η ηλεκτρολυτική συσκευή λειτουργεί κανονικά, με διαφράγματα σέ καλή κατάσταση, οι άνοδοι αντέχουν γιά χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από 12 μήνες. Ανθεκτικά επίσης υλικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τής υπόλοιπης συσκευής, ανάλογα μέ τή διαβρωτικότητα τών διαφόρων προϊόντων. Π.χ. τό κάλυμμα τής συσκευής είναι από όπλισμένο σκυρόδεμα (μπετόν), ό σωλήνας άπομακρύνσεως τοῦ χλωρίου είναι από κεραμικό υλικό καί οι σωλήνες άπομακρύνσεως τοῦ υδρογόνου καί τοῦ υδροξειδίου τοῦ νατρίου είναι από σίδηρο (σχ. 4.4β).



Σχ. 4.4β.

Η ηλεκτρολυτική συσκευή τοῦ σχήματος 4.4α, συμπληρωμένη μέ τό έπάνω τμήμα τής. Είναι επίσης σχεδιασμένοι οι άγωγοί προσαγωγής τοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου καί άπομακρύνσεως τών προϊόντων τής ηλεκτρολύσεως.

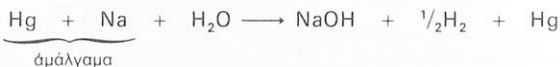
Εφαρμόζεται επίσης συχνά μιά άλλη μέθοδος ηλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου, χωρίς διαφράγματα, μέ άνόδους πάλι από γραφίτη αλλά μέ ρευστή κάθοδο από υδράργυρο πού καλύπτει τόν πυθμένα τής συσκευής. Η τάση μεταξύ τών ηλεκτροδίων είναι 5 Volt, δηλαδή υψηλότερη από τήν προηγούμενη μέθοδο. Στίς άνόδους εκλύεται πάλι χλώριο από τήν άποφόρτιση τών ιόντων χλωρίου τοῦ διαλύματος, στην έπιφάνεια όμως τοῦ υδραργύρου, πού άποτελεῖ τήν κάθοδο, δέν άποφορτίζονται τώρα ίοντα υδρογόνου αλλά ίοντα νατρίου, πού μετατρέπονται σέ άτομα μεταλλικού νατρίου,



καί ένώνονται άμέσως μέ τόν υδράργυρο σχηματίζοντας ρευστό κράμα (άμάλγαμα) συστάσεως 99,8% Hg, 0,2% Na. Η ένέργεια άλλωστε πού εκλύεται κατά τόν

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

Στή συνέχεια, τό αμαλγάμα μεταφέρεται σέ γειτονικά δοχείο, όπου, μέ τήν επίδραση νερού, τό περιεχόμενο νάτριο σχηματίζει καυστικό νάτριο καί έλευθερώνει υδρογόνο, ένω ό υδράργυρος άναγεννάται καί έπιστρέφει στήν ηλεκτρολυτική συσκευή:



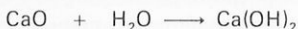
Η θερμοκρασία διεξαγωγής τής ηλεκτρολύσεως είναι 70°C καί ό συντελεστής άποδόσεως του ρεύματος είναι συνήθως 94%. Η μέθοδος αυτή δίνει καθαρότερο καί πυκνότερο υδροξείδιο του νατρίου, τό κόστος όμως τής παραγωγής είναι κάπως υψηλότερο από τή μέθοδο μέ τό διάφραγμα, όπως φαίνεται από τή σύγκριση του πίνακα 4.4.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4.1

Σύγκριση του κόστους ηλεκτρολύσεως διαλύματος 1000 kg NaCl, για τήν παραγωγή 530 kg NaOH καί 470 kg Cl₂

Παράγοντες του κόστους παραγωγής	Συσκευές μέ διάφραγμα	Συσκευές μέ 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 καί συντήρηση των συσκευών	360 δρχ	400 δρχ
Άμοιβή στους έφευρέτες για τήν άδεια χρησιμοποίησης τής μεθόδου	20 δρχ	90 δρχ
Διάφορα γενικά έξοδα	400 δρχ	400 δρχ
Απόσβεση του κεφαλαίου κατασκευής τής εγκαταστάσεως	1.100 δρχ	1.220 δρχ
Συνολικό κόστος	4.260 δρχ	4.400 δρχ

Μέχρι πριν από 5-10 χρόνια έφαρμοζόταν επίσης σέ μεγάλη κλίμακα καί μία έντελώς διαφορετική μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής του υδροξειδίου του νατρίου μέ πρώτες ύλες τήν άνθρακική σόδα (Na₂CO₃) καί τόν ασβέστη (CaO). Μέ τόν ασβέστη σχηματιζόταν αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου,



πού σέ θερμοκρασία 100°C άντιδρούσε μέ διάλυμα άνθρακικού νατρίου σέ σιδήρενα δοχεία μέ ισχυρούς άναδευτήρες:



Τό διάλυμα του σχηματιζόμενου υδροξειδίου του νατρίου άπόχωριζόταν από τό αδιάλυτο άνθρακικό ασβέστιο μέ διήθηση σέ φίλτροπρέσες.

Η παραπάνω όμως μέθοδος τείνει νά εγκαταλειφθεί έντελώς. Η βαθμιαία αύξηση τής ζήτησεως του χλωρίου τά τελευταία 30 χρόνια ως άποστειρωτικό για τό νερό, ως λευκαντικό στήν ύφαντουργία καί τή χαρτοποία ή για τήν παραγωγή άλ-

λων χημικῶν προϊόντων (πλαστικά, έντομοκτόνα, διαλύτες, συνθετικό καουτσούκ κλπ) εἶχε ὡς ἀποτέλεσμα τῇ μεγάλῃ ἀνάπτυξῃ τῆς ἡλεκτρολυτικῆς παρασκευῆς του. Παράλληλα ὅμως μέ τό χλώριο παράγεται, ὅπως εἶδαμε παραπάνω, καί ὕδροξείδιό τοῦ νατρίου. Οἱ ποσότητες μάλιστα τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, πού παράγονται μέ τόν τρόπο αὐτό, καλύπτουν πλήρως τῇ ζήτησή του (ὡς τῇ σημαντικότερη βάση τῆς χημικῆς βιομηχανίας) καί ἔτσι ἔπese πρακτικά σέ ἀχρηστία ἡ μέθοδος παραγωγῆς ἀπό ἀνθρακική σόδα καί ἀσβέστη.

Στήν Ἑλλάδα υπάρχουν δύο βιομηχανίες ἡλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου μέ ἐτήσια παραγωγή 30.000 τόννων ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου καί 27.000 τόννων χλωρίου. Οἱ ποσότητες αὐτές καταναλώνονται γιά τήν παραγωγή ἄλλων χημικῶν προϊόντων.

Ἐκτός ἀπό τήν ἡλεκτρόλυση διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου ἐφαρμόζεται ἐπίσης ἡ ἡλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου νατρίου μέ προϊόντα μεταλλικό νάτριο καί ἀέριο χλώριο. Τῇ μέθοδο τήν συναντήσαμε ἤδη στό Κεφάλαιο 1 (παράγρ. 1.2.6), ὡς παράδειγμα ἡλεκτρολυτικῆς ἀντιδράσεως (σχ. 1.2δ).

4.4.2 Ὄξινο καί οὐδέτερο ἀνθρακικό νάτριο.

Τό χλωριούχο νάτριο εἶναι ἐπίσης ἡ πρώτη ὕλη, μαζί μέ τόν ἀσβεστόλιθο, γιά τῇ βιομηχανική παραγωγή τοῦ **ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου** (δισανθρακικοῦ νατρίου) καί στή συνέχεια τοῦ **ἀνθρακικοῦ νατρίου** (ἀνθρακική σόδα). Ἡ γενικά ἐφαρμοζόμενη μέθοδος Σολβέϋ (Solway) διεξάγεται σέ διαδοχικά στάδια, τό πρῶτο ἀπό τά ὁποῖα εἶναι ὁ σχηματισμός ὀξίνου ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου μέ ἐπίδραση ἀέριου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα σέ ὕδατικό διάλυμα ἀμμωνίας:



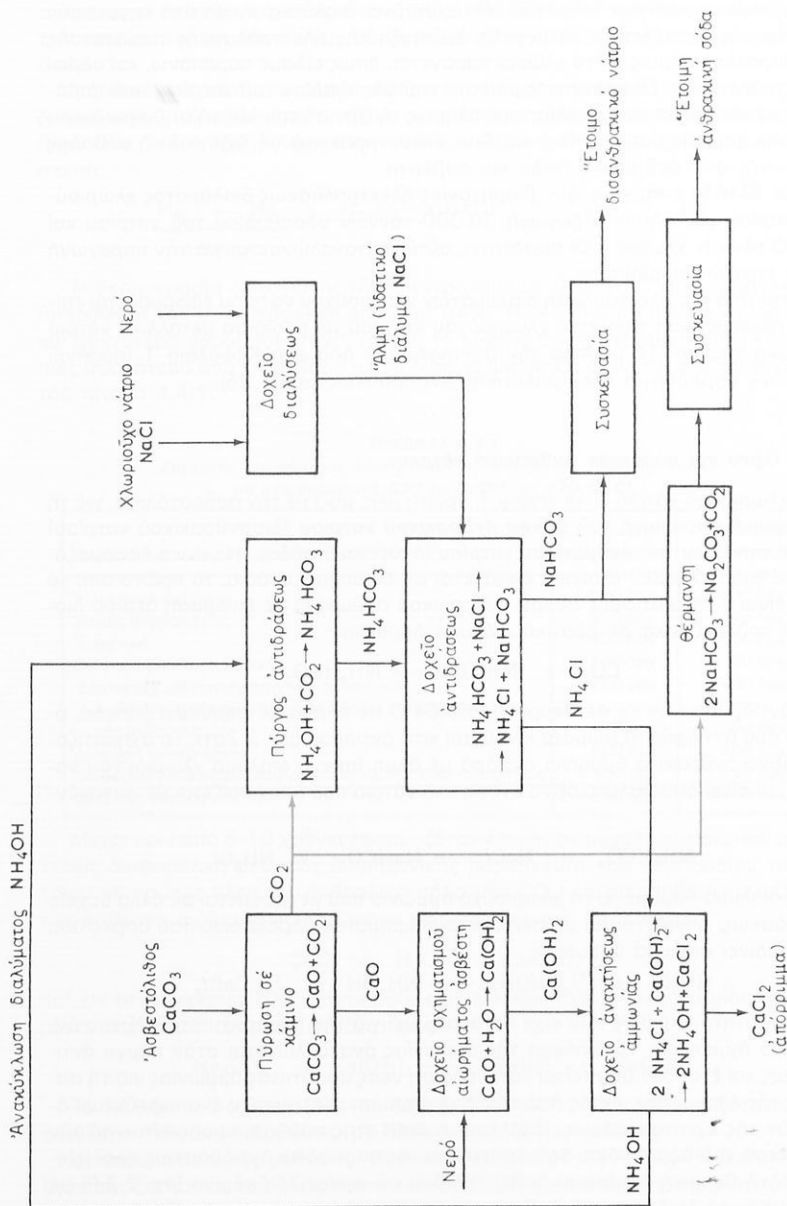
Ἡ ἀντίδραση γίνεται σέ θερμοκρασία 64°C σέ πύργο μέ ἐπάλληλα δάπεδα, ὅπου τά δύο ἀντιδρώντα σώματα κινοῦνται κατ' ἀντιρροή (σχ. 2.2στ). Τό σχηματιζόμενο ὄξινο ἀνθρακικό ἀμμώνιο ἀντιδρᾷ μέ ἄλμη (πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου) καί δίνει δυσδιάλυτο ὄξινο ἀνθρακικό νάτριο πού ἀποχωρίζεται μέ φυγοκέντρωση:



Στό διάλυμα παραμένει τό χλωριούχο ἀμμώνιο πού μεταφέρεται σέ ἄλλο δοχεῖο ἀντιδράσεως, ἀναμειγνύεται μέ περίσσεια αἰώρηματος ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου καί ξαναδίνει διάλυμα ἀμμωνίας,



στήν ποσότητα ἀκριβῶς πού εἶχε καταναλωθεῖ γιά τήν παρασκευῇ τοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου. Τό διάλυμα τῆς ἀμμωνίας ἀνακυκλώνεται στόν πύργο ἀντιδράσεως καί ἔτσι δέν ἀπαιτεῖται κατανάλωση νέας ποσότητας ἀμμωνίας γιά τῇ συνέχιση τῆς διεργασίας, ἐκτός ἀπό τήν ἀναπλήρωση τῶν μικρῶν ἀναποφεύκτων ἀπωλειῶν τῆς ἐγκαταστάσεως. Ἐξάλλου, ὁ ἀσβέστης πού χρησιμοποιεῖται γιά τήν παρασκευῇ τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου τῆς παραπάνω ἀντιδράσεως προέρχεται ἀπό τῇ θερμική διάσπαση ἀσβεστολίθου σέ φρεατώδη κμίνο (σχ. 2.2ιβ) μέ παραπροϊόν τό διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα πού καταναλώνεται στήν ἀντίδραση παρα-



Σχ. 4.4γ.

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

σκευής του ὀξίνου ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου (σχ. 4.4γ). Δηλαδή γιὰ τὴν ὅλη διεργασία δέν ἀπαιτοῦνται ἄλλες πρῶτες ὕλες ἐκτός ἀπὸ τὸν ἀσβεστόλιθο καὶ τὸ χλωριούχο νάτριο.

Τὸ ὄξινο ἀνθρακικὸ νάτριο ποῦ ἀποχωρίζεται στὴν κυρίως ἀντίδραση τῆς διεργασίας εἴτε χρησιμοποιεῖται στῇ φαρμακευτικῇ, τὴν ἀρτοποιία καὶ τὴν ζαχαροπλαστικῇ εἴτε, κατὰ τὸ μέγιστο μέρος, θερμαίνεται σέ χαμηλὴ σχετικὰ θερμοκρασία καὶ μετατρέπεται σέ οὐδέτερο ἀνθρακικὸ νάτριο καὶ διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα,



ποῦ ἀνακυκλῶνεται στὸν πύργο ἀντιδράσεως. Τὸ ἀνθρακικὸ νάτριο χρησιμοποιεῖται σέ μεγάλες ποσότητες στὴν παραγωγή τοῦ γυαλιοῦ, στῇ σαπωνοποιίᾳ, στῇ βαφικῇ τῶν ὕφασμάτων, στὴν ἀποσκλήρυνση τοῦ νεροῦ κλπ.

“Ενα ἀκόμα ἄλλας νατρίου ποῦ παράγεται ἀπὸ τὸ χλωριούχο νάτριο εἶναι τὸ **θειικό νάτριο**. Σχηματίζεται ὡς παραπροϊόν κατὰ τὴν παραγωγή ὕδροχλωρίου ἀπὸ τὴν ἐπίδραση θειικοῦ ὀξέος σέ χλωριούχο νάτριο,



καὶ τὸν τρόπο παρασκευῆς του τὸν συναντήσαμε ἤδη στὴν παράγραφο 2.2, ὡς παράδειγμα προβληματικοῦ θερμικοῦ ἀντιδραστήρα (σχ. 2.21). Τὸ θειικὸ νάτριο χρησιμοποιεῖται κυρίως στῇ χαρτοποιίᾳ καὶ ὡς πρόσθετο στὶς ἀπορρυπαντικές σκόνες γιὰ τὴν ἀραίωση τῶν δραστικῶν συστατικῶν τους. Τὰ συνηθισμένα ἀπορρυπαντικά τοῦ ἐμπορίου περιέχουν ἀπὸ 40% μέχρι 80% Na_2SO_4 .

4.5 Ἑρωτήσεις καὶ Ἀσκήσεις.

1. Νά ἀναφέρετε ἓνα πλεονέκτημα τῆς μεθόδου τῆς ἐπαφῆς, γιὰ τὴν παραγωγή θειικοῦ ὀξέος, σέ σύγκριση μὲ τὴ μέθοδο τῶν μολυβδίνων θαλάμων.
2. Μετατρέψτε τὸ κατασκευαστικὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 4.1ε σέ διάγραμμα ροῆς ὑλικῶν γιὰ τὴν παραγωγή θειικοῦ ὀξέος.
3. Ὑποθέτοντας ὅτι ἡ παροχὴ (m^3/h) τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρα στὴν ἐξώθερμη φάση εἶναι ἴση μὲ τὴν παροχὴ ὕδατος στὴν ἐνδόθερμη φάση τῆς παραγωγῆς τοῦ ὕδραερίου, καὶ ὅτι δέν συμβαίνουν θερμικὲς ἀπώλειες (π.χ. γιὰ τὴ θέρμανση τῶν ἀερίων καὶ τοῦ ἀζώτου τοῦ ἀέρα), νά ὑπολογίσετε τὴν ἀπαιτούμενη χρονικὴ διάρκεια τῆς ἐξώθερμης φάσεως, ὥστε ἡ ἐνδόθερμη φάση νά διαρκεῖ 5 min. *
4. Γράψτε τίς χημικὲς ἀντιδράσεις τῆς διαδοχικῆς ὀξειδώσεως τῆς ἀμμωνίας καὶ τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ προϊόντος στὸ νερό γιὰ τὴν παραγωγή νιτρικοῦ ὀξέος.
5. Γιατί δέν χρειάζεται συνήθως νά γίνεται βιομηχανικὴ παραγωγή καλιούχων λιπασμάτων;
6. Μὲ ποιά χαρακτηριστικὰ θὰ συμβολίζεται, ὡς μικτὸ λίπασμα, τὸ νιτρικὸ κάλιο (KNO_3) καθαρότητας 99%; *
7. Γιατί τοποθετοῦνται διαφράγματα στὶς ἠλεκτρολυτικὲς συσκευές τῶν διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου;
8. Γιατί τεῖνει νά ἐγκαταλειφθεῖ ἡ μέθοδος παραγωγῆς τοῦ καυστικοῦ νατρίου μὲ πρῶτες ὕλες τῆ σόδα καὶ τὸν ἀσβέστη;
9. Γράψτε τίς χημικὲς ἀντιδράσεις παραγωγῆς τῆς σόδας, μὲ πρῶτες ὕλες τὸν ἀσβεστόλιθο καὶ τὸ κοινὸ ἀλάτι.

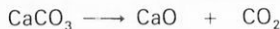
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

5.1 'Ασβεστοποιία.

Στήν κατασκευή τῶν κτιρίων, τῶν γεφυρῶν, τῶν δρόμων, τῶν φραγμάτων καί γενικότερα στήν οἰκοδομική καί στά τεχνικά ἔργα, χρησιμοποιεῖται ἕνα πλῆθος ἀπό φυσικά ὑλικά, ὅπως ἡ πέτρα, τό μάρμαρο, ἡ ἄμμος, τό ξύλο ἢ ἀπό τεχνητά προϊόντα, ὅπως μέταλλα, χρώματα, πλαστικά, ἄσφαλτος. Ἀπό αὐτά ὅμως ὡς κυρίως βιομηχανικά δομικά ὑλικά χαρακτηρίζονται τά μὴ μεταλλικά ἀνόργανα προϊόντα πού προέρχονται σχεδόν ἀποκλειστικά ἀπό ὀρυκτές πρῶτες ὕλες, δηλαδή ὁ ἀσβέστης, ὁ γύψος, τό τσιμέντο, τό γυαλί, τά τοῦβλα, τά κεραμικά. Τά προϊόντα αὐτά ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπό ἐνώσεις τοῦ ἀσβεστίου καί τοῦ πυριτίου.

Ἐνα ἀπό τά σημαντικότερα δομικά ὑλικά, μέ πολλές ἐπίσης ἄλλες χρήσεις ἰδίως στή χημική βιομηχανία, εἶναι ὁ **ἀσβέστης** (ὀξειδίο τοῦ ἀσβεστίου). Παράγεται μέ θερμική διάσπαση τεμαχίων ἀσβεστολίθου σέ φρεατώδεις καμίνους σέ θερμοκρασία 1000°C,



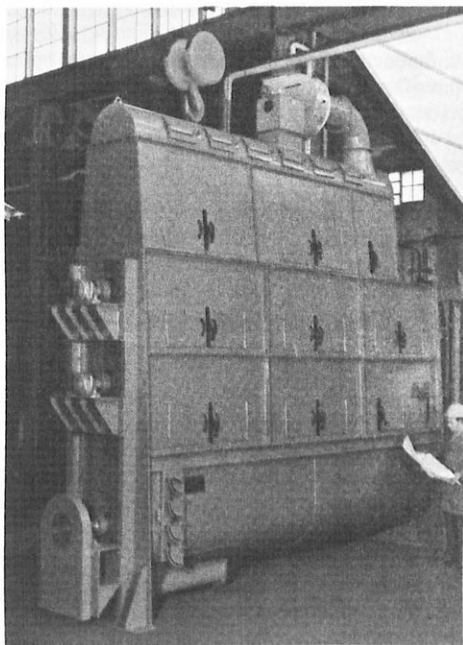
πού ἡ λειτουργία τους ἔχει περιγραφεῖ στήν παράγραφο 2.2 (σχ. 2.2ιβ). Ἡ πύρωση μπορεῖ νά γίνει ἐπίσης σέ περιστροφικές καμίνους ἢ σέ καμίνους ρευστοστερεῆς κλίνης. Στήν περίπτωση αὕτη πρέπει νά προηγηθεῖ ἄλεση τοῦ ἀσβεστολίθου, γιά νά ἐξασφαλισθεῖ ἡ καλή ἀνάμιξή του μέ τό καύσιμο, πού συνήθως εἶναι πετρέλαιο ἢ κάρβουνο. Ἡ ἀναλογία βάρους ἀσβεστολίθου πρὸς καύσιμο εἶναι περίπου 9:1.

Στά ἐξερχόμενα ἀέρια ἀπό τίς καμίνους παραγωγῆς τοῦ ἀσβέστη (ἀσβεστοκάμινοι) περιέχεται μεγάλο ποσοστό διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα (30-35%) πού συλλέγεται σέ πύργους ἀπορροφήσεως, ὅπως τοῦ σχήματος 4.2β, καί χρησιμοποιεῖται στήν παραγωγή ἀερίουχων ἀναψυκτικῶν ποτῶν, στήν πλήρωση πυροσβεστήρων κλπ. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς πρώτη ὕλη στήν παραγωγή ἄλλων χημικῶν προϊόντων, ὅπως π.χ. τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου πού εἶδαμε στό προηγούμενο κεφάλαιο.

Ἡ ἀντίδραση τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀσβεστίου μέ τό νερό εἶναι ἐξώθερμη,



καί προκαλεῖ αὔξησι τῆς θερμοκρασίας τοῦ μίγματος πού ἀναβράζει. Γιαυτό ἡ προσθήκη νεροῦ στό ὕδροξείδιο τοῦ ἀσβεστίου ὀνομάζεται **σβήσιμο** τοῦ ἀσβέστη καί ὁ πολτός τοῦ σχηματιζόμενου ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου (ἢ ὕδρασβέστου) ὀνομάζεται **σβησμένος ἀσβέστης** (σχ. 5.1α). Γιά διάκριση, τό ἀνύδρο ὀξείδιο τοῦ ἀσβεστίου, ἐκτός ἀπό ἀσβέστης καλεῖται ἐπίσης εἰδικότερα ἄσβηστος ἢ ψημένος ἀσβέστης. Ἡ ὕδρασβεστος εἴτε χρησιμοποιεῖται ἀμέσως ὕστερα ἀπό τήν παρασκευή της εἴτε ξηραίνεται, ἀλέθεται καί συσκευάζεται σέ σάκκους (σχ. 5.1β).



Σχ. 5.1α.

Τριόροφη συσκευή για το σβήσιμο του ασβέστη και την παραγωγή 10 t/h υδρασβέστου. Τό νερό εισάγεται με καταιονισμό στο επάνω μέρος και συγχρόνως κατακρατεί τη σκόνη του ασβέστη που παρασύρεται από τόν άερα. Ή τροφοδοσία του ασβέστη γίνεται στο μεσαίο δροφο, στην πίσω πλευρά της συσκευής, και αναμινύεται με τό νερό καθώς κατέρχεται πρὸς τὰ κάτω. Στην άριστερή πλευρά διακρίνονται τὰ έδρανα τῶν άξόνων τῶν τριῶν όριζόντιων αναμικτήρων τῆς συσκευής. Ή έξαγωγή τῆς υδρασβέστου, γίνεται από τῆ σκάφη στο κάτω έμπρὸς μέρος. Ή θερμοκρασία τῆς διεργασίας είναι 80-90°C.



Σχ. 5.1β.

Γενική άποψη μις μεγάλης σύγχρονης εγκαταστάσεως άσβεστοποιίας. Άριστερά είναι τὰ σιλό άποθηκεύσεως του άσβεστολίθου και οι φρεατώδεις άσβεστοκάμνοι. Δεξιά είναι τό τμήμα παραγωγής, συσκευασίας σε σάκκους και άποθηκεύσεως τῆς υδρασβέστου.

Ἡ κυριότερη χρήση τοῦ ἀσβέστη στήν οἰκοδομική εἶναι ἡ παρασκευή **κονιᾶμάτων**, δηλαδή συνδετικῶν μιγμάτων πού συγκολλοῦν μεταξύ τους καί συγκρατοῦν τά δομικά στοιχεῖα, ὅπως οἱ πέτρες καί τά τοῦβλα. Γιά τήν παρασκευή τοῦ κοινοῦ κονιάματος (λάσπη, ἀσβεστοκονίαμα) ἡ ὑδράσβεστος ἀναμινύεται μέ ἄμμο σέ ἀναλογία βάρους περίπου 1:5 καί προστίθεται νερό μέχρι νά σχηματισθεῖ ἕνας παχύς πολτός. Μέ τήν ἐπίδραση τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα τοῦ ἀέρα στό ὑδροξείδιό τοῦ ἀσβεστίου σχηματίζεται στερεό ἀνθρακικό ἀσβέστιο,



ἐνῶ συγχρόνως τό νερό ἐξατμίζεται καί ἔτσι τό κονίαμα μετατρέπεται σέ μιά σκληρή, ἀνθεκτική μάζα. Ἡ ἄμμος τοῦ κονιάματος εἶναι **ἀδρανές** συστατικό, δέν μετέχει δηλαδή ἐνέργα στή χημική διεργασία τῆς σκληρύνσεως. Ἡ προσθήκη τῆς ἄμμου γίνεται γιά νά διευκολύνεται ἡ εἰσχώρηση τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα τοῦ ἀέρα στό ἐσωτερικό τῆς μάζας τοῦ κονιάματος, ὥστε νά ἀντιδράσει μέ ὅλη τήν ποσότητα τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου καί ὄχι μέ τό ἐξωτερικό μόνο στρώμα. Μέ τή στερεοποίηση τοῦ κονιάματος οἱ κόκκοι τῆς ἄμμου ἐνσωματώνονται στό σχηματιζόμενο ἀνθρακικό ἀσβέστιο καί δίνουν ἕνα συμπαγές στερεό.

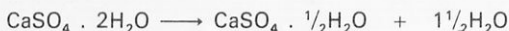
Τά κονιάματα, ὅπως τό παραπάνω, πού σκληραίνουν μέ τήν ἐπίδραση τοῦ ἀέρα, ὀνομάζονται **ἀερικά κονιάματα**. Π.χ. τό μαρμαροκονίαμα σχηματίζεται ἀν στή θέση τῆς ἄμμου τοῦ κοινοῦ κονιάματος προστεθεῖ ἴση περίπου ποσότητα μαρμαρόσκονης.

Ἄλλη χρήση τῆς ὑδρασβέστου στήν οἰκοδομική εἶναι σέ ἐπιχρίσματα τοίχων (ἀσβέστωμα). Ἀποτελεῖ μάλιστα τό φθηνότερο μέσο ἐπιχρίσεως. Στή χημική βιομηχανία ὁ ἀσβέστης καί ἡ ὑδράσβεστος χρησιμοποιοῦνται ὡς πρώτη ὕλη στήν παρασκευή τοῦ γυαλιοῦ καί τῆς σόδας, στήν κατεργασία τῆς ζάχαρης καί τοῦ χαρτιοῦ, στήν ἀποσκλήρυνση τοῦ νεροῦ καί γενικά ὡς φθηνή βάση στίς χημικές διεργασίες.

5.2 Παραγωγή γύψου.

Ἐκτός ἀπό τά ἀερικά κονιάματα, πού ἀναφέρθηκαν παραπάνω, ὑπάρχει μιά ἄλλη σημαντική κατηγορία κονιᾶμάτων, τά **ὑδραυλικά κονιάματα**, μέ τήν ιδιότητα νά σκληραίνουν ὅταν βρίσκονται σέ ἐπαφή μέ τό νερό. Τό μίγμα τοῦ **πλαστικοῦ γύψου** μέ τό νερό ἀποτελεῖ κονίαμα πού μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ὅτι ἀνήκει καί στή μιά καί στήν ἄλλη κατηγορία, ἀφοῦ σκληραίνει στόν ἀέρα, ἀλλά ἡ σκλήρυνση ὀφείλεται στήν ἐπίδραση τοῦ νεροῦ. Συνήθως, πάντως, κατατάσσεται στά ἀερικά κονιάματα.

Ὁ πλαστικός γύψος εἶναι ἔνυδρο θειικό ἀσβέστιο μέ ἀναλογία συστατικῶν $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Λόγω τῆς στοιχειομετρικῆς ἀντιστοιχίας μισοῦ μορίου νεροῦ στό χημικό του τύπο, ὁ πλαστικός γύψος ὀνομάζεται ἐπίσης **ἡμιυδρίτης**. Παρασκευάζεται μέ μερική ἀφυδάτωση λεπτῆς σκόνης ἔνυδρου φυσικοῦ ὀρυκτοῦ γύψου (διυδρίτης),



σέ δοχεῖα ἀντιδράσεως (βραστήρες), ὅπως περίπου οἱ φρεατώδεις κάμινοι, πού λειτουργοῦν ὅμως σέ πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου 130°-170°C). Ἡ θερμοκρασία τῆς διεργασίας δέν πρέπει νά ξεπεράσει τοὺς 200°C, γιατί τότε προκαλεῖται πλήρης ἀφυδάτωση τοῦ γύψου καί ὁ γύψος δέν ἔχει πιά τήν ιδιότητα νά

σκληραίνει με νερό (νεκρός γύψος ή ανυδρίτης, CaSO_4). Έπομένως 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 άσκησης στο τέλος του κεφαλαίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2.1

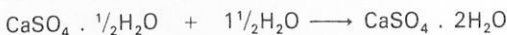
Η ημερήσια παραγωγή πλαστικού γύψου σε διάφορα μεγέθη βιομηχανικών βραστήρων, με προξήρανση της πρώτης ύλης

Έξωτερική 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

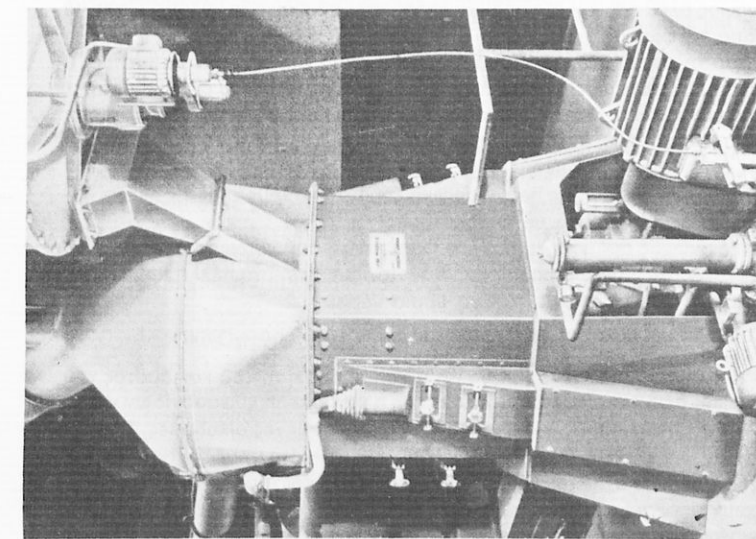
Η αντίδραση της μερικής αφυδατώσεως στο βραστήρα διαρκεί 3-4 ώρες αν το όρυκτο είναι στη φυσική του κατάσταση ή 2-2½ ώρες αν έχει προηγουμένως προξηρανθεί. Για την αύξηση, έπομένως, της ωριαίας αποδόσεως των βραστήρων, ο όρυκτος γύψος αλέθεται και συγχρόνως ξηραίνεται σε ειδικούς μύλους, ώστε να απαλλαγεί από τη φυσική υγρασία του (σχ. 5.2α).

Ύστερα από τη μερική αφυδάτωση και την εξαγωγή του από τον βραστήρα, ο πλαστικός γύψος είτε αναμινύεται με ίση σχεδόν ποσότητα νερού σε αναμικτήρες όπως του σχήματος 5.1α, 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 όρυκτου γύψου χρησιμοποιούνται επίσης περιστροφικά ξηραντήρια (δμοια με τις περιστροφικές καμίνους) ή αυτόκλειστα με άναδευτήρες.

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

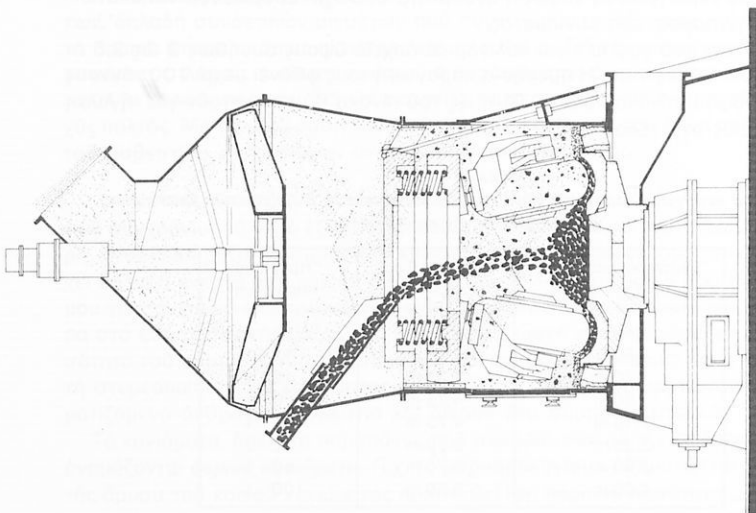


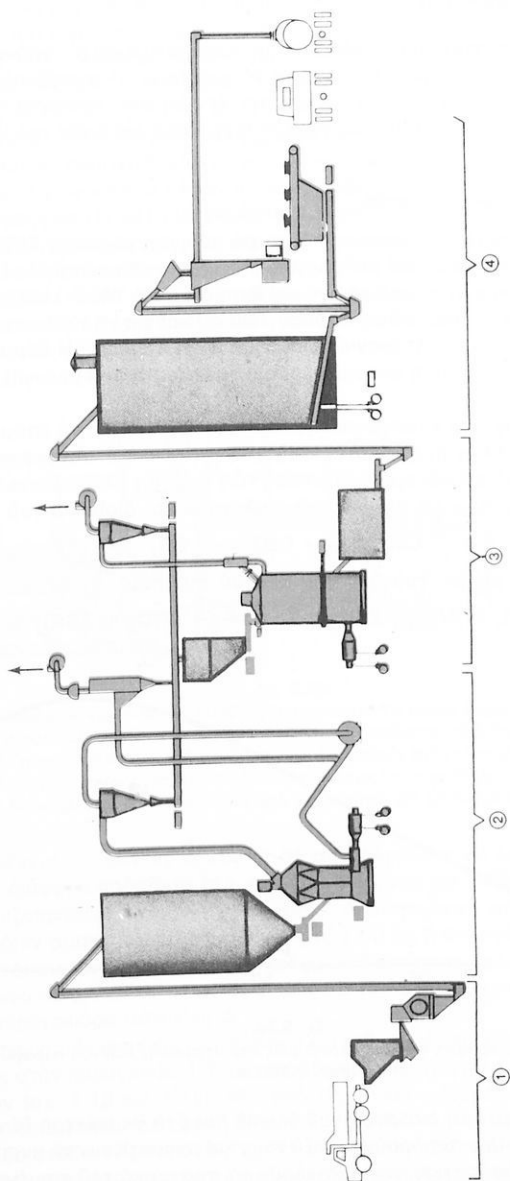
Σ' αυτήν ακριβώς την ιδιότητα οφείλεται η χρησιμοποίηση του κονιάματος του πλαστικού γύψου σε διάφορες εφαρμογές, όπως η κατασκευή γυψοσανίδων για τη συναρμολόγηση τοίχων και όροφών σε προκατασκευασμένες οικοδομές, ή κατασκευή διακοσμητικών οικοδομικών στοιχείων, καθώς και στην οδοντιατρική και την ορθοπεδική για την σταθεροποίηση των επιδέσμων και την ακινητοποίηση μελών που έχουν υποστεί κατάγματα. Στην Ελλάδα υπάρχουν πολλές βιομηχανίες που επεξεργάζονται όρυκτο γύψο από κοιτάσματα στην Κρήτη, στα Έπτάνησα και αλλού. Η συνολική ετήσια παραγωγή τους είναι περίπου 80.000 τόννοι πλαστικού γύψου.



Σχ. 5.2α.

Φωτογραφία και τομή ενός μύλου με κατακόρυφες μολόπρες για άλεση και ξήρανση λατομικών όρυκτων όπως ο γύψος και ο ασβεστόλιθος. Οι μολόπρες μένουν σε σταθερές θέσεις ενώ περιστρέφεται το δάπεδο του μύλου. Τα θερμά αέρια εισάγονται περιφερειακά στο δάπεδο του μύλου και εκτός από την ξήρανση του υλικού έκτελούν 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 πτερυγώδης δόνος στο επάνω μέρος του μύλου.





Σχ. 5.2β.

Κατασκευαστικό διάγραμμα μίας εγκαταστάσεως παραγωγής πλαστικού γύψου.

- 1) Παραλαβή και πρόθραυση του δρυκτού γύψου. 2) 'Αποθήκευση σέ σιλό, άλεση και προξήρανση του γύψου. 3) 'Αφυδάτωση. 4) 'Αποθήκευση, συσκευασία και αποστολή του πλαστικού γύψου. Σέ διάφορα σημεία τής εγκαταστάσεως είναι τοποθετημένοι κυκλῶνες γιά τή συγκράτηση τής λεπτῆς σκόνης του ὕλικου.

5.3 Παραγωγή τσιμέντου.

Τό κυριότερο συστατικό τῶν ὑδραυλικῶν κονιαμάτων καί συγχρόνως τό σημαντικότερο βιομηχανικό δομικό ὑλικό εἶναι τό **τσιμέντο**. Ἡ συνηθισμένη ποιότητα τσιμέντου εἶναι τό τσιμέντο τύπου πόρτλαντ, ἐπειδὴ δίνει προϊόντα τῶν ὁποίων ἡ ὄψη μοιάζει μέ τά πετρώματα πού ἐξορύσσονται στά λατομεῖα τοῦ νησιοῦ Πόρτλαντ στήν Ἀγγλία.

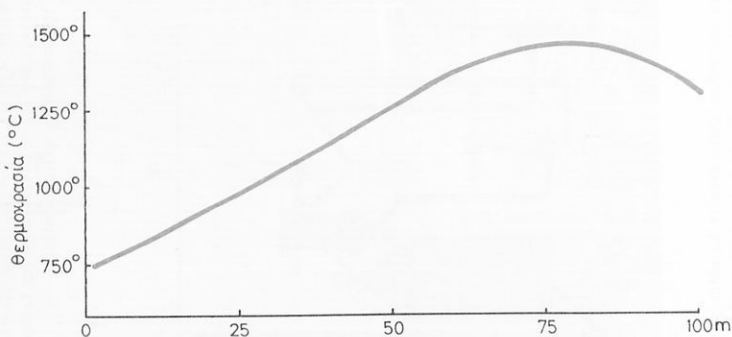
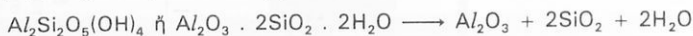
5.3.1 Ἡ φαρίνα καί τό κλίνκερ.

Τό τσιμέντο πόρτλαντ παρασκευάζεται μέ πύρωση μίγματος 75% ἀσβεστολίθου (ἀνθρακικό ἀσβέστιο) καί 25% ἀργίλου (ἔνυδρο πυριτικό ἀργίλιο) ἢ κοινοῦ χαλικοχώματος, σέ περιστροφική κάμινο καί θερμοκρασία 1450-1550°C. Οἱ κάμινοι εἶναι μεγάλοι μήκους (συνήθως περίπου 100 m) καί γιά νά τίς διασχίσει τό ὑλικό τῆς τροφοδοσίας ἀπαιτεῖται χρονικό διάστημα 2 ὥς 4 ὥρων. Ἡ θέρμανση γίνεται μέ ἐκτόξευση πετρελαίου ἢ σκόνης κάρβουνου στό στόμιο ἐξαγωγῆς τῆς καμίνου (σχ. 2.21δ).

Ἡ θερμοκρασία στό ἐσωτερικό τῆς καμίνου αὐξάνει ἀπό τό στόμιο τροφοδοσίας τῶν πρώτων ὑλῶν πρὸς τό στόμιο ἐξαγωγῆς (σχ. 5.3α). Ἀρχικά καί μέχρι τούς 1000°C περίπου γίνεται θερμική διάσπαση τῶν πρώτων ὑλῶν. Συγκεκριμένα, ὁ ἀσβεστόλιθος διασπᾶται σέ ὀξείδιο τοῦ ἀσβεστίου καί διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα,



καί ἡ ἄργιλος σέ ὀξείδια τοῦ ἀργιλίου καί τοῦ πυριτίου:



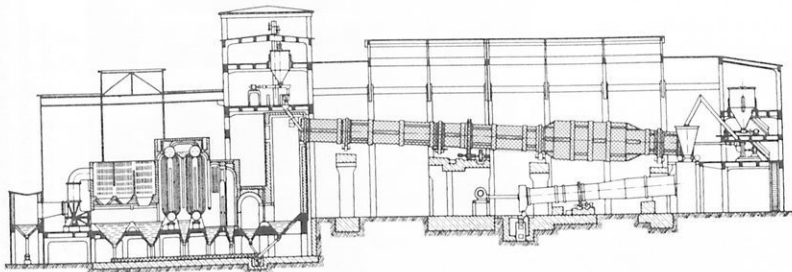
Σχ. 5.3α.

Ἡ μεταβολή τῆς θερμοκρασίας στό ἐσωτερικό μιάς περιστροφικῆς καμίνου παραγωγῆς τσιμέντου μήκους 100 m.

Στή συνέχεια, κατὰ τή διαδρομή τοῦ ὑλικοῦ πρὸς τή θερμότερη ζώνη τῆς καμίνου, τά στερεά ὀξείδια ἀντιδρῶν μεταξύ τους καί σχηματίζουν τά πυριτικά καί ἀργιλικὰ ἅλατα τοῦ ἀσβεστίου, πού ἀποτελοῦν τά συστατικά τοῦ τσιμέντου. Π.χ. τό πυριτικό τριασβέστιο (Ca_3SiO_5 ἢ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), τό πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4 ἢ

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), τό άργιλικό τριασβέστιο ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ή $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) κλπ. Άνάλογα μέ τή σύνθεση του μίγματος τροφοδοσίας καί τή σύσταση των πρώτων ύλων, ή περιεκτικότητα του προϊόντος τής καμίνου σέ διάφορα όξειδια είναι 62-66% CaO , 20-24% SiO_2 , 4-8% Al_2O_3 καί μικρές προσμίξεις άπό τίς άκαθαρσίες των πρώτων ύλων, όπως 2-3% Fe_2O_3 , 1-2% MgO κλπ.

Γιά νά διευκολυνθεί ή έπαφή καί ή χημική αντίδραση μεταξύ των στερεών όξειδίων στήν κάμινο, απαιτείται νά έχει προηγηθεί θραύση καί άλεση των πρώτων ύλων, ώστε νά μετατραπούν σέ πολύ λεπτή σκόνη, τή **φαρίνα**, μέ κόκκους διαμέτρου μικρότερης άπό 0,001 mm περίπου. Τό προϊόν τής πυρώσεως, πού έξέρχεται θερμό άπό τό στόμιο έξαγωγής τής καμίνου, σχηματίζει μικρούς σκληρούς βώλους, διαμέτρου 3 ως 8 mm. Τό ύλικό αυτό όνομάζεται όστρακο ή **κλίνκερ**. Στο σχήμα 5.3β περιλαμβάνεται τό κεντρικό μέρος ενός έργοστασίου παραγωγής τσιμέντου, πού άποτελείται άπό τήν περιστροφική κάμινο καί τά τμήματα τροφοδοσίας τής, καθαρισμού των καυσαερίων καί ψύξεως του κλίνκερ.

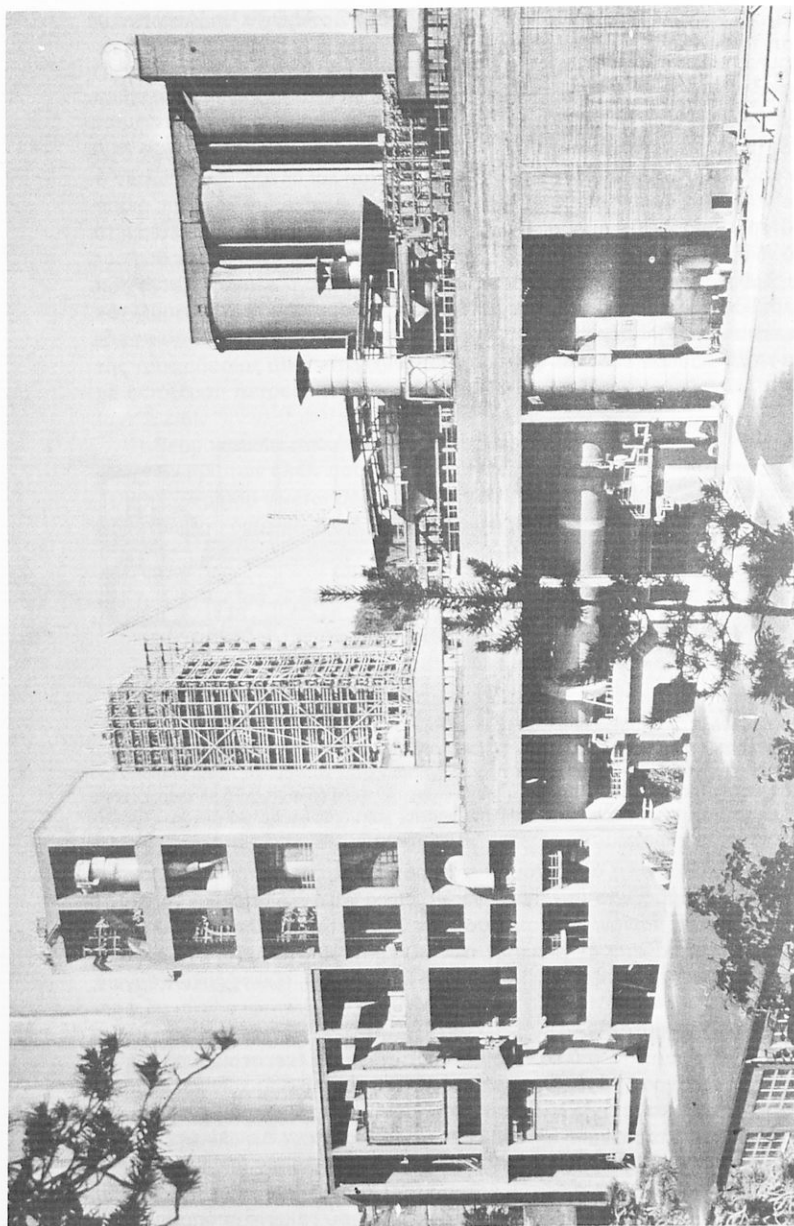


Σχ. 5.3β.

Τό κεντρικό μέρος ενός έργοστασίου παραγωγής τσιμέντου. Τά θερμά άέρια, ύστερα άπό τήν έξόδου τους άπό τήν περιστροφική κάμινο διέρχονται άπό έναν άτμολέβητα καί ή θερμότητά τους χρησιμοποιείται γιά τήν παραγωγή άτμου. Στη συνέχεια, πρίν όδηγηθοún στήν καπνοδόχο, πλένονται μέ νερό γιά τή συγκράτηση τής σκόνης καί τήν άποφυγή ρυπάνσεως του περιβάλλοντος. Τό κλίνκερ ψύχεται στον περιστροφικό ψυκτήρα, κάτω άπό τήν κάμινο, καί μεταφέρεται γιά άλεση.

Στή συνέχεια, τό κλίνκερ άλέθεται σέ σφαιρόμυλους σέ λεπτή σκόνη, αναμινύεται μέ διάφορα πρόσθετα (π.χ. περίπου 3% γύψο καί 10% θηραϊκή γή) καί τό τελικό γκριζοπράσινο προϊόν, τό τσιμέντο, άποθηκεύεται σέ μεγάλα σιλό (σχ. 5.3γ). Κατόπιν συσκευάζεται σέ σάκκους των 50 kg ή άποστέλλεται στά έργοτάξια, στους τόπους άνεγέρσεως των οίκοδομών ή κατασκευής των τεχνικών έργων, σέ χαλύβδινα σιλό, περιεκτικότητας 20 ως 75 τόννων, πού μεταφέρονται μέ φορηγά καί γερανοφόρα αυτοκίνητα.

Η παραγωγή τής φαρίνας, του κλίνκερ καί του τσιμέντου έχει περιγραφεί μέ λεπτομέρειες στήν παράγραφο 1.1, ως παράδειγμα διεξαγωγής φυσικών καί χημικών διεργασιών (σχ. 1.1β καί 1.1γ). Μιά άπό τίς σημαντικότερες φυσικές διεργασίες στά έργοστάσια τσιμέντου είναι ή άλεση. Συγκεκριμένα, είδαμε ότι άλεση έφαρμόζεται σέ δύο στάδια τής παραγωγής: στή μετατροπή των πρώτων ύλων σέ φαρίνα καί στή μετατροπή του κλίνκερ σέ σκόνη τσιμέντου. Χαρακτηριστικό τής σημασίας τής άλέσεως είναι ότι οι σφαιρόμυλοι τής φαρίνας καί του τσιμέντου άπορροφούν



Σχ. 5.3γ.

Γενική άποψη εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου.

Στό υψηλό πολυώροφο κτίριο, αριστερά από την περιστερική κάμινο, είναι τα μηχανήματα θραύσεως, αλέσεως και ανάμιξης των πρώτων υλών και σχηματισμού της φορίνας. Ή συγκράτηση της σκόνης γίνεται στα δύο ηλεκτρόφιλτρα, που διακρίνονται αριστερά, στο χαμηλό κτίριο, μπροστά από τις καπνοδόχους. Δεξιά από βάθος είναι τρία μεγάλα κυλινδρικά σιλό για την αποθήκευση του έτοιμου προϊόντος.

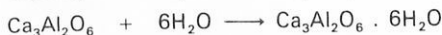
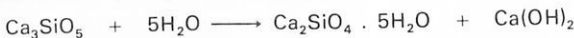
πάνω από τό 65% τής συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας πού καταναλώνεται στά έργοστάσια τσιμέντου. Ή μεγαλύτερη πάντως δαπάνη στή διαμόρφωση του κόστους παραγωγής του τσιμέντου προέρχεται από τήν κατανάλωση του πετρελαίου θερμάνσεως των περιστροφικών καμίνων (πίνακας 5.3.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3.1

Παράδειγμα διαμορφώσεως του κόστους παραγωγής του τσιμέντου

Παράγοντες κόστους	Συμμετοχή %
Καύσιμα (πετρέλαιο)	30
Άποσβεση του κεφαλαίου	17
Πρώτες ύλες	16
Ήλεκτρική ενέργεια	15
Βοηθητικά υλικά καί συντήρηση	10
Έργατικά	7
Γενικά έξοδα	5

Όπως καί στήν περίπτωση του πλαστικού γύψου, ή στερεοποίηση καί ή σκλήρυνση του τσιμέντου μέ τήν προσθήκη νερού όφείλεται στή μετατροπή των περιεχομένων ενώσεων σέ ένυδρα κρυσταλλικά άλατα, όπως π.χ.:



Τό χρώμα του τσιμέντου, πού όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι γκριζοπράσινο, προέρχεται από προσμίξεις όξειδίων του σιδήρου πού υπάρχουν στίς πρώτες ύλες.

Λευκό τσιμέντο, χωρίς προσμίξεις όξειδίων του σιδήρου, παρασκευάζεται από καθαρότερες πρώτες ύλες, καθώς καί μέ ανάμιξη διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2).

5.3.2 Τά προϊόντα του τσιμέντου.

Τό ύδραυλικό κονίαμα πού παρασκευάζεται συνήθως μέ τό τσιμέντο όνομάζεται **σκυροκονίαμα** καί άποτελείται από τσιμέντο, άμμο, σκύρα (χαλίκια) καί νερό. Ό πολτός πού σχηματίζεται από τήν ανάμιξη των παραπάνω υλικών στερεοποιείται σέ 4 ως 6 ώρες στον άέρα ή μέσα στό νερό. Τό δραστικό συστατικό του σκυροκονιάματος (ή **κονία**) είναι μόνο τό τσιμέντο, ενώ ή άμμος καί τά σκύρα είναι τά **άδρανά**.

Ή προσθήκη του γύψου στό τσιμέντο, πού αναφέρθηκε παραπάνω, γίνεται γιά νά επιβραδύνει τήν πήξη του σκυροκονιάματος καί νά δώσει τόν απαιτούμενο χρόνο γιά τή μεταφορά καί τή διαμόρφωσή του όσο είναι άκόμα σέ εύπλαστη μορφή. Ή δράση του γύψου όφείλεται στήν καθυστέρηση πού προκαλεί στή διάχυση του νερού μέσα στή μάζα του σκυροκονιάματος. Έξάλλου ή προσθήκη τής θηραϊκής γής (όρυκτό πλούσιο σέ διοξείδιο του πυριτίου) ή άλλων φθηνών υλικών πού συμμετέχουν επίσης στή στερεοποίηση, γίνεται γιά τή μείωση του κόστους του προϊόντος.

Τό στερεό πού σχηματίζεται μέ τήν πήξη του σκυροκονιάματος όνομάζεται **σκυρόδεμα** (μπετόν) καί έχει μεγάλη μηχανική άντοχή, Ιδίως όταν τό τσιμέντο περιέχει

σέ μεγάλο ποσοστό πυριτικό τριασβέστιο, γιατί τό ένυδρο $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ είναι ιδιαίτερα άνθεκτικό. Ή διαδικασία τής σκληρύνσεως τοῦ σκυροδέματος είναι άργή καί διαρκεί μεγάλο χρονικό διάστημα. Ή πλήρης άντοχή του άποκτάται 12 περίπου μήνες ύστερα από τήν πήξη ή καί περισσότερο.

Όταν απαιτείται νά έχει τό σκυρόδεμα αύξημένη άντοχή, τοποθετοῦνται χαλύβδινες ράβδοι ή πλέγματα στά καλούπια πού χύνεται καί στερεοποιείται τό σκυροκόνιαμα. Μέ τήν πήξη, ένσωματώνεται ό χαλύβδινός αύτός όπλισμός καί τό ένισχυμένο συμπαγές σώμα πού σχηματίζεται όνομάζεται **όπλισμένο σκυρόδεμα** (μπετόν άρμέ).

Ένισχυμένα προϊόντα κατασκευάζονται επίσης μέ προσθήκη άμιάντου στό τσιμέντο. Ό άμιάντος, πού είναι όρυκτό ένυδρο πυριτικό άλας τοῦ άσβεστίου καί τοῦ μαγνησίου, άντέχει Ικανοποιητικά στήν επίδραση τών ύψηλών θερμοκρασιών, τών όξέων καί άλλων διαβρωτικῶν σωμάτων. Είναι δηλαδή ένα πυρίμαχο καί όξύμαχο ύλικό. Στή φύση βρίσκεται σέ μορφή συσσωματωμάτων από ίνες μεγάλης μηχανικής άντοχής.

Μέ τήν άνάμιξη Ινῶν άμιάντου, τσιμέντου καί νεροῦ σχηματίζεται πολτός πού στερεοποιείται σέ καλούπια καί δίνει τά προϊόντα τοῦ **άμιαντοτσιμέντου**. Οι ίνες τοῦ άμιάντου ένισχύουν τήν άντοχή τοῦ άμιαντοτσιμέντου, όπως ό χαλύβδινος όπλισμός στό μπετόν άρμέ. Τά κυριότερα προϊόντα από άμιαντοτσιμέντο είναι επίπεδες πλάκες γιά τήν κατασκευή χωρισμάτων στίς οικοδομές, σωλήνες γιά άρδεύσεις, άποχετεύσεις, προστασία καλωδίων κλπ. καί κυματοειδή φύλλα γιά τήν επικάλυψη στεγῶν (σχ. 5.3δ).

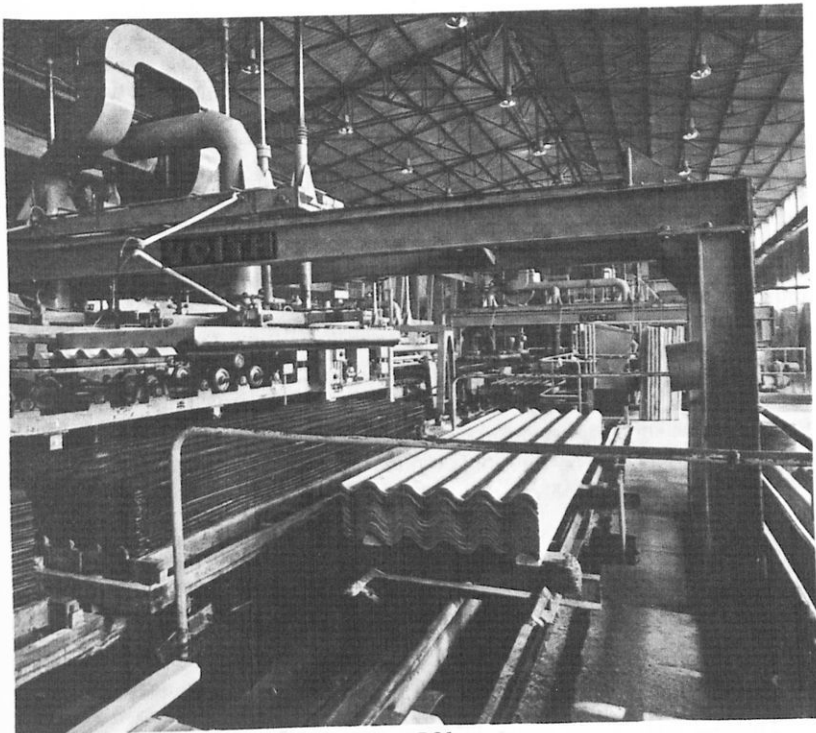
5.3.3 Ή Έλληνική τσιμεντοβιομηχανία.

Τό τσιμέντο παράγεται σέ τεράστιες ποσότητες στόν κόσμο, συμβαδίζοντας μέ τήν οικοδομική δραστηριότητα καί τήν κατασκευή τεχνικῶν έργων. Ή παγκόσμια έτήσια παραγωγή τσιμέντου είναι περίπου 900 έκατομμύρια τόνοι, από τούς όποιους 150 έκατομμύρια παράγονται στή Σοβιετική Ένωση καί 120 έκατομμύρια στίς Η.Π.Α. Στόν πίνακα 5.3.2 αναγράφεται ή έτήσια παραγωγή τσιμέντου στίς κυριότερες παραγωγές χώρες τής Εύρώπης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3.2
Έτήσια παραγωγή τσιμέντου στίς Εύρωπαϊκές χώρες

Χώρα	Παραγωγή
Ίταλία	40.000.000 t
Δυτ. Γερμανία	36.000.000 t
Γαλλία	33.000.000 t
Ίσπανία	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

Στήν Ελλάδα υπάρχουν άφθονες πρῶτες ύλες γιά τήν παραγωγή τσιμέντου (ά-



Σχ. 5.36.

Έργοστάσιο παραγωγής κυματοειδών φύλλων άμιαντοτσιμέντου.

σβεστόλιθος, άργιλος, γύψος). Τό πετρίλαιο δμως γιά τή Θέρμανση τών καρίνων, πού όπως είδαμε έχει τή μεγαλύτερη συμμετοχή στό κόστος παραγωγής τού τσιμέντου, εισάγεται από τό έξωτερικό.

Όπως δείχνει ό πίνακας 5.3.2, ή Έλλάδα είναι μία από τίς μεγάλες παραγωγές χώρες τσιμέντου στήν Εύρώπη. Διαπιστώνομε μάλιστα ότι ή Έλλάδα παίρνει τήν πρώτη θέση άν ή σύγκριση γίνει σέ σχέση μέ τόν πληθυσμό τής κάθε εύρωπαϊκής χώρας. Πολλά μεγάλα έργοστάσια λειτουργούν στήν Άττική, στή Θεσσαλονίκη, στό Βόλο, στή Χαλκίδα, στήν Πάτρα, ένώ συνεχώς ιδρύονται καινούργια. Περίπου 30% τής ελληνικής παραγωγής τσιμέντου έξάγεται στό έξωτερικό καί κυρίως στίς Άραβικές χώρες καί στήν Άφρική.

5.4 Ύαλουργία.

Στίς κάθετες βιομηχανίες, συνήθως, τά τελικά προϊόντα δέν παράγονται στήν ίδια βιομηχανική μονάδα πού κατεργάζεται τίς πρώτες ύλες, άλλα μεσολαβεί μία σειρά από ένδιάμεσα προϊόντα. Π.χ. οι άμιαντοτσιμεντοσωλήνες κατασκευάζονται σέ διαφορετική μονάδα από τό έργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου, οι μεταλλικές κατασκευές έκτελούνται χωριστά από τίς μεταλλουργίες έξαγωγής τών μετάλλων

κλπ. Ἡ ὑαλουργία, ὅμως, ἀποτελεῖ ἐξαίρεση, γιατί εἶναι μιά κάθετη βιομηχανία, ὅπου τὰ τελικά προϊόντα, τὰ γυάλινα δηλαδή ἀντικείμενα, κατασκευάζονται στήν ἴδια μονάδα πού παράγει καί τό ὑλικό κατασκευῆς τους, δηλαδή τό γυαλί.

5.4.1 Οἱ ποιότητες τοῦ γυαλιοῦ.

Ἡ σπουδαιότερη πρώτη ὕλη γιά τήν παραγωγή τοῦ γυαλιοῦ εἶναι ἡ πυριτική (ἡ χαλαζιακή) ἄμμος, ὅπως εἶναι ἡ ἄμμος τῆς θάλασσας, ἡ ὁποία ὅταν εἶναι καλῆς ποιότητας ἀποτελεῖται ἀπό καθαρό διοξείδιο τοῦ πυριτίου. Οἱ ἄλλες πρώτες ὕλες εἶναι διαφορετικές, ἀνάλογα μέ τή χρήση καί τίς ἰδιότητες τῶν γυάλινων προϊόντων. Στόν πίνακα 5.4.1 βλέπομε ὅτι γιά τήν παραγωγή τῶν κοινῶν γυάλινων εἰδῶν (ποτήρια, μπουκάλια, ἠλεκτρικοί λαμπτήρες) καί τῶν ὑαλοπινάκων τῶν παραθύρων χρησιμοποιοῦνται ἀσβεστόλιθος, σόδα (ἀνθρακικό νάτριο) καί ἀργιλοπυριτικά ὀρυκτά. Τά ὄργανα τῶν χημικῶν ἐργαστηρίων, οἱ γυάλινες βιομηχανικές συσκευές, τὰ θερμόμετρα ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν καί τὰ γυάλινα μαγειρικά σκεύη πυρέξ κατασκευάζονται ἀπό βοριοπυριτικό γυαλί, πού ἀντέχει σέ ἀπότομες μεταβολές τῆς θερμοκρασίας καί εἶναι περισσότερο δύστηκτο ἀπό τό κοινό γυαλί. Γιά τὰ ὀπτικά γυαλιά καί τὰ κρυστάλλινα ἐπιτραπέζια ἢ διακοσμητικά ἀντικείμενα χρησιμοποιεῖται ποτάσσα (ἀνθρακικό κάλιο) καί μίνιο (ὀξείδιο τοῦ μολύβδου).

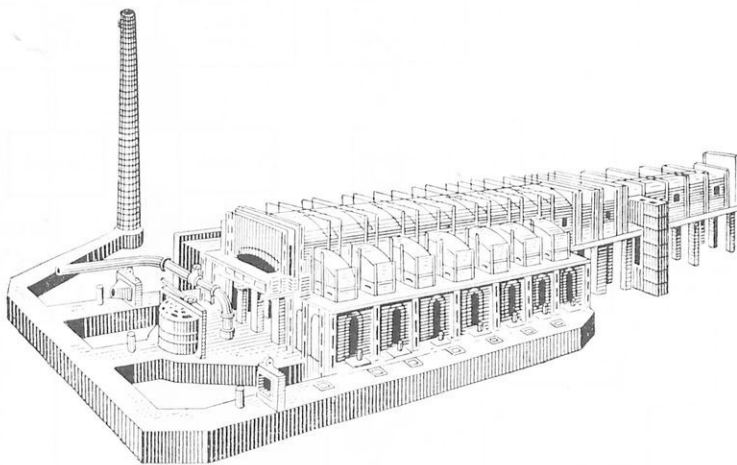
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.1

Οἱ πρώτες ὕλες γιά τήν παραγωγή τῶν κυριότερων ποιητῶν γυαλιοῦ

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

5.4.2 Ἡ παραγωγή τοῦ γυαλιοῦ.

Ὑστερα ἀπό τή θραύση, ἄλεση, ζύγιση καί ἀνάμιξη τους, οἱ πρώτες ὕλες μεταφέρονται στήν κάμινο τήξεως καί θερμαίνονται σέ θερμοκρασία περίπου 1500°C γιά τήν παραγωγή τοῦ κοινοῦ γυαλιοῦ καί τοῦ κρυστάλλου καί σέ θερμοκρασία περίπου 1700°C γιά τήν παραγωγή τοῦ δύστηκτου βοριοπυριτικοῦ γυαλιοῦ. Οἱ κάμινοι τῆς ὑαλουργίας ἀποτελοῦνται, συνήθως, ἀπό μιά μεγάλη ρηχή λεκάνη, χωρητικότητας μέχρι 1000 τόννων περίπου, ἡ ὁποία θερμαίνεται μέ τήν καύση πετρελαίου στό χώρο πάνω ἀπό τήν ἐπιφάνεια τοῦ φορτίου (σχ. 5.4α). Τά θερμά καυσάεiria τῆς καμίνου, πρίν ἀποσταλοῦν στήν καπνοδόχο, διοχετεύονται μέσα ἀπό ἕνα θάλαμο κτισμένο μέ πυρίμαχα τοῦβλα καί τόν θερμαίνουν. Ὅταν ὕστερα ἀπό ἕνα χρονικό διάστημα ὁ θάλαμος θερμανθεῖ ἀρκετά, μετατοπίζονται οἱ σῦρτες στήν ἐξοδό του καί τὰ καυσάεiria διοχετεύονται σέ ἄλλον ὅμοιο θάλαμο, ἐνῶ μέσα ἀπό τόν πρῶτο θάλαμο διέρχεται τώρα καί προθερμαίνεται ὁ ἀέρας καύσεως τοῦ πετρελαίου. Ἡ διέλευση τοῦ ἀέρα προκαλεῖ τήν ψύξη τοῦ θαλάμου καί ὅταν ἡ θερ-



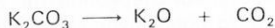
Σχ. 5.4α.

Τό κτίριο της καμίνου τήξεως του γυαλιού σέ εργοστάσιο ύαλουργίας. Τά καυσαέρια απομακρύνονται πρὸς τὴν καπνοδόχο ἀπὸ τὸ κάτω μέρος τῆς καμίνου. Ἡ ἐξαγωγή τοῦ τήγματος τοῦ γυαλιοῦ καί ἡ μορφοποίηση τῶν προϊόντων γίνεται στὸν ἐπάνω ὄροφο τοῦ κτιρίου.

μοκρασία του πέσει κάτω ἀπὸ τοὺς 700°C περίπου γίνεται ἀναστροφή τῆς κυκλοφορίας τοῦ ἀέρα καὶ τῶν ἀερίων. Δηλαδή μετατοπίζονται πάλι οἱ σύρτες στὶς προηγούμενες θέσεις τους καὶ τὰ καυσαέρια στέλνονται νὰ ξαναθερμάνουν τὸν πρῶτο θάλαμο, ἐνῶ ὁ ἀέρας προθερμαίνεται περνώντας ἀπὸ τὸν δεῦτερο.

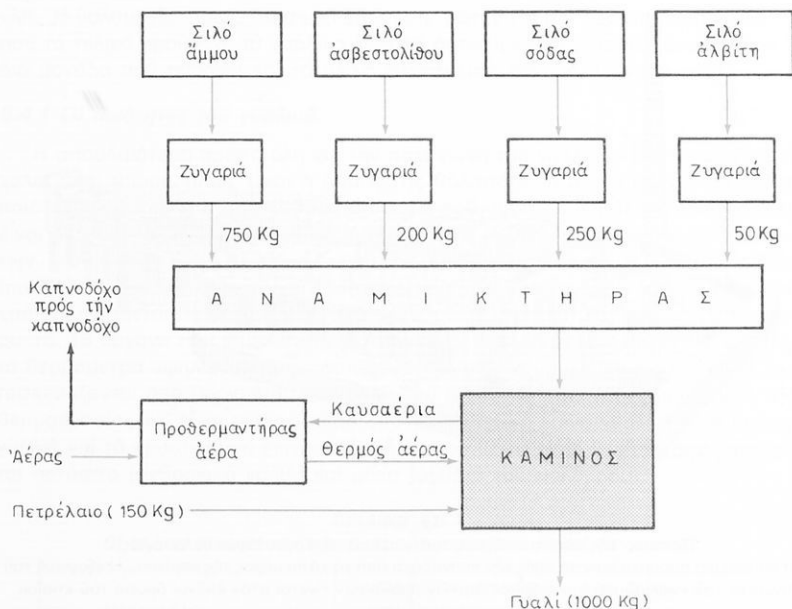
Ἡ ἐναλλακτικὴ αὐτὴ λειτουργία τῶν θαλάμων προθερμάνσεως τοῦ ἀέρα συνεχίζεται ἀδιάκοπα καὶ ἔτσι ὁ ἀέρας καύσεως φθάνει στὴν κάμινο προθερμασμένος πᾶντα σέ ἀρκετὰ ὑψηλὴ θερμοκρασία. Μὲ τὸν τρόπο αὐτὸ ἀνακτήσεως τῆς θερμότητος τῶν καυσαερίων καὶ μεταδόσεώς της στὸν ἀέρα καύσεως, ἐξασφαλίζεται συγχρόνως ἐξοικονόμηση ἐνέργειας καὶ ὑψηλὴ θερμοκρασία στὴν κάμινο.

Οἱ ἀνθρακικὲς ἐνώσεις, πού τροφοδοτοῦνται στὴν κάμινο, διασπῶνται μὲ τὴν ἐπίδραση τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας,



καὶ στὴ συνέχεια τὰ ὀξείδια τῶν μετάλλων πού σχηματίσθηκαν ἀντιδρῶν μὲ τὴν ἄμμο καὶ δίνουν τὸ τήγμα τοῦ γυαλιοῦ. Π.χ. τὸ κοινὸ γυαλὶ ἀντιστοιχεῖ περίπου στὴν σύσταση $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$. Τὸ διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα, πού ἐκλύεται ἀπὸ τὶς παραπάνω θερμικὲς διασπάσεις, σχηματίζει φυσαλίδες καὶ διαφεύγει ἔξω ἀπὸ τὸ τήγμα.

Χάρη στὴ συνεχὴ λειτουργία τῆς καμίνου καὶ στὴν ἀνάκτηση θερμότητος, ἡ κατανάλωση τοῦ πετρελαίου γιὰ τὴν τήξη ἐνὸς τόννου γυαλιοῦ δέν ξεπερνᾷ συνήθως



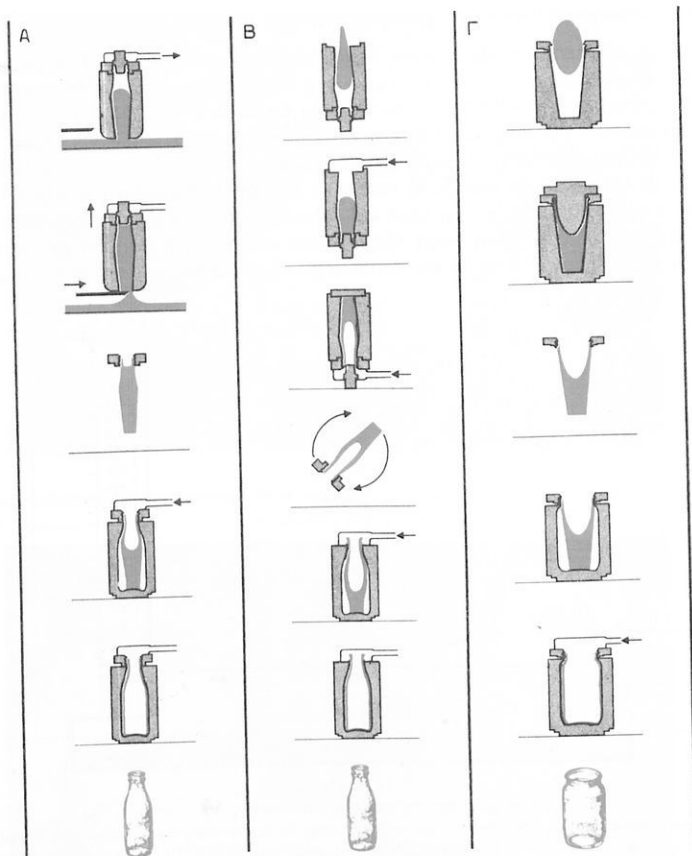
Σχ. 5.4β.

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

τά 150 kg (σχ. 5.4β). Υπάρχουν επίσης κάμινοι ύαλουργίας, μικρού σχετικά μεγέθους, οι οποίες αντί να θερμαίνονται με καύση πετρελαίου, θερμαίνονται με ηλεκτρικές αντίστασεις. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στίς 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, μιά καθορισμένη δόση τήγματος γυαλιού τοποθετείται στο αντίστοιχο καλούπι και με έμφυσηση πιεσμένου αέρα αποκτά το επιθυμητό σχήμα, ψύχεται και στερεοποιείται. Στο σχήμα 5.4γ φαίνονται τρία άπλοποιημένα 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 έπακολουθεί άμέσως. 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.

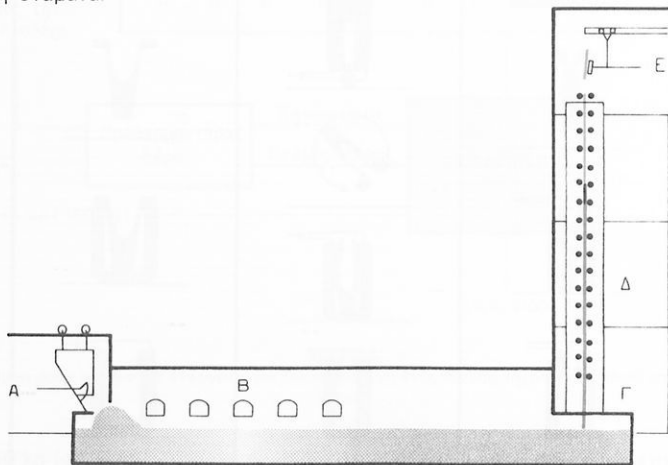
Οι φάσεις παραγωγής γυάλινων φιαλών σέ δύο διαδοχικά καλούπια.

τα από πάνω, έμφυσάται πιεσμένος άέρας στό λαιμό καί στόν πυθμένα, καί ή ήμι-διαμορφωμένη φιάλη άναστρέφεται πρίν τοποθετηθεί στό δεύτερο καλούπι. Άπό πάνω έπίσης ρίχνεται ή δόση καί στην περίπτωση τής παραγωγής εύρυστόμων φιαλών (βάζων) του παραδείγματος Γ, ή άρχική όμως διαμόρφωση στό πρώτο καλούπι γίνεται μέ τήν πίεση ενός έμβόλου καί όχι μέ άέρα.

Τά καλούπια τών ύαλουργικών μηχανών παρουσιάζουν σημαντική φθορά στην έπιφάνειά τους λόγω τών θερμικών καταπονήσεων. Οί καταπονήσεις αυτές προκαλούνται άπό τίς συνεχείς καί μεγάλες έναλλαγές τής θερμοκρασίας τους μεταξύ τών 1000-1100°C τής τηγμένης δόσεως του γυαλιού καί τών 600°C του διαμορφωμένου άντικειμένου. Άν καί είναι κατασκευασμένα άπό ειδικό πυρίμαχο χυτοσίδηρο, τά καλούπια αυτά δέν άντέχουν συνήθως σέ χρησιμοποίηση για τήν παραγωγή περισσότερων άπό 500.000 άντικείμενα περίπου.

5.4.4 Ἡ παραγωγή τῶν ὑαλοπινάκων.

Ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἐπίσης ἡ παραγωγή ὑαλοπινάκων. Ἡ συνηθισμένη μέθοδος εἶναι νά ἀφήνεται νά πέσει κάπως ἡ θερμοκρασία στή μιά ἄκρη τῆς καμίνου (περίπου στούς 1000°C) μέ ἀποτέλεσμα νά αὐξάνει τό ἰξῶδες τοῦ τήγματος. Συγκεκριμένα, τό τηγμένο γυαλί γίνεται ἀρκετά παχύρρευστο, ὥστε νά εἶναι δυνατό νά ἀνασύρεται ἀπό περιστρεφόμενα ψυχόμενα ράουλα σέ μορφή λεπτοῦ φύλλου (σχ. 5.4δ). Κατά τή διαδρομή του πρὸς τά πάνω τό γυάλινο φύλλο ψύχεται βαθμιαῖα, γίνεται στερεό καί σκληρό καί τελικά κόβεται σέ μεγάλα ἐπίπεδα τεμάχια. Συγχρόνως, στήν ἄλλη ἄκρη τῆς καμίνου εἰσάγεται ἡ ἀντίστοιχη ποσότητα πρώτων ὑλῶν, ὥστε ἡ λεκάνη τῆς καμίνου νά εἶναι πάντα γεμάτη καί ἡ παραγωγή νά μή σταματᾷ.

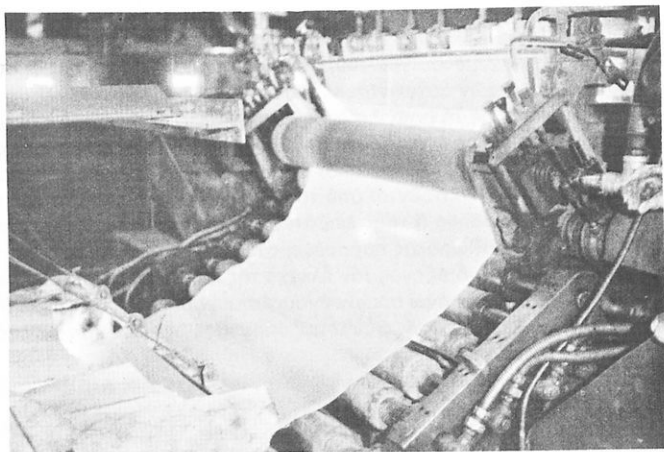


Σχ. 5.4δ.

Πλάγια ὄψη μιᾶς ἐγκαταστάσεως παραγωγῆς ὑαλοπινάκων.

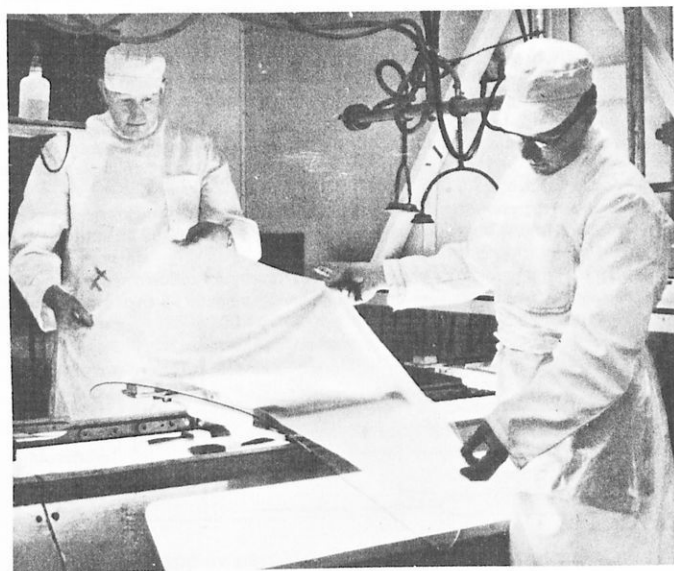
A) Βαγονέτο τροφοδοσίας τῆς καμίνου μέ πρώτες ὑλές. B) Καυστήρες πετρελαίου στή θερμότερη ζώνη τῆς καμίνου (1500°C). Γ) Ζώνη μειωμένης θερμοκρασίας (1000°C). Δ) Ἀνύψωση τοῦ συνεχοῦς γυάλινου φύλλου. E) Κοπή καί μεταφορά τῶν ὑαλοπινάκων. Τό πλάτος τοῦ γυάλινου φύλλου εἶναι συνήθως 2 m περίπου καί τό ὕψος τῆς διαδρομῆς του 10 m.

Ἡ μέθοδος τῆς **συνεχοῦς χυτεύσεως** εἶναι μιά τροποποίηση τῆς παραπάνω μεθόδου παραγωγῆς ὑαλοπινάκων, ὅπου τό ψυχόμενο γυαλί δέν κινεῖται πρὸς τά πάνω ἀλλά ὀριζόντια ἢ πρὸς τά κάτω (σχ. 5.4ε). Τό παχύρρευστο τήγμα τοῦ γυαλιοῦ χύνεται σέ ἓνα στενό χωρὸ, ἀνάμεσα σέ μιά ψυχόμενη ἐπιφάνεια καί ἓνα περιστρεφόμενο ράουλο, πού ἀφήνουν μεταξύ τους μιά σχισμὴ. Καθὼς τό γυαλί διαρρέει ἀργὰ ἀπὸ τή σχισμὴ, σχηματίζει ἓνα λεπτό φύλλο πού τό παραλαμβάνουν ἄλλα ψυχόμενα ράουλα μέχρι τὴν τελικὴ στερεοποίησή του σέ ἐπίπεδη μορφὴ καί τὴν κοπή του σέ τεμάχια. Ἡ μέθοδος εἶναι κατάλληλη καί γιὰ τὴν παραγωγή ὑαλοπινάκων ἐνισχυμένων μέ μεταλλικὸ πλέγμα. Μέσα στή σχισμὴ ἀποχύσεως τοῦ τηγμένου γυαλιοῦ προωθείται, μέ τὴν ἴδια ταχύτητα, ἓνα πλέγμα ἀπὸ λεπτά σύρματα. Τό γυαλί περιβάλλει τό πλέγμα, στερεοποιεῖται ἐνσωματώνοντάς το, καί ὁ ὑαλοπίνακας ἀποκτᾷ αὐξημένη ἀντοχή.



Σχ. 5.4ε.

Παραγωγή ύαλοπινάκων με τη μέθοδο της συνεχούς χυτεύσεως. Τό γυάλινο φύλλο κυλάει πάνω στα ψυχόμενα ράουλα.



Σχ. 5.4στ.

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

5.4.5 Τό γυαλί ασφάλειας.

Ένα άλλο είδος ενισχυμένου γυαλιού, που χρησιμοποιείται κυρίως στους άνεμοθώρακες (πάρ-μπρίζ) των αυτοκινήτων, κατασκευάζεται με συγκόλληση δυο δμοιων φύλλων γυαλιού, με τη βοήθεια ενός λεπτού αλλά ανθεκτικού φύλλου διαφανούς πλαστικού, σέ μορφή σάντουιτς (σχ. 5.4στ). Αν σέ περίπτωση ισχυρής προσκρούσεως, τό διπλό (ή μάλλον τριπλό) αυτό γυαλί σπάσει, τά θραύσματα δέν διασκορπίζονται άλλα συγκρατούνται από τό πλαστικό φύλλο καί έτσι δέν προκαλούν τραυματισμό στον οδηγό ή τούς επιβάτες του αυτοκινήτου. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι ο άνεμοθώρακας παραμένει στη θέση του καί ή ορατότητα διατηρείται, ώστε νά μή χάνει ο οδηγός τόν έλεγχο τής κατευθύνσεως του αυτοκινήτου. Γιαυτό τό λόγο τό παραπάνω προϊόν ονομάζεται **γυαλί ασφάλειας**. Διεθνώς δνομάζεται επίσης τρίπλεξ λόγω τής σύνθετης ύποστάσεώς του από τρία επάλληλα φύλλα (γυαλί-πλαστικό-γυαλί).

5.5 Έρωτήσεις καί Άσκήσεις.

1. Ποιός είναι ο λόγος τής προσθήκης άμμου στο κοινό κονίαμα;
2. Σέ τί διαφέρει ο τρόπος δράσεως των άερικών καί των υδραυλικών κονιαμάτων;
3. Σέ ένα εργοστάσιο παραγωγής πλαστικού γύψου μελετάται ή προσθήκη νέων βραστήρων γιά τήν αύξηση τής ήμερήσιας παραγωγής κατά 100 τόννους. Η αίθουσα του εργοστασίου, που προορίζεται γιά τήν εγκατάσταση των βραστήρων, έχει σχετικά χαμηλή όροφή καί δέν είναι δυνατή ή τοποθέτηση συσκευών μεγαλύτερου ύψους από 5 m. Επίσης, λόγω στενότητας χώρου, δέν είναι δυνατή ή μεταφορά συσκευών διαμέτρου μεγαλύτερης από 2 m. Χρησιμοποιήστε τόν πίνακα 5.2.1 γιά νά εκλέξετε τό μέγεθος καί τό ελάχιστο απαιτούμενο πλήθος βραστήρων γιά τήν επιθυμητή αύξηση τής παραγωγής. Επίσης, υπολογίστε τήν ήμερήσια παραγωγή πλαστικού γύψου που άντιστοιχεί στή μονάδα όγκου του κάθε βραστήρα καί προσδιορίστε ποιά είναι τό άποδοτικότερο, ως πρό τήν άποψη αυτή, μέγεθος από τούς βραστήρες του πίνακα. *
4. Γιατί συγχρόνως μέ τήν άλεση παρατηρείται καί ξήρανση του φυσικού γύψου;
5. Γιατί άπαιτείται νά προηγηθεί λεπτή άλεση των πρώτων ύλων του τσιμέντου πριν τροφοδοτηθούν στήν περιστροφική κάμινο;
6. Ποιοί είναι οι λόγοι τής προσθήκης γύψου καί θηραϊκής γής στο τσιμέντο;
7. Ποιά είναι ή όμοιοτητα στή συμπεριφορά του άμιαντοτσιμέντου καί του όπλισμένου σκυροδέματος;
8. Υποθέστε ότι ή τιμή του πετρελαίου είναι 10.000 δρχ/τόννος καί καθορίστε μέχρι ποιά τιμή τής ηλεκτρικής ενέργειας οι ηλεκτρικές κάμινοι τής ύαλουργίας μπορούν νά είναι άνταγωνιστικές μέ τίς καμίνοους που θερμαίνονται μέ πετρέλαιο. *
9. Πώς προέρχεται ή όνομασία τρίπλεξ γιά τά γυαλιά ασφάλειας;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

6.1 Μεταλλευτική και μεταλλουργική παραγωγή.

6.1.1 Τά μέταλλα.

Στή φύση υπάρχουν 83 μεταλλικά στοιχεία. Όκτώ όμως μόνον από αυτά βρίσκονται σε αρκετή αφθονία και παράγονται με σχετικά χαμηλό κόστος, πού νά ἐπιτρέπει τή χρησιμοποίησή τους σε μεγάλες ποσότητες στις μεταλλικές κατασκευές και σε άλλες εφαρμογές: ο σίδηρος, τό άλουμίνιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, τό νικέλιο, ο κασσίτερος και τό μαγνήσιο (πίνακας 6.1.1). Σε πολύ μικρότερες, αλλά πάντως αξιόλογες ποσότητες, χρησιμοποιούνται επίσης τό χρώμιο, τό μαγγάνιο, τό κοβάλτιο, τό αντιμόνιο, τά πολύτιμα μέταλλα άργυρος και χρυσός και όρισμένα άλλα άκόμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1.1

Η παραγωγή και τά αποθέματα των μετάλλων μεγάλης χρήσεως

Μέταλλο	Παγκόσμια έτήσια παραγωγή	Αποθέματα του μετάλλου στα γνωστά μεταλλεύματα
Σίδηρος	750.000.000 τόννοι	100 δισεκατομμύρια τόννοι
Άλουμίνιο	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 άλάτων μαγνησίου διαλυμένων στο θαλασσινό νερό.

Τό κόστος των διαφόρων μετάλλων διαμορφώνεται ανάλογα με τήν αφθονία, τή ζήτηση και τίς δαπάνες παραγωγής τους. Οι τιμές του πίνακα 6.1.2 μάς βοηθούν νά σχηματίσουμε μία ιδέα σχετικά με τίς μεγάλες διαφορές πού 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 δέν υπάρχουν άλλα φθηνότερα υλικά πού νά έχουν τίς άπαι-

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1.2

Οι τιμές των σπουδαιότερων μετάλλων στη διεθνή αγορά

Μέταλλο	Τιμή	Μέταλλο	Τιμή
Σίδηρος (χυτοσίδηρος)	14 δρχ/kg	Νικέλιο	350 δρχ/kg
Σίδηρος (χάλυβας)	22 δρχ/kg	Χρώμιο	400 δρχ/kg
Μόλυβδος	45 δρχ/kg	Τιτάνιο	450 δρχ/kg
Ψευδάργυρος	50 δρχ/kg	Κασσίτερος	800 δρχ/kg
Μαγγάνιο	80 δρχ/kg	Μολυβδαίνιο	1000 δρχ/kg
Άλουμίνιο	85 δρχ/kg	Κοβάλτιο	2000 δρχ/kg
Χαλκός	90 δρχ/kg	Άργυρος	22 δρχ/g
Άντιμόνιο	200 δρχ/kg	Χρυσός	900 δρχ/g
Μαγνήσιο	250 δρχ/kg	Λευκόχρυσος	1000 δρχ/g

τούμενες ιδιότητες για μία ορισμένη χρήση. Π.χ. για μία απλή μεταλλική κατασκευή (ένα υποστήριγμα, μία στέγη, ένα δοχείο, μία καπνοδόχο, μία σκάλα κλπ.) δεν θα χρησιμοποιηθεί βέβαια νικέλιο, όταν η κατασκευή αυτή μπορεί να γίνει εξίσου ανθεκτική και γενικότερα ικανοποιητική με χρησιμοποίηση σιδήρου. Έδω παρατηρούμε ότι τα μεταλλουργικά προϊόντα παρουσιάζουν συνήθως μία 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 όξινη ή αλκαλική συμπεριφορά στα άνοργα χημικά προϊόντα, η ένωση με το νερό ή το διοξείδιο του άνθρακα στα συστατικά των δομικών υλικών κλπ), ενώ αντίθετα στα μέταλλα ή άξια τους καθορίζεται κυρίως από τις φυσικές τους ιδιότητες (μηχανική αντοχή, σκληρότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα κλπ).

6.1.2 Τα μεταλλεύματα.

Πρώτες ύλες για την παραγωγή των μετάλλων είναι τα **μεταλλεύματα**, δηλαδή όρυκτά 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 μία διαδικασία **έμπλουτισμού** 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).

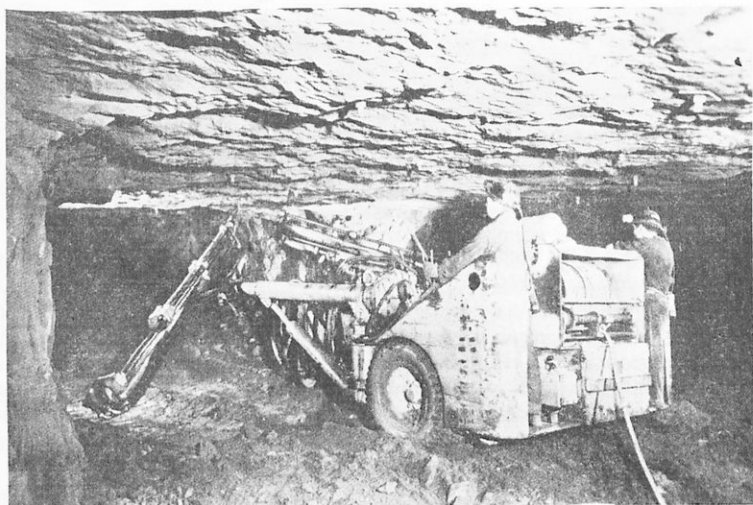
Η απαιτούμενη ελάχιστη περιεκτικότητα για να χαρακτηριστεί ένα όρυκτο ως μεταλλευμα, κατάλληλο για οικονομικά αποδοτική μεταλλουργική κατεργασία, εξαρτάται από την τιμή πώλησής του μετάλλου. Π.χ. τα μεταλλεύματα του σιδήρου πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 30% Fe για να συμφέρει η κατεργασία τους. Για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

Οι ποσότητες των μεταλλευμάτων που περιέχονται στο υπέδαφος της γης δεν



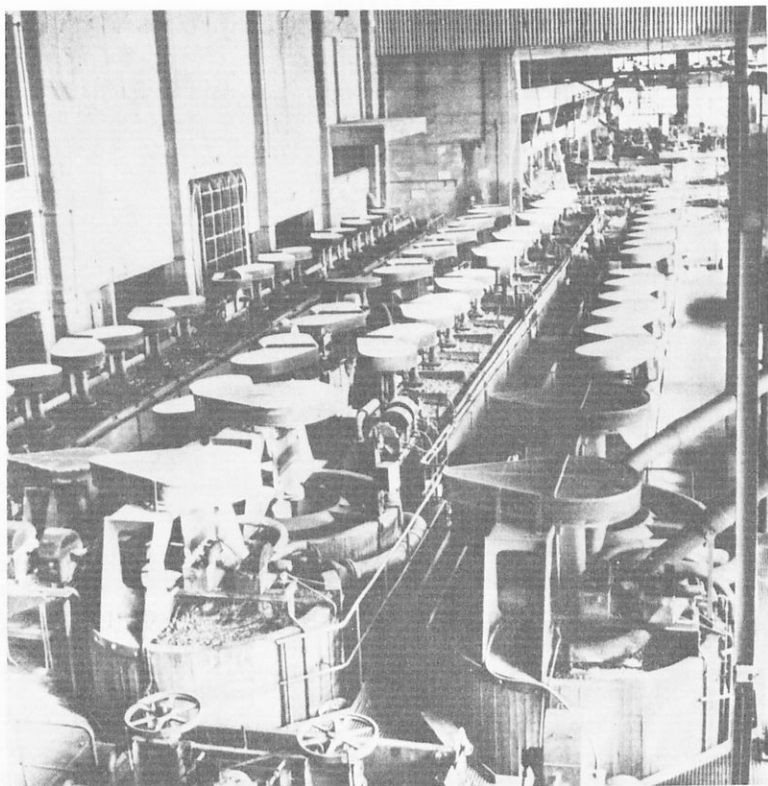
Σχ. 6.1α.

Όρυχείο επιφανειακής εξορύξεως βωξίτη (μεταλλεύματος του άλουμινίου) στην Κεντρική Έλλάδα.



Σχ. 6.1β.

Υπόγεια εξόρυξη σιδηρομεταλλεύματος σε στοά όρυχείου με χρησιμοποίηση διατρητικού οχήματος.



Σχ. 6.1γ.

Συσκευές επίπλεүүσεως σέ μεγάλη εγκατάσταση έμπλουτισμού μικτών θειούχων μεταλλευμάτων μολύβδου καί ψευδαργύρου στή Βόρειο Έλλάδα, ήμερήσιας δυναμικότητας 1200 τόννων. Ή περιεκτικότητα σέ μολύβδο αύξάνει από 3,5% σέ 65% καί τού ψευδαργύρου από 5% σέ 55%.

είναι άπεριόριστες. Ειδικότερα, βλέπομε στόν πίνακα 6.1.1 ότι τά γνωστά άποθέματα μεταλλευμάτων γιά τήν εξαγωγή όρισμένων μετάλλων είναι πολύ περιορισμένα. Ύπολογίζομε εύκολα ότι άν δέν αύξηθοϋν τά γνωστά άποθέματα μέ τήν άνακάλυψη νέων κοιτασμάτων καί άν διατηρηθεί ό σημερινός ρυθμός παραγωγής, τά μεταλλεύματα π.χ. τού μολύβδου θά έπαρκέσουν γιά 25 μόνο χρόνια, τού ψευδαργύρου γιά 20 χρόνια καί τού κασιιτέρου γιά 13 σχεδόν χρόνια. Ή γρήγορη έξάντληση τών μεταλλευμάτων, καθώς άλλωστε καί τών άλλων φυσικών πόρων, δημιουργεί σοβαρά προβλήματα γιά τή μελλοντική τεχνική άνάπτυξη τής άνθρωπότητας, καί μάλιστα σέ πολύ σύντομο χρονικό διάστημα.

Στά μεταλλεύματα, τά μέταλλα βρίσκονται συνήθως σέ όξειδωμένη μορφή (όξειδια, άλατα) καί έπομένως οι διεργασίες γιά τήν εξαγωγή τους είναι στίς περισσότερες περιπτώσεις άναγωγικές. Οι διεργασίες αυτές είτε διεξάγονται σέ ύψηλές

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 **ύδρομεταλλουργία** και την **ηλεκτρομεταλλουργία**.

6.1.3 Ο όρυκτός πλούτος της Ελλάδας.

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

Τό σπουδαιότερο από τά ελληνικά μεταλλεύματα είναι ό βωξίτης, κύρια πρώτη ύλη γιά τήν παραγωγή τού αλουμινίου. Τά αποθέματα βωξίτη στήν όρεινή περιοχή Οίτης — Γκιώνας — Παρνασσού — Έλικώνα ύπολογίζονται σε ένα δισεκατομμύριο τόννους περίπου, και αντιστοιχούν στό 5% τών παγκοσμίων αποθεμάτων γιά τό σημαντικό αυτό μετάλλευμα. Οι ποσότητες βωξίτη πού εξορύσσονται κάθε χρόνο στα ελληνικά όρυχεία είναι περίπου 3.000.000 τόννοι. Δηλαδή, τά γνωστά αποθέματα θά επαρκέσουν γιά πάρα πολλά χρόνια, ενώ είναι λογικό νά αναμένεται ότι θά ανακαλυφθούν στό μέλλον και νέα κοιτάσματα βωξίτη. Ο όρυκτός πλούτος τής χώρας περιλαμβάνει επίσης αξιόλογα αποθέματα μεταλλευμάτων νικελίου, σιδήρου, μολύβδου, ψευδαργύρου, χρωμίου, μαγγανίου και άλλων μετάλλων. Η αξία τών ελληνικών μεταλλευμάτων και μεταλλουργικών προϊόντων πού εξαγονται στό έξωτερικό, φθάνει στό 25% περίπου τής συνολικής αξίας τών ελληνικών εξαγωγών.

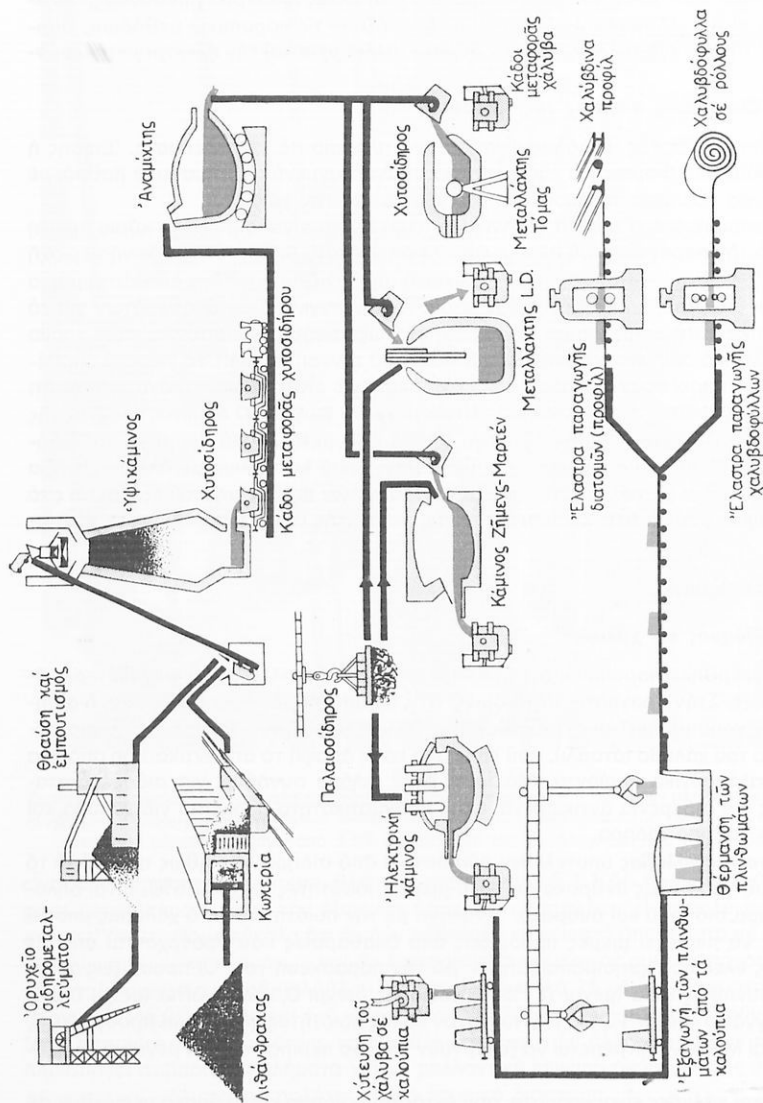
6.2 Χαλυβουργία.

6.2.1 Σίδηρος και χάλυβες.

Αναφέρθηκε παραπάνω ότι ό σίδηρος είναι τό μέταλλο με τίς μεγαλύτερες εφαρμογές. Στήν πραγματικότητα όμως, στίς περισσότερες εφαρμογές του, ό σίδηρος δέν χρησιμοποιείται στήν καθαρή μεταλλική μορφή του, αλλά ως τό κύριο συστατικό τού χάλυβα (άτσάλι), πού είναι από κάθε άποψη τό σημαντικότερο από όλα τά μεταλλουργικά προϊόντα. Μάλιστα, όταν μιλάμε συνήθως γιά σιδηρές κατασκευές και σιδηρένια αντικείμενα, στήν πραγματικότητα πρόκειται γιά χάλυβα και όχι γιά καθαρό σίδηρο.

Ο **κοινός χάλυβας** αποτελείται ούσιαστικά από σίδηρο (συνήθως πάνω από τό 98%) με προσμίξεις άνθρακα σε πολύ μικρές ποσότητες (μέχρι 1,5%). Είναι δηλαδή κράμα σιδήρου και άνθρακα. Ανάλογα με τήν ποιότητά του, ό χάλυβας μπορεί επίσης νά περιέχει μικρές προσμίξεις από άκαθαρσίες πού προέρχονται από τίς πρώτες ύλες πού χρησιμοποιήθηκαν γιά τήν 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 στόν καλής ποιότητας χάλυβα, οι προσμίξεις S, P, Si και Mn δέν επιτρέπεται νά ξεπερνούν τό μισό περίπου από τά μέγιστα αυτά όρια.

Ειδικό χάλυβες είναι κράματα, πού εκτός από σίδηρο και άνθρακα περιέχουν σε σημαντικό ποσοστό και άλλα μέταλλα, όπως νικέλιο, χρώμιο, μολυβδαίνιο ή και άλλες ποσότητες πυριτίου και μαγγανίου, πολύ μεγαλύτερες από τίς προσμίξεις πού βρίσκονται συνήθως στόν κοινό χάλυβα. Π.χ. ό άνοξειδωτος χάλυβας περιέχει



Σχ. 6.2α.

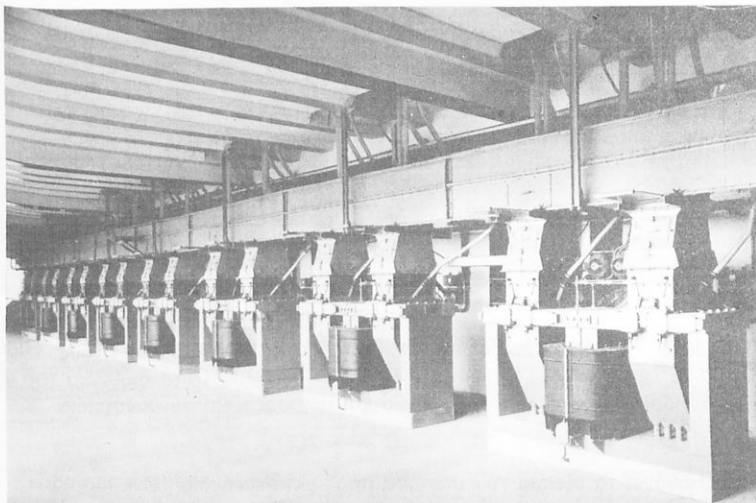
Συνολικό κατασκευαστικό διάγραμμα μιας βιομηχανίας παραγωγής χυτοσίδηρου και χάλυβα μέχρι τα τελικά έτοιμα προϊόντα.

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.

Τά μεταλλεύματα που αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή του χάλυβα όποιοςδήποτε ποιότητας, είναι κυρίως ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο λειμωνίτης ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4). Συνήθως η χαλυβουργία περιλαμβάνει δύο διαδοχικά παραγωγικά στάδια. Πρώτα παρασκευάζεται με άναγωγή των μεταλλευμάτων ο χυτοσίδηρος, που περιέχει μεγάλο ποσοστό προσμίξεων και άκαθαρσιών, 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 όρυκτου είναι συνήθως μεγαλύτεροι από τους κόκκους των άχρηστων γαιωδών προσμίξεων (άμμος, άργιλος κλπ.). Έτσι πριν από τις άναγωγικές μεταλλουργικές διεργασίες προηγείται σχεδόν πάντα θραύση, άλεση και κοσκίνισμα του μεταλλεύματος για την απομάκρυνση των προσμίξεων και τόν 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).

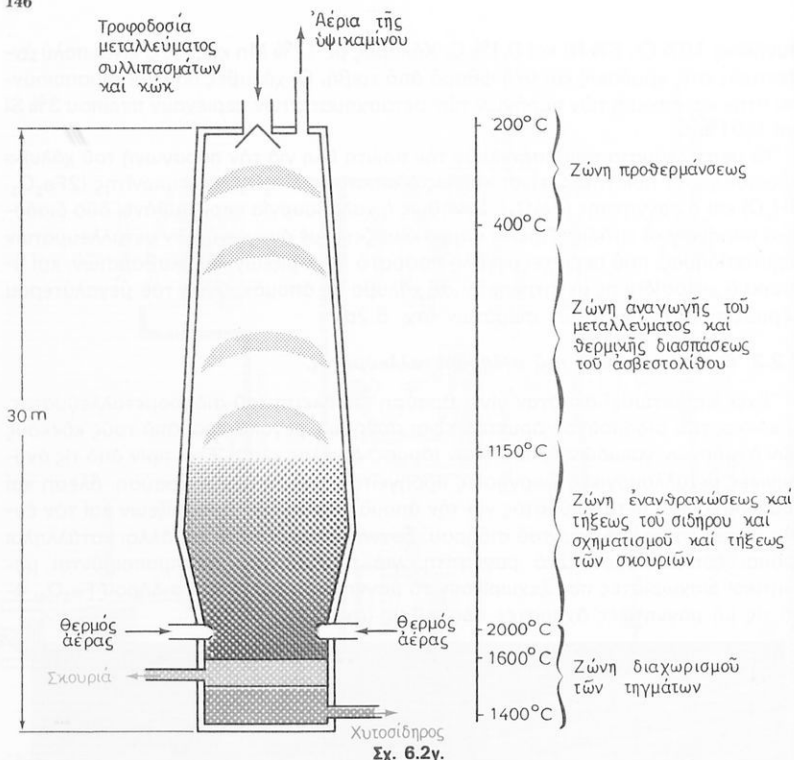


Σχ. 6.2β.

Μαγνητικοί διαχωριστές για τόν 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 ύψικαμίνου.

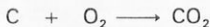
Η άναγωγική κατεργασία των μεταλλευμάτων διεξάγεται σε ειδικές φρεατώ-



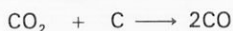
Σχ. 6.2γ.

Κατανομή θερμοκρασιών και αντίστοιχες διεργασίες κατά τὸ ὕψος μιᾶς ΰψικαμίνου παραγωγῆς χυτοσίδηρου.

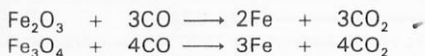
δεις καμίνους μεγάλου ὕψους, τῆς **ΰψικαμίνου** (σχ. 6.2γ). Ἀπὸ τὴν κορυφὴ τῆς, ἡ ΰψικαμίνος τροφοδοτεῖται συνεχῶς μὲ διαδοχικὰ στρώματα μεταλλεύματος καὶ ἀνθρακα σὲ μορφή κώκ, ἐνῶ στὸ κάτω μέρος τῆς διαβιβάζεται θερμὸς ἀέρας (800-850°C), ποὺ προκαλεῖ τὴν καύση ἐνὸς μέρους τοῦ ἀνθρακα πρὸς διοξείδιο



καὶ ἀνεβάζει τὴ θερμοκρασίᾳ τῆς περιοχῆς αὐτῆς τῆς καμίνου στοὺς 1800-2000°C. Σὲ ὑψηλὲς ὅμως θερμοκρασίε, πάνω ἀπὸ 900°C, τὸ διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα ἀντιδρᾷ ἀμέσως μὲ τὸν ἀνθρακα καὶ μετατρέπεται σὲ μονοξείδιο



τὸ ὁποῖο ἀνάγει τὰ ὀξείδια τοῦ σιδήρου πρὸς μεταλλικὸ σίδηρο:



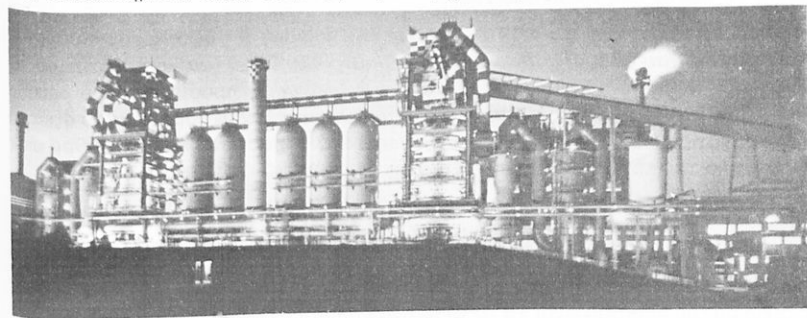
ποὺ τήκεται καὶ συγκεντρώνεται ὑγρὸς στὴ βάση τῆς καμίνου. Κατὰ τὴ διαδρομὴ τοῦ στὴν περιοχὴ τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν τοῦ κάτω μέρους τῆς ΰψικαμίνου, ὁ κατερχόμενος σίδηρος **ἐνανθρακώνεται**, δηλαδή διαλυτοποιεῖ καὶ παραλαμβάνει

ένα σημαντικό ποσοστό άνθρακα από τό κώκ μέ τό όποίο έρχεται σέ έπαφή. Συγχρόνως διαλύονται στό σίδηρο καί διάφορα άλλα στοιχειά από τίς προσμίξεις πού περιείχε τό μετάλλευμα καί τό κώκ, όπως θεϊό, φωσφόρο, πυρίτιο καί μαγγάνιο. Ή πολύ άκάθαρτη αύτή μορφή του σιδήρου όνομάζεται **χυτοσίδηρος**. Τό χρονικό διάστημα από τήν τροφοδότηση τών πρώτων ύλών στην κορυφή τής ύψικαμίνου μέχρι τήν κάθοδό τους στό κάτω μέρος καί τό σχηματισμό του χυτοσιδήρου είναι 12-14 ώρες περίπου.

Τό διοξείδιο του άνθρακα, πού σχηματίζεται κατά τίς αναγωγικές αντιδράσεις πού είδαμε παραπάνω, καθώς άνέρχεται πρós τό πάνω μέρος τής καμίνου, αντιδρά μέ νέες ποσότητες άνθρακα, ξανασχηματίζει μονοξείδιο του άνθρακα



καί άνάγει νέες ποσότητες όξειδίων του σιδήρου. Οι αντιδράσεις όμως αυτές είναι ένδόθερμες καί ή θερμοκρασία, στην περιοχή αύτή τής καμίνου, πέφτει κάτω από τούς 900°C, μέ αποτέλεσμα νά μήν αντιδρά πιά τό διοξείδιο του άνθρακα καί έτσι τά άέρια πού βγαίνουν από τήν κορυφή τής καμίνου νά περιέχουν περίπου 10-12% CO₂. Περιέχουν όμως επίσης 24-27% CO καί έπομένως είναι χρήσιμα ως καύσιμα άέρια γιά τήν παραγωγή θερμότητας σέ διάφορα τμήματα τής χαλυβουργίας καί κυρίως γιά τήν προθέρμανση του άέρα, πού, όπως είπαμε παραπάνω, διαβιβάζεται στο κάτω μέρος τής ύψικαμίνου γιά τήν καύση του άνθρακα. Ή προθέρμανση αύτή γίνεται σέ μεγάλους κυλινδρικούς πύργους (προθερμαντήρες, κάουπερ) πού εί- ναι τοποθετημένοι δίπλα στην ύψικάμινο (σχ. 6.26).



Σχ. 6.26.

Συγκρότημα δύο ύψικαμίνων σέ ελληνική χαλυβουργία.

Ή ανάμεσά τους διακρίνονται πέντε κάουπερ πού τίς τροφοδοτούν μέ θερμό άέρα καί ή καπνοδόχος πού καταλήγουν τελικά τά καυσάέρια. Στίς άκρες δεξιά καί άριστερά είναι οι διατάξεις τροφοδοσίας τής κάθε ύψικαμίνου μέ τίς στερεές πρώτες ύλες.

Ή βαθμιαία ψύξη τών άνερχομένων αερίων τής ύψικαμίνου συνεχίζεται μέχρι νά φθάσουν στό έπάνω μέρος της, όπου ή θερμοκρασία πέφτει τελικά στους 200°C περίπου. Στο τελευταίο αύτό τμήμα τής διαδρομής τών αερίων, ή θερμοκρασία τους είναι άνεπαρκής γιά τήν αναγωγή τών όξειδίων του σιδηρομεταλλεύματος. Ή θερμότητά τους χρησιμοποιείται πάντως γιά τήν προθέρμανση του ύλικού τής τροφοδοσίας τής καμίνου (σιδηρομετάλλευμα, συλλιπάσματα, κώκ) καί γιά

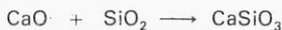
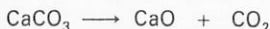
τήν ξήρανσή του, ώστε να είναι άπαλλαγμένο από υγρασία καθώς κατέρχεται στις κατώτερες ζώνες της.

6.2.4 *Η παραγωγή του μεταλλουργικού κώκ.*

Ο άνθρακας που χρησιμοποιείται στις ύψικαμίνους 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 ύψικαμίνου. 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 σχηματιζόμενων αερίων στο έσωτερικό της καμίνου. Κατάλληλη ποιότητα άνθρακα για το σκοπό αυτό είναι το **μεταλλουργικό κώκ**, που παρασκευάζεται με πύρωση λιθάνθρακα σε κλειστούς θαλάμους, σε θερμοκρασία 1000°C. Οι βιομηχανικές μονάδες παραγωγής του κώκ από λιθάνθρακα ονομάζονται **κωκερίες**. Συγχρόνως με το κώκ, στις κωκερίες εξάγονται από τόν 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 βλέπουμε τη διακίνηση των παραγομένων καυσίμων αερίων, δηλαδή των αερίων της κωκερίας και των αερίων της ύψικαμίνου, μέσα και έξω από το έργοστάσιο της χαλυβουργίας.

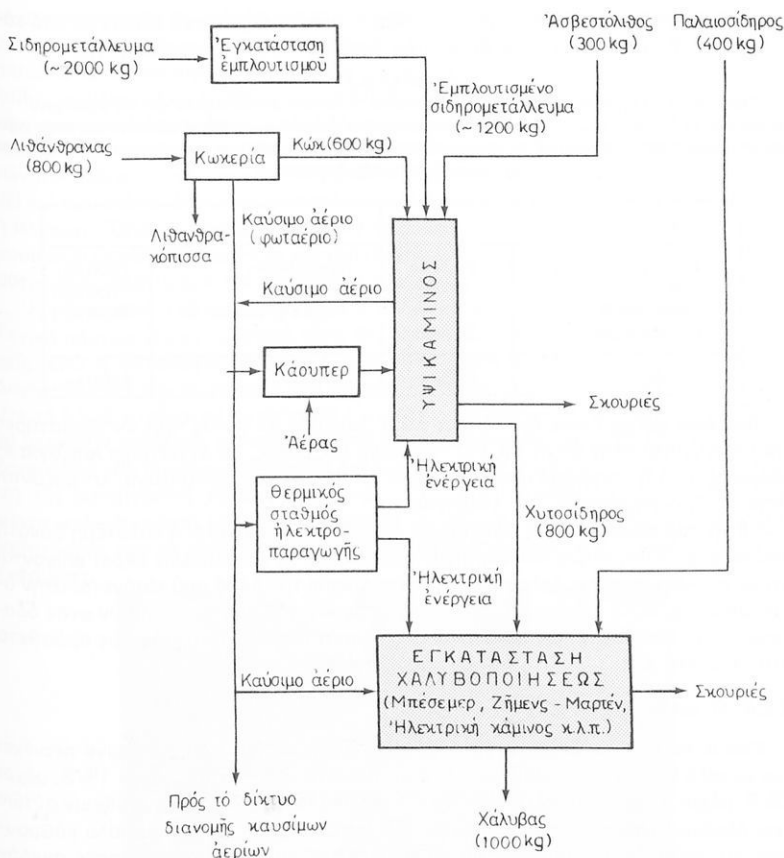
6.2.5 *Ο ρόλος των συλλιπασμάτων.*

Μαζί με το μέταλλευμα και το κώκ, από την κορυφή της ύψικαμίνου εισάγεται και μία ποσότητα άσβεστολίθου ή άλλων βοηθητικών υλών (**συλλιπάσματα**) για τη δέσμευση και άπομάκρυνση των αχρήστων ή βλαβερών προσμίξεων του μεταλλεύματος. Π.χ. οι πυριτικές προσμίξεις των μεταλλευμάτων αντιδρούν με το όξειδιο του άσβεστιού, που σχηματίζεται από τη θερμική διάσπαση του άσβεστολίθου στο έσωτερικό της καμίνου και μετατρέπονται σε πυριτικό άσβέστιο:



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

* Η ίδια λέξη χρησιμοποιείται επίσης, όπως γνωρίζουμε, για το καστανόχρωμο προϊόν της οξειδώσεως του σιδήρου, που καλύπτει την επιφάνεια των σιδηρέινων αντικειμένων όταν εκτεθούν στον αέρα και στην υγρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως στις φωτογραφίες του σχήματος 1.4α. Πρόκειται βέβαια για διαφορετικά σώματα. Έπειδή όμως έχουν την ίδια ονομασία, μπορεί να δημιουργηθεί σύγχυση. Η σκουριά των σιδηρέινων αντικειμένων είναι ένυδρο όξειδιο 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 άσβεστιού, του μαγνησίου και του άργιλιού.



Σχ. 6.2ε.

Διάγραμμα ροής υλικών για την παραγωγή ενός τόννου χάλυβα.

Στο παράδειγμα του διαγράμματος, η τροφοδοσία χυτοσιδήρου και παλαιοσιδήρου στην εγκατάσταση χυτοσιδηροποίησης 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 ύψικαμίνου, σχηματίζουν δύο διαφορετικά στρώματα, με τις σκουριές να επιπλέουν στο χυτοσίδηρο. 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.

Στόν πίνακα 6.2.1 βλέπουμε ότι οι ποσότητες των σκουριών που σχηματίζονται στην ύψικαμίνου είναι πολύ σημαντικές. Βλέπουμε επίσης ότι από τα σώματα που διακινούνται στην ύψικαμίνου, τη μεγαλύτερη μάζα δέν την έχει το σιδηρομετάλλ-

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.1

Παράδειγμα ισοζυγίου μάζας για την παραγωγή 1 τόννου χυτοσιδήρου σέ μία ύψικαμίνου. Οι ποσότητες των σωμάτων με τα οποία τροφοδοτείται ή ύψικαμίνος, όπως άλλωστε και κάθε χημικός αντίδραστήρας, ισούνται με τη συνολική ποσότητα των προϊόντων που εξάγονται, ύστερα από την συμπλήρωση της διεργασίας

Φορτίο		Προϊόντα	
Σιδηρομετάλλευμα	2000 kg	Χυτοσίδηρος	1000 kg
Κώκ	900 kg	Σκουριές	700 kg
Άσβεστόλιθος	300 kg	Άερια της ύψικαμίνου	4500 kg
Θερμός άέρας	3000 kg		
Σύνολο	6200 kg	Σύνολο	6200 kg

Ίσοζύγιο μάζας, όπως του πίνακα 6.2.1, Ισχύουν σέ όλους τους αντίδραστήρες και στηρίζονται στην αρχή της διατηρήσεως της μάζας. Τα αντίστοιχα **ίσοζύγια ενέργειας**, στους αντίδραστήρες που γίνεται ενεργειακή ανταλλαγή, στηρίζονται στην αρχή διατηρήσεως της ενέργειας.

Γιά τα παραπροϊόντα της ύψικαμίνου επιδιώκεται νά γίνεται ή καλύτερη δυνατή αξιοποίηση. Έτσι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τά έξερχόμενα άερια καίγονται στους προθερμαντήρες (κάουπερ) και θερμαίνουν τόν άέρα που εισάγεται στην ύψικάμινου (σχ. 6.2ε). Επίσης, οι σκουριές μπορούν νά χρησιμοποιηθοϋν 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 ύψικάμινου 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. Τό μεγάλο ποσοστό των προσμίξεων αυτών έχει βλαβερή επίδραση στίς ιδιότητες του χυτοσιδήρου. Π.χ. είναι πολύ ευθραυστος και σκληρός, με αποτέλεσμα νά είναι ακατάλληλος για όποιαδήποτε σχεδόν χρήση. Μιά μικρή βελτίωση των ιδιοτήτων του χυτοσιδήρου γίνεται συχνά με διαβίβαση άερα ή ανάμιξη του τήγματος με αίματίτη (σχ. 6.2στ) για την όξείδωση ενός μέρους του άνθρακα και των άλλων προσμίξεων:



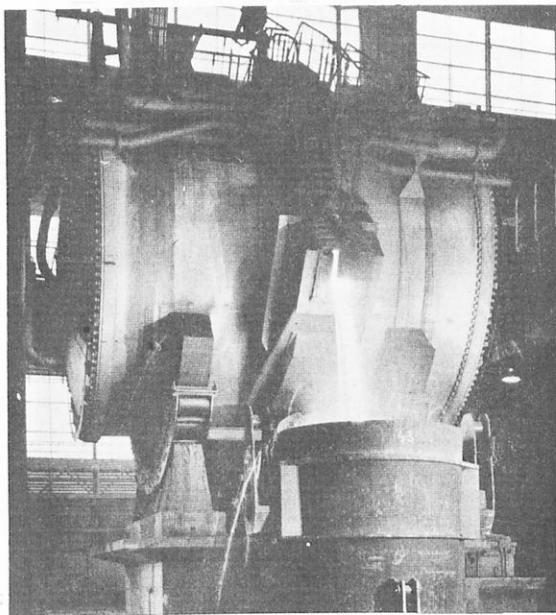
Ο κατεργασμένος αυτός χυτοσίδηρος (μαντέμι) περιέχει περίπου 2,5% C. Έξακολουθεί νά είναι αρκετά ευθραυστος και δύσχρηστος, είναι όμως κατάλληλος για την κατασκευή βαριών χυτών αντικειμένων, όπως βάσεις μηχανημάτων, σχάρες υπονόμων, σωλήνες κλπ.

6.2.7 Η χαλυβοποίηση του χυτοσιδήρου.

Ούσιαστική βελτίωση των ιδιοτήτων του χυτοσιδήρου γίνεται στή συνέχεια με

τή μετατροπή του σέ χάλυβα. Αυτό απαιτεί την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των προσμίξεων και τή διατήρηση τής περιεκτικότητας σέ άνθρακα σέ καθορισμένα όρια, ανάλογα μέ τήν ποιότητα του παραγόμενου χάλυβα. Π.χ. όταν ο χάλυβας περιέχει μέχρι 0,3% C είναι σχετικά μαλακός και πλαστικός, κατάλληλος για τήν κατασκευή έλασμάτων (χαλυβδόφυλλα, λαμαρίνες), καρφιών, συρμάτων. Λίγο περισσότερο άνθρακα περιέχει ο χάλυβας που χρησιμοποιείται για τήν παραγωγή των μπετόβεργων τής οίκοδομικής (ράβδοι όπλισμένου σκυροδέματος, μπετόν άρμέ) και των σιδηροδοκών των μεταλλικών κατασκευών (γέφυρες, σκελετοί κτιρίων ή πλοίων). Όταν ή περιεκτικότητα σέ άνθρακα ξεπερνά τα 0,6%, ο χάλυβας παρουσιάζει μεγάλη σκληρότητα και χρησιμοποιείται κυρίως για τήν κατασκευή σιδηροτροχιών, έλατηρίων και έργαλείων (πριόνια, λίμες, σφυριά, κοπίδια).

Η μετατροπή του χυτοσίδηρου σέ χάλυβα διεξάγεται μέ διάφορες μεθόδους. Γενικό πάντως χαρακτηριστικό είναι ότι οι μέθοδοι χαλυβοποίησης είναι άσυνεχες, ενώ ή λειτουργία τής ύψικαμίνου είναι, όπως είδαμε, συνεχής. Επίσης, οι διεργασίες για τήν παραγωγή του χάλυβα διεξάγονται σέ ύψηλή θερμοκρασία, ώστε τό ύλικό νά είναι σέ κατάσταση τήγματος. Έπομένως δέν συμφέρει νά άφθεϊ νά ψυχθεϊ ο τηγμένος χυτοσίδηρος και νά στερεοποιηθεϊ, γιατί θά έπρεπε τότε νά δαπανηθεϊ νέα ποσότητα θερμικής ενέργειας για τήν επανάληψή του και τή συνέχιση τής κατεργασίας χαλυβοποίησης. Γιαυτό ο χυτοσίδηρος διατηρείται τηγμένος στον άναμίκτη (σχ. 6.2στ) μέχρι τή μεταφορά του μέ κάδους στις καμίνους μετατροπής του σέ χάλυβα. Μέ τόν τρόπο αυτό άποφεύγεται ή σπατάλη θερμικής ενέργειας.



Σχ. 6.2στ.

Άπόχυση κατεργασμένου χυτοσίδηρου, ύστερα από τήν άνάμιξη μέ αιματίτη σέ μεγάλο κυλινδρικό άναμίκτη, χωρητικότητας 1800 τόννων.

Έκτός από τόν χυτοσίδηρο, μιά άλλη πολύ σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή του χάλυβα είναι ο **παλαιοσίδηρος** (σκράπ). Μέ την ονομασία αυτή χαρακτηρίζονται τὰ άπορρίματα του χυτοσιδήρου καί του χάλυβα, πού προέρχονται από έλατωματικές ή άχρηστες κατασκευές, μεταχειρισμένα άντικείμενα, έλάσματα από τή διάλυση πλοίων, άποκόμματα από τούς χάλυβες πού κατεργάζονται οι βιομηχανίες μεταλλικών κατασκευών, παλιές σιδηροτροχιές, παλιά αύτοκίνητα, κονσερβοκούτια κλπ. (σχ. 6.2ζ). Δηλαδή ο παλαιοσίδηρος είναι γενικά ένα άνομοιογενές σύνολο από σκουριασμένα κομμάτια χυτοσιδήρου καί χάλυβα διαφόρων ποιοτήτων. Η χημική του όμως σύσταση είναι περίπου έναία, άφου αποτελείται ούσιαστικά από σίδηρο, άνθρακα, τό όξειδιο του σιδήρου τών σκουριασμένων έπιφανειών καθώς καί τίς συνηθισμένες προσμίξεις του χυτοσιδήρου καί του χάλυβα. Πρόκειται δηλαδή για ύλικό έτοιμο σχεδόν για τήν παραγωγή χάλυβα. Στήν πραγματικότητα, ή χρησιμοποίηση του παλαιοσιδήρου ως πρώτη ύλη τής χαλυβουργίας άποτελεί μιά άνακύκλωση τών μεταχειρισμένων ή άχρήστων προϊόντων σιδήρου για τήν παραγωγή νέας ποσότητας χάλυβα.



Σχ. 6.2ζ.

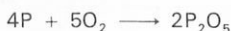
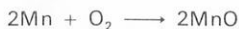
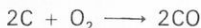
Σωρός παλαιοσιδήρου από διάφορα χαλύβδινα άπορρίματα.

Η μεταφορά του παλαιοσιδήρου από τό σωρό γίνεται μέ τή βοήθεια του ήλεκτρομαγνήτη πού είναι άναρτημένος στή γερανογέφυρα.

Συνήθως, η κατεργασία του χυτοσιδήρου και του παλαιοσιδήρου γίνεται συγχρόνως. Ο παλαιοσίδηρος προστίθεται στο τήγμα του χυτοσιδήρου στίς καμίνους της χαλυβουργίας, σε αναλογία 20-50%, και τότε σχηματιζόμενο έναιο τήγμα μετατρέπεται στη συνέχεια σε χάλυβα. Οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι χαλυβοποιήσεως είναι πολλές και έχουν ονομασίες, που προέρχονται συνήθως από τα όνόματα 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.

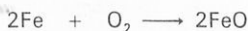
Όπως είδαμε στην παράγραφο 2.2, ο μετατροπέας ή μεταλλάκτης Μπέσεμερ (Bessemer) είναι ένας θερμικός αντιδραστήρας, μία κάμινος κυκλικού περιήτου σχήματος με διάτρητο πυθμένα (σχ. 2.21ζ). Έσωτερικά, ο μεταλλάκτης έχει επένδυση από πυρίμαχο υλικό, που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου και αντέχει 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 άερας με πίεση και τότε οξυγόνο του οξειδώνει το μεγαλύτερο μέρος των διαφόρων προσμίξεων. Οι αντίστοιχες εξισώσεις μπορούν να γραφούν:



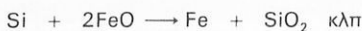
ενώ συγχρόνως το οξείδιο του σιδήρου της σκουριάς του παλαιοσιδήρου ανάγεται από τον άνθρακα του χυτοσιδήρου και μετατρέπεται σε σίδηρο:



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, άμέσως κατόπιν, των αντιδράσεων:



που προκαλούν την οξείδωση των προσμίξεων.

Οι παραπάνω αντιδράσεις, κατά την έμφύσηση 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 άντοχή της πυρίμαχης επενδύσεως του μεταλλάκτη.

Τό μονοξείδιο του άνθρακα που σχηματίζεται κατά τη διεργασία, καίγεται με τό οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα που συναντά στο στόμιο του μεταλλάκτη και με τατρέπειται σε διοξείδιο του άνθρακα. Στα καυσάερια απομακρύνεται επίσης και τό διοξείδιο του θείου, ενώ τά οξείδια του πυριτίου και του μαγγανίου είτε παρασύρονται με τά καυσάερια είτε αποχωρίζονται ως σκουριά. Πρόβλημα δημιουργεί μόνο τό 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 χυτοσίδηρος προέρχεται από μετάλλευμα πλούσιο σε προσμίξεις φωσφόρου, εφαρμόζεται μία παραλλαγή της μεθόδου Μπέσεμερ, κατάλληλη για την κατεργασία φωσφορούχου χυτοσιδήρου, ή μέθοδος Τόμας.

Στό τήγμα του μετάλλου παραμένει επίσης διαλυμένη μία μικρή ποσότητα περρίσσειας μονοξειδίου του σιδήρου, που σχηματίσθηκε από τη διαβίβαση του αέρα και δέν 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 ή *άποξείδωση* του τήγματος, ύστερα από τη συμπλήρωση της οξειδώσεως των προσμίξεων και τη διακοπή της διαβίβάσεως του αέρα. Η άποξείδωση γίνεται με την προσθήκη υπολογισμένης ποσότητας σιδηροπυριτίου (κράματος σιδήρου και πυριτίου) ή άλουμινίου, που άνάγει τό μονοξείδιο του σιδήρου:

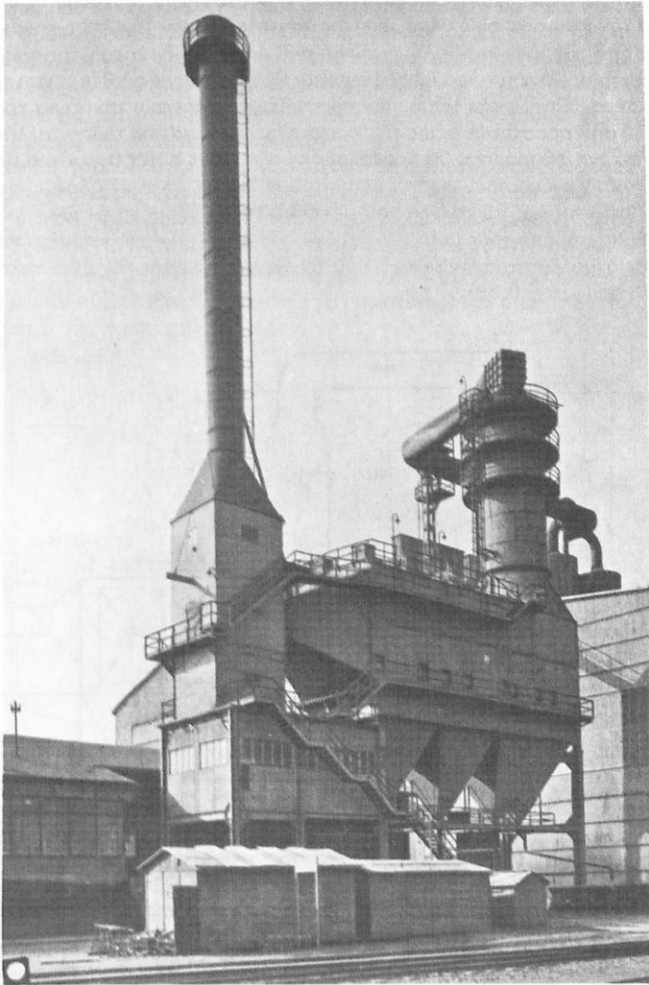


και τό οξείδιο του πυριτίου ή του άργιλίου, που σχηματίζεται, απομακρύνεται στη σκουριά.

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

Η όρμητική έμφύσηση του αέρα στο μεταλλάκτη Μπέσεμερ και έπομένως ή άφθονη παρουσία οξυγόνου, προκαλεί την πλήρη σχεδόν καύση του άνθρακα που περιέχεται στο τήγμα. Συνήθως ή περιεκτικότητα σε άνθρακα πέφτει κάτω από 0,02%, ποσότητα δηλαδή πολύ χαμηλότερη από την άπαιτούμενη περιεκτικότητα άνθρακα στις περισσότερες ποιότητες του χάλυβα. Γιαυτό τό λόγο, ύστερα από τη διακοπή της διαβίβάσεως του αέρα, γίνεται προσθήκη στο τήγμα που περιέχει ό μεταλλάκτης, των καταλλήλων ποσοτήτων διαφόρων άνθρακούχων ύλικών, όπως ό άνθρακίτης και ό κατεργασμένος χυτοσίδηρος, ώστε να άποκτήσει την έπιθυμητή περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Έχει γίνει φανερό από τὰ παραπάνω ὅτι καθώς τό ὀρμητικό ρεῦμα τοῦ ἀέρα, πού ἐμφυσᾶται στό μεταλλάκτη Μπέσεμερ, παρασύρει καπνοῦς καί κονιορτό ἀπό ὀξείδια καί σκουριά, τὰ καυσαέρια πού ἐκπέμπονται θά εἶναι πάρα πολύ ἀκάθαρτα. Ἡ ἀποβολή τους στήν ἀτμόσφαιρα θά προκαλοῦσε μεγάλη ρύπανση στό περιβάλλον. Ἐπιβάλλεται, λοιπόν, πρὶν διαβιβασθοῦν τὰ καυσαέρια αὐτά στήν καπνοδόχο, νά προηγηθεῖ ἡ πλύση τους μέ νερό ἢ καί ὁ ἠλεκτροστατικός καθαρισμός τους (σχ. 6.2η).



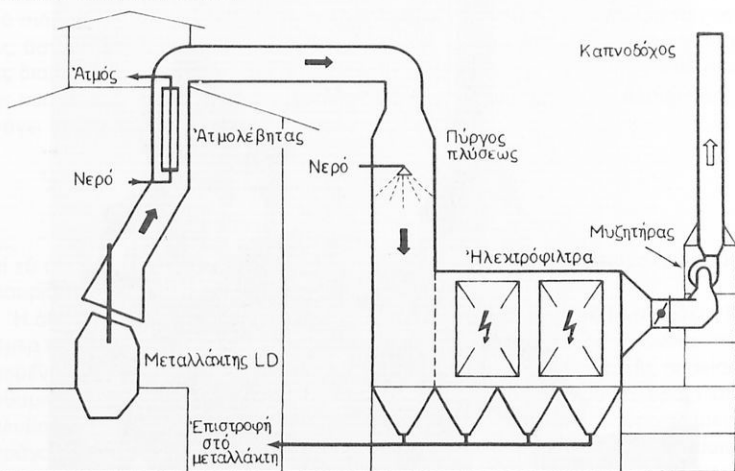
Σχ. 6.2η.

Διαδοχικός καθαρισμός τῶν καυσαερίων ἐνός μεταλλάκτη Μπέσεμερ σέ πύργο πλύσεως μέ νερό (δεξιὰ) καί σέ δύο ἠλεκτρόφιλτρα, πρὶν ἀποσταλοῦν στήν καπνοδόχο (ἀριστερά). Ἡ σκόνη πού συγκρατεῖται στά ἠλεκτρόφιλτρα ἀνακυκλώνεται στή συνέχεια ἐπιστρέφοντας στό μεταλλάκτη.

6.2.9 Μιά έπιτυχημένη τροποποίηση.

Τά τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί καί τείνει νά επικρατήσει μία μέθοδος, στήν όποία δέν γίνεται έμφύσηση αέρα στό μεταλλάκτη αλλά καθαρού όξιγόνου. 'Η τροποποίηση αύτή τής μεθόδου Μπέσεμερ εφαρμόσθηκε γιά πρώτη φορά στά χαλυβουργεία Linz καί Donawitz, γιαυτό όνομάζεται μέθοδος L.D. (έλ-ντέ) από τά αρχικά τών αύστριακών αύτών πόλεων.

'Η χρησιμοποίηση καθαρού όξιγόνου αντί γιά τό μίγμα όξιγόνου-άζωτου, πού αποτελεί τόν άτμοσφαιρικό αέρα, έχει ως αποτέλεσμα τήν ταχύτερη καί μεγαλύτερη αύξηση τής θερμοκρασίας λόγω τών έξωθέρμων αντιδράσεων τής όξειδώσεως τών προσμίξεων, άφου τώρα δέν αφαιρείται θερμότητα γιά τή θέρμανση του άζώτου του αέρα. "Ετσι ή όξείδωση τών προσμίξεων διεξάγεται ταχύτερα καί πληρέστερα. Γιά τήν προστασία όμως τής πυρίμαχης επένδύσεως του μεταλλάκτη L.D. από τήν έντονη φθορά, πού θά προκαλούσαν οι ύψηλές αυτές θερμοκρασίες, ή έμφύσηση του όξιγόνου δέν γίνεται μέσω του πυθμένα, αλλά μέ ύδρόψυκτο σωλήνα πού εισάγεται από τό στόμιο του μεταλλάκτη. 'Η θερμότητα τών καυσαερίων πού εκπέμπονται από τούς μεταλλάκτες L.D., αξιοποιείται συνήθως μέ τήν τοποθέτηση ενός άτμολέβητα στόν άγωγό πού τά διοχετεύει πρός τήν έγκατάσταση καθαρισμού τους (σχ. 6.2θ).



Σχ. 6.2θ.

'Η διαδρομή τών καυσαερίων ενός μεταλλάκτη L.D. μέχρι τήν άποβολή τους στήν άτμόσφαιρα.

6.2.10 Μέθοδος Τόμας.

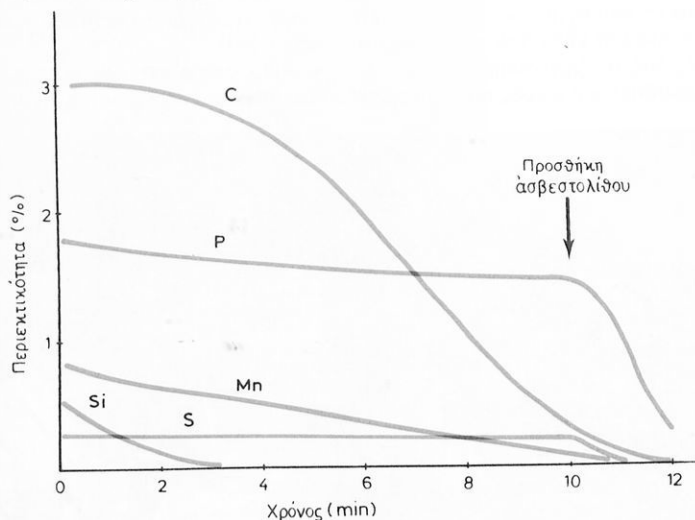
"Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν ό χυτοσίδηρος περιέχει μεγάλες προσμίξεις φωσφόρου, ή μετατροπή του σέ χάλυβα γίνεται μέ εφαρμογή τής μεθόδου Τόμας (Thomas). 'Η λειτουργία του μεταλλάκτη Τόμας είναι όμοια μέ του μεταλλάκτη Μπέσεμερ. Καί στίς δύο περιπτώσεις γίνεται έμφύσηση αέρα από τόν πυθμέ-

να του μεταλλάκτη. Ἡ οὐσιαστική διαφορά βρίσκεται στὴν προσθήκη ἀσβεστολίθου στοῦ μεταλλάκτη Τόμας, ὥστε τὸ ὀξειδίο τοῦ ἀσβεστίου νὰ δεσμεύσει τὸ ὀξειδίο τοῦ φωσφόρου καὶ νὰ τὸ ἀποσπᾷ ἀπὸ τὸ τήγμα τοῦ μετάλλου μὲ τὴ μορφή τοῦ βασικοῦ φωσφορικοῦ ἀσβεστίου:



Τὸ προϊόν αὐτό, μαζί μὲ τὰ προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως τῶν ἄλλων προσμίξεων τοῦ χυτοσιδήρου (SiO_2 , MnO) σχηματίζει σκουριά πού ἐπιπλέει στοῦ τήγμα τοῦ χάλυβα καὶ ἀποχωρίζεται. Στὴ σκουριά αὕτὴ περιέχεται τελικὰ περίπου 15-20% P_2O_5 . Ἀκριβῶς λόγω τῆς ὑψηλῆς τῆς περιεκτικότητος σέ φωσφόρο, καὶ μάλιστα σέ μορφή κατάλληλη γιὰ τὴ διατροφή τῶν φυτῶν, ἡ σκουριά τοῦ μεταλλάκτη Τόμας ἀλέθεται, ὕστερα ἀπὸ τὴν στερεοποίησή της, καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς φωσφορικό λίπασμα γιὰ τὴ λίπανση τῶν ἀγρῶν.

Παράλληλα, ἡ ἀπαλλαγὴ τοῦ τήγματος ἀπὸ τὸ φωσφόρο εἶναι σχεδόν πλήρης. Τὸ ποσοστὸ πού παραμένει τελικὰ στοῦ χάλυβα δέν ξεπερνᾷ συνήθως τὸ 0,02 ὡς 0,06% P, εἶναι δηλαδὴ ἀσήμαντο. Στὸ σχῆμα 6.2ι δίνεται ἓνα παράδειγμα μεταβολῆς τῆς περιεκτικότητος τοῦ τήγματος σέ προσμίξεις, κατὰ τὴ διάρκεια τῆς ἐμφυσήσεως τοῦ ἀέρα στοῦ μεταλλάκτη Τόμας. Βλέπομε ὅτι ἡ ἀπομάκρυνση τοῦ φωσφόρου γίνεται οὐσιαστικὰ ὕστερα ἀπὸ τὴν προσθήκη τοῦ ἀσβεστολίθου κατὰ τὸ δέκατο λεπτό τῆς διεργασίας.

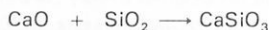
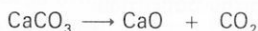


Σχ. 6.2ι.

Διάγραμμα μεταβολῆς τῆς περιεκτικότητος τῶν προσμίξεων στοῦ τήγμα τοῦ μεταλλάκτη Τόμας κατὰ τὰ πρῶτα λεπτά τῆς ἐμφυσήσεως τοῦ ἀέρα.

Ἡ προσθήκη ὅμως τοῦ ἀσβεστολίθου στοῦ μεταλλάκτη δημιουργεῖ πρόβλημα γιὰ τὴν ἀντοχή τῆς πυρίμαχης ἐπενδύσεώς του. Τὸ διοξείδιο τοῦ πυριτίου, πού, ὅπως ἀναφέρθηκε παραπάνω, εἶναι τὸ κύριο συστατικὸ τῆς ἐσωτερικῆς ἐπενδύ-

σεως του μεταλλάκτη, συμπεριφέρεται σαν ισχυρό όξύ, στις υψηλές θερμοκρασίες, και αντιδρά πάρα πολύ γρήγορα με το όξειδιο του ασβεστίου του ασβεστολίθου, σχηματίζοντας εύτηκτο πυριτικό ασβέστιο:

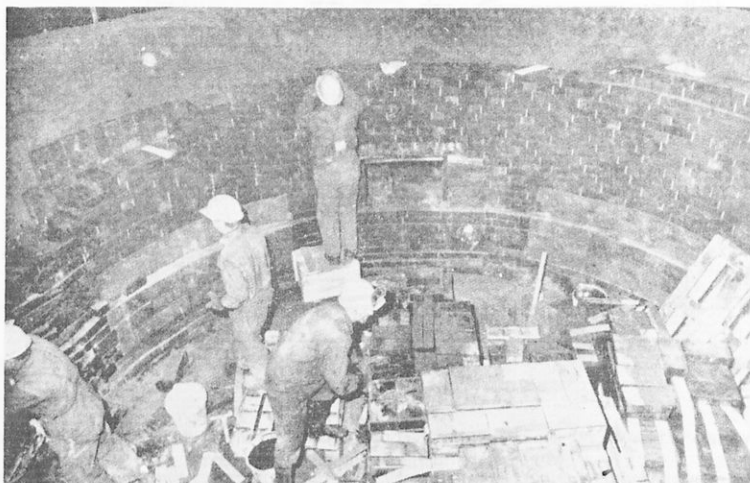


Οι αντιδράσεις αυτές, που μας είναι ήδη γνωστές από τη δράση των συλλιπασμάτων στην ύψικάμινω, έχουν ως αποτέλεσμα τη γρήγορη φθορά της επένδυνσης του μεταλλάκτη, ώστε η μέθοδος να μην είναι τελικά εφαρμόσιμη. Τό πρόβλημα λύθηκε με τη χρησιμοποίηση ειδικής πυρίμαχης επένδυνσης στο μεταλλάκτη Τόμας, που αποτελείται από όξειδια του μαγνησίου και του ασβεστίου. Η επένδυση αυτή αντέχει σε 200 περίπου διαδοχικές χρήσεις του μεταλλάκτη, που είναι ένα πολύ ικανοποιητικό χρονικό διάστημα. Η άντοχή πάντως της πυριτικής επένδυνσης 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 έσωτερική επένδυση είναι από πυρίμαχο υλικό (σχ. 6.2ια).

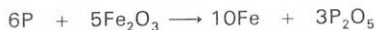
Εκτός από το χυτοσίδηρο και τον παλαιοσίδηρο, στις ηλεκτρικές καμίνους γίνεται προσθήκη και μικρής ποσότητας πλούσιου σιδηρομεταλλεύματος, συνήθως



Σχ. 6.2ια.

Κτίσιμο της επένδυνσης της λεκάνης μιάς ηλεκτρικής καμίνου με πυρίμαχες πλίνθους.

αιματίτη. Έτσι, στην οξείδωση των προσμίξεων δέν συμμετέχει μόνο τό ελεύθερο όξυγόνο τοῦ αέρα, αλλά καί τό δεσμευμένο όξυγόνο τοῦ αιματίτη, Π.χ.



Ἡ οξείδωση τῶν προσμίξεων, στήν ηλεκτρική κάμινο, γίνεται μέ βραδύτερο ρυθμό από ὅ,τι στίς μεθόδους τοῦ μεταλλάκτη καί ἔτσι δίνεται ἡ δυνατότητα προσεκτικῆς παρακολουθήσεως τῆς πορείας τῆς διεργασίας καί ἐξετάσεως τῆς συστάσεως τοῦ τήγματος (σχήματα 6.2ιβ καί 6.2ιγ). Τό ἀποτέλεσμα εἶναι ὅτι συνήθως ὁ χάλυβας πού παράγεται στίς ηλεκτρικές καμίνους εἶναι καλύτερης ποιότητας από τούς χάλυβες τῶν ἄλλων μεθόδων τῆς χαλυβουργίας.



Σχ. 6.2ιβ.

Παραλαβή δείγματος μέ τήν εισαγωγή μιᾶς κουτάλας στό τήγμα τῆς ηλεκτρικῆς καμίνου.

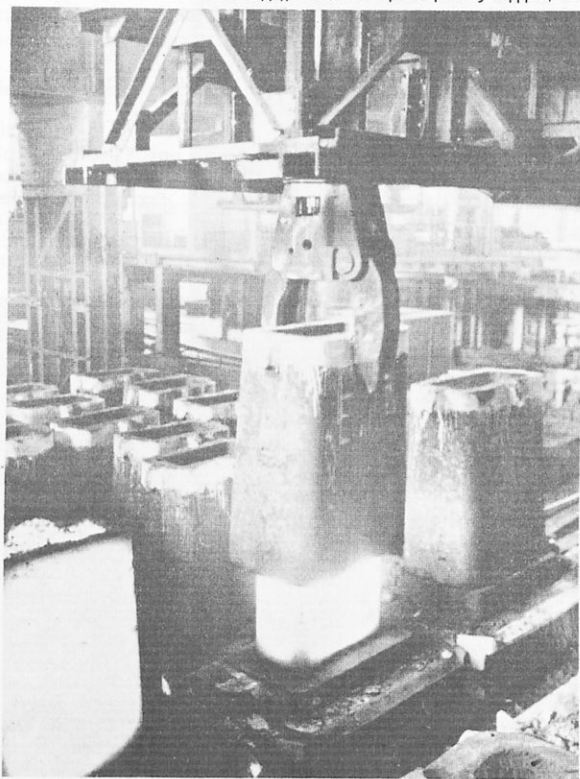
Σχ. 6.2ιγ.

Τό δείγμα ἀδειάζεται από τήν κουτάλα γιά ὀπτική ἐξέταση καί ἀποστολή στή συνέχεια στό ἐργαστήριο τοῦ ἐργοστασίου γιά χημική ἀνάλυση.



Επίσης, έπειδή είναι δυνατός και εύκολος ο άκριβης 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 άντοχή στη διάβρωση ενώ η προσθήκη μαγγανίου προκαλεί το σχηματισμό χαλύβων με μεγάλη άντοχή στις κρούσεις και στην τριβή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Ύστερα από τη συμπλήρωση της όξειδώσεως 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 ή



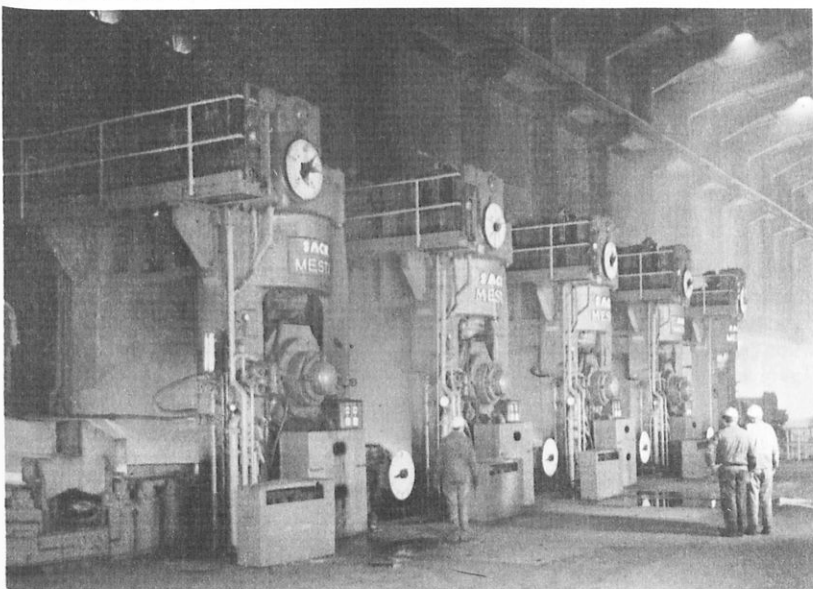
Σχ. 6.21δ.

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

τροφοδοσία των ηλεκτροδίων με ηλεκτρικό ρεύμα. Άμέσως κατόπιν μπαίνει σέ λειτουργία ένας υδραυλικός μηχανισμός που γέρνει τήν ηλεκτρική κάμινο καί τό τήγμα χύνεται από τό στόμιό της σέ κάδους (σχ. 2.2κ). Στή συνέχεια οί κάδοι μεταφέρονται στό χυτήριο τής χαλυουργίας, όπου ὁ χάλυβας χύνεται σέ καλούπια καί παίρνει, μέ τή στερεοποίησή του, τή μορφή χυτών ἀντικειμένων ἤ μεγάλων ὀγκων (πλινθώματα, χελῶνες) που χρησιμοποιοῦνται παραπέρα γιά τήν κατασκευή τῶν διαφόρων χαλυβδίνων προϊόντων (σχ. 6.2ιδ).

6.2.12 Ἡ μορφοποίηση τοῦ χάλυβα.

Εἰδικότερα, γιά τήν παραγωγή ράβδων μέ καθορισμένες διατομές (προφίλ, μορφοσίδηρος) καί ἐλασμάτων (χαλυβδοφύλλων), τά πλινθώματα περνοῦν ἀπό διαδοχικά ἐλαστρα που συμπιέζουν τούς χαλύβδινους ὀγκους καί τούς δίνουν τήν ἐπιθυμητή μορφή (σχ. 6.2ιε). Σέ ἄλλα μηχανήματα γίνεται τράβηγμα τοῦ χάλυβα καί μετατρέπεται σέ βέργες ἤ σύρματα. Οἱ κατεργασίες αὐτές μορφοποιήσεως διεξάγονται εἴτε ὅταν τό πλινθώμα εἶναι ἀκόμα θερμό εἴτε ὕστερα ἀπό τή ψύξη του. Τά ἀντίστοιχα προϊόντα ἔχουν διαφορετικές ιδιότητες. Π.χ. τά ἐλάσματα τής ψυχρῆς ἐξέλασεως εἶναι σκληρότερα καί μποροῦν νά ἀποκτήσουν λεπτότερο πάχος ἀπό ἐκεῖνα τής θερμῆς ἐξελάσεως.



Σχ. 6.2ιε.

Διαδοχικά ἐλαστρα γιά τήν παραγωγή χαλυβδίνων ἐλασμάτων.

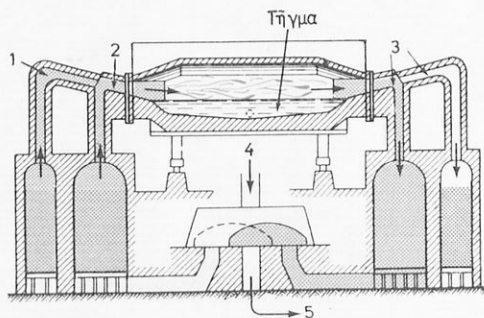
Σήμερα ἐφαρμόζεται ἐπίσης σέ πολλές χαλυουργίες ἡ μέθοδος τής συνεχοῦς χυτεύσεως τοῦ χάλυβα, ἀνάλογη μέ τήν ἀντίστοιχη μέθοδο που συναντήσαμε στήν ὑαλουργία. Ὁ τηγμένος χάλυβας μετατρέπεται κατευθείαν καί συνεχῶς σέ

μισοέτοιμα προϊόντα (μπιγέτες), χωρίς νά μεσολαβήσει τό χύσιμο σέ καλούπια καί ὁ σχηματισμός πλινθωμάτων.

6.2.13 Μέθοδος Ζήμενς-Μαρτέν.

Ἡ τέταρτη ἀπό τίς κύριες μεθόδους παραγωγῆς χάλυβα εἶναι ἡ Ζήμενς-Μαρτέν πού, ὅπως ἀναφέρθηκε παραπάνω, ἡ ὀνομασία τῆς προέρχεται ἀπό τά ὀνόματα τῶν ἐφευρετῶν τῆς, τοῦ γερμανοῦ Siemens καί τοῦ γάλλου Martin. Ἡ κάμιнос τῆς μεθόδου ἀποτελεῖται ἀπό μιά ρηχὴ λεκάνη, στήν ὁποία τοποθετεῖται ὁ τηγμένος χυτοσίδηρος, ὁ παλαιοσίδηρος καί ἡ μικρὴ ποσότητα τοῦ αἱματίτη, ὅπως στήν περίπτωση τῆς ἡλεκτρικῆς κάμινου. Τό φορτίο τῶν μεγάλων καμίνων Ζήμενς-Μαρτέν φθάνει μέχρι 300 τόννους περίπου καί ἀποτελεῖται συνήθως ἀπό 150 τόννους χυτοσιδήρου, 120 τόννους παλαιοσιδήρου καί 30 τόννους αἱματίτη.

Ἡ θέρμανση τῆς καμίνου γίνεται μέ διαβίβαση προθερμασμένων καυσίμων ἀερίων (ἀπό τήν κωκερία ἢ τήν ὑφικάμινο) καί προθερμασμένου ἀέρα πάνω ἀπὸ τὴ λεκάνη, ὅπου τὰ ἀέρια καίγονται καί θερμαίνονται τὸ περιεχόμενό τῆς στοῦς 1600 - 1800°C. Ἡ προθέρμανση τῶν ἀερίων καί τοῦ ἀέρα γίνεται στοῦς 800°C περίπου, μέ τὴ διοχέτευσή τους σέ θαλάμους τοῦ εἶχαν θερμανθεῖ προηγουμένως ἀπὸ τὰ καυσαέρια τῆς καμίνου (σχ. 6.2ιστ). Ἐφαρμόζεται δηλαδὴ ὁμοίος τρόπος μέ τὴν προθέρμανση τοῦ ἀέρα στὶς καμίνους τῆς ὑαλουργίας.



Σχ. 6.2ιστ.

Κυκλοφορία τῶν διαφόρων ἀερίων κατὰ τὴ λειτουργία τῆς καμίνου Ζήμενς-Μαρτέν.

- 1) Θερμὰ καύσιμα ἀέρια. 2) Θερμὸς ἀέρας. 3) Θερμὰ καυσαέρια. 4) Ψυχρὸς ἀέρας ἀπὸ τὴν ἀτμόσφαιρα. 5) Ψυχρὰ καυσαέρια πρὸς τὴν καπνοδόχο.

Γιὰ τὴν κατεργασία κάθε φορτίου στήν κάμινο Ζήμενς-Μαρτέν ἀπαιτεῖται χρονικό διάστημα 8 περίπου ὥρων. Οἱ 5 πρώτες ὥρες καταναλώνονται γιὰ τὸ γέμισμα τῆς καμίνου μέ τό φορτίο τῶν 300 περίπου τόννων, τὴ θέρμανση καί τὴν τήξη. Στίς 2 ἐπόμενες ὥρες διεξάγεται ἡ ὀξείδωση καί ὁ ἀποχωρισμός τῶν προσμίξεων στή σχηματιζόμενη σκουριά καί 1 ὥρα χρειάζεται γιὰ τὸ ἀδειασμα τῆς καμίνου ἀπὸ τὴ σκουριά καί τὸ τῆγμα τοῦ ἔτοιμου χάλυβα καί γιὰ τὴν προετοιμασία γιὰ τὴν ἐπανάληψη τῆς παραγωγικῆς διαδικασίας μέ τό ἐπόμενο φορτίο (ρύθμιση τῶν συρτῶν στοῦς θαλάμους προθερμάνσεως, μικροεπισκευές κλπ.).

Παλαιότερα, ἡ μέθοδος Ζήμενς-Μαρτέν ἦταν ἡ κυριότερη μέθοδος παραγωγῆς

χάλυβα. Σήμερα όμως εγκαταλείπεται βαθμιαία, γιατί οι άλλες μέθοδοι είναι πίο γρήγορες καί συνήθως πλεονεκτικότερες από πλευράς κόστους καί ποιότητας προϊόντος.

6.2.14 Η Έλληνική χαλυβουργία.

Στήν Ελλάδα υπάρχουν 6 χαλυβουργικές βιομηχανίες, πού είναι εγκαταστημένες ανά 2 στήν Έλευσίνα, στό Βόλο καί στή Θεσσαλονίκη. Η συνολική τους έτησια παραγωγή είναι 1.200.000 τόννοι χαλυβδίνων προϊόντων, κυρίως ράβδοι όπλισμού τού σκυροδέματος καί ελάσματα. Τό $\frac{1}{3}$ τής παραγωγής αύτης έξάγεται στό έξωτερικό, ενώ τό υπόλοιπο άπορροφάται στό έσωτερικό, καλύπτοντας τό μισό περίπου από τήν κατανάλωση χαλυβδίνων προϊόντων. Πάντως, ή ελληνική παραγωγή χάλυβα είναι πολύ μικρή σέ σύγκριση μέ τίς άλλες βιομηχανικά άναπτυγμένες χώρες. Άντιστοιχεί στό 2% περίπου τής παραγωγής τών χωρών τής Ε.Ο.Κ. ή στό 0,16% τής παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα.

Άπό τίς ελληνικές χαλυβουργίες, μόνο μία είναι κάθετη, έχει δηλαδή ύψικαμίνους καί ξεκινά από όρυκτές πρώτες ύλες. Καί αύτή όμως εισάγει τίς κύριες πρώτες ύλες από τό έξωτερικό καί συγκεκριμένα τό λιθάνθρακα γιά τήν παραγωγή κώκ καί τό σιδηρομετάλλευμα έμπλουτισμένο σέ περιεκτικότητα περίπου 60% Fe. Σέ μικρό ποσοστό, περίπου 10%, γίνεται πρόσμιξη τού ελληνικού σιδηρομεταλλεύματος. Ός πρός τόν άσβεστόλιθο, πού χρησιμοποιείται σάν συλλίπασμα στήν ύψικαμινό, δέν υπάρχει πρόβλημα άποκτήσεως γιατί βρίσκεται άφθονος στήν Ελλάδα.

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

6.3 Παραγωγή άλουμινίου (άργιλίου)*.

Τό κύριο μετάλλευμα πού χρησιμοποιείται γιά τήν έξαγωγή τού άλουμινίου είναι ό βωξίτης, ένα ένυδρο όξειδιο τού άργιλίου μέ προσμίξεις σέ διάφορες περιεκτικότητες. Γιά νά είναι ένας βωξίτης οικονομικά έκμεταλλεύσιμος πρέπει νά περιέχει τουλάχιστον 52% Al_2O_3 καί λιγότερο από 5% SiO_2 . Τά υπόλοιπα συστατικά τού βωξίτη είναι συνήθως περίπου 20% Fe_2O_3 , 13% H_2O , 2% TiO_2 καί άλλες άχρηστες προσμίξεις.

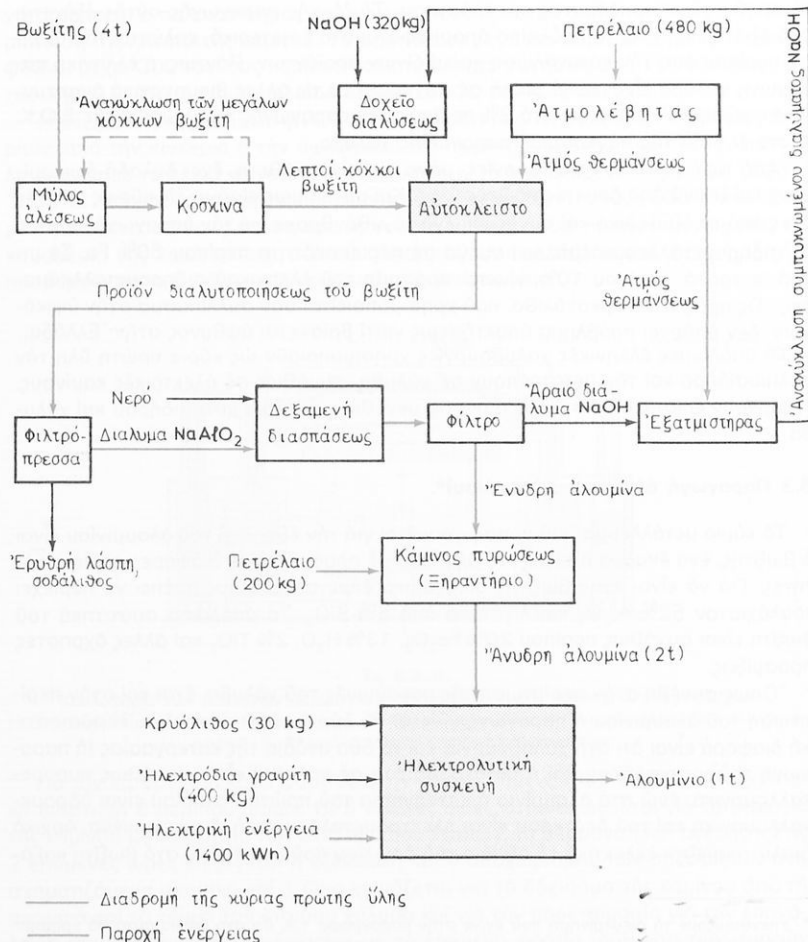
Όπως συνέβη στήν περίπτωση τής παραγωγής τού χάλυβα, έτσι καί στήν περίπτωση τού άλουμινίου ή παραγωγή γίνεται σέ δύο διαδοχικά στάδια. Η ουσιαστική διαφορά είναι ότι στή χαλυβουργία καί τά δύο στάδια τής κατεργασίας (ή παραγωγή τού χυτοσιδήρου καί ή μετατροπή του σέ χάλυβα) είναι συνήθως πυρομεταλλουργικά, ενώ στό άλουμίνιο ή κατεργασία τού πρώτου σταδίου είναι ύδρομεταλλουργική καί τού δεύτερου είναι ηλεκτρομεταλλουργική. Συγκεκριμένα, άρχικά διαλυτοποιείται έκλεκτικά τό όξειδιο τού άργιλίου πού περιέχεται στό βωξίτη καί ά-

* Ύπενθυμίζουμε τή διευκρίνιση πού έγινε στήν παράγραφο 1.3, ότι στό βιβλίο αύτό θά χρησιμοποιούμε τό όνομα «άλουμίνιο» γιά τό στοιχείο στή μεταλλική του μορφή, ενώ γιά τήν όνομασία τών ένώσεων του θά χρησιμοποιούμε λέξεις πού προέρχονται από τό άλλο όνομα τού στοιχείου, τό «άργίλιο». Θά γράφουμε π.χ. «άργίλικό νάτριο» καί όχι «άλουμινικό νάτριο» πού είναι όρος άδόκιμος.

ποχωρίζεται σέ καθαρή μορφή. Τό προϊόν αυτό, δηλαδή τό καθαρό Al_2O_3 , ονομάζεται **άλουμίνα**. Στο έπόμενο στάδιο ακολουθεί ή ήλεκτρολυτική διάσπαση τής άλουμίνας καί ή έξαγωγή τού άλουμινίου.

6.3.1 'Η διαλυτοποίηση τού βωξίτη.

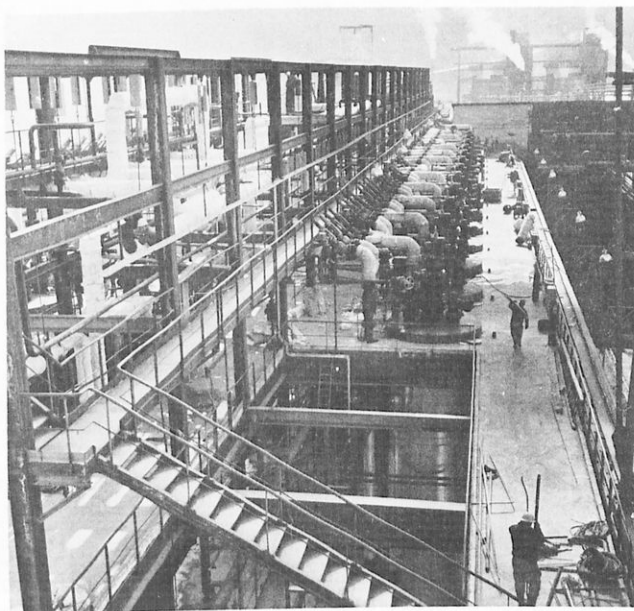
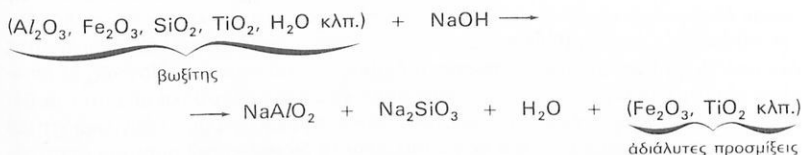
Στό σχήμα 6.3α βλέπομε τό συνολικό διάγραμμα παραγωγής τού άλουμινίου από τό βωξίτη. 'Η διαλυτοποίηση τού όξειδίου τού άργιλίου πού περιέχεται στό βωξίτη είναι μιά δύσκολη διεργασία καί ή διεξαγωγή τής άπαιτεί έντονες συνθήκες.



Σχ. 6.3α.

Διάγραμμα ροής πρώτων ύλών, βοηθητικών υλικών καί ενέργειας γιά τήν παραγωγή ενός τόννου άλουμινίου.

Συνήθως εφαρμόζεται η μέθοδος Μπάγιερ (Bayer), κατά την οποία επιδρά στο βωξίτη πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου, μέσα σε αυτόκλειστα που θερμαίνονται με άτμο, σε θερμοκρασία 150-160°C και πίεση 5-6 at επί 2 ώρες περίπου (σχ. 6.3β). Κατώτερες ποιότητες βωξίτη απαιτούν συχνά την εφαρμογή μεγαλύτερων θερμοκρασιών (π.χ. 250°C) και πιέσεων (π.χ. 50 at), με αποτέλεσμα την αύξηση των δαπανών της έκλεκτικής διαλυτοποιήσεως. Το καυστικό νάτριο μετατρέπει το τριοξείδιο του άργιλιού και το διοξείδιο του πυριτίου του βωξίτη σε διαλυτό άργιλικό 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 (άφου άλλωστε δεν είναι καθορισμένη η σύσταση του όρυκτου) με τη μορφή:



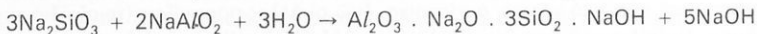
Σχ. 6.3β.

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

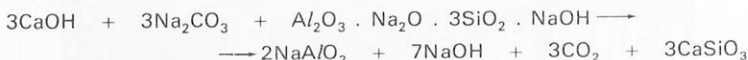
Έπειδή η διαλυτοποίηση του βωξίτη είναι μία χημική διεργασία μεταξύ στερεού και υγρού, το στερεό (δηλαδή ο βωξίτης) αλέθεται προηγουμένως σε σφαιρόμυλους και μετατρέπεται σε πολύ λεπτούς κόκκους, μεγέθους 0,1 mm περίπου, ώστε

νά αύξηθεῖ ἡ εἰδική του ἐπιφάνεια (ἡ συνολική ἐπιφάνεια τοῦ στερεοῦ ἀνά μονάδα μάζας, m^2/kg) καί νά διευκολυνθεῖ ἡ ἀντίδρασή του μέ τό διάλυμα τοῦ καυστικοῦ νατρίου. Ὑστερα ἀπό τήν ἐπίδραση τοῦ καυστικοῦ νατρίου, οἱ ἀδιάλυτες προσμίξεις τοῦ βωξίτη χωρίζονται ἀπό τό διάλυμα μέ διήθηση σέ φιλτρώπρεςσες.

Στίς συνθήκες πού ἐφαρμόζονται συνήθως, ἀπό τά δύο διαλυτά προϊόντα, τό ἀργιλικό νάτριο καί τό πυριτικό νάτριο, τελικά μόνον τό πρῶτο παραμένει διαλυμένο. Ἀντίθετα, τό πυριτικό νάτριο ἀντιδρᾷ μέ ἕνα μέρος τοῦ ἀργιλικοῦ νατρίου:



καί σχηματίζει τόν **σοδάλιθο**, ἕνα ἀδιάλυτο πολύπλοκο ἀργιλοπυριτικό νάτριο μέ χημική σύσταση $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$. Εἶναι φανερό ὅτι ἡ παρουσία διοξειδίου τοῦ πυριτίου στό βωξίτη εἶναι διπλά ἀνεπιθύμητη, γιατί προκαλεῖ ἀπώλεια ὀχι μόνον ἀλουμινίου ἀλλά καί καυστικοῦ νατρίου, πού δεσμεύονται στό σοδάλιθο. Γιαυτό ἀκριβῶς ἀναφέρθηκε παραπάνω ὅτι ὁ οἰκονομικά ἐκμεταλλεύσιμος βωξίτης δέν πρέπει νά περιέχει ὑψηλό ποσοστό διοξειδίου τοῦ πυριτίου. Πάντως, οἱ ἀπώλειες αὐτές μποροῦν νά περιορισθοῦν σημαντικά μέ τήν προσθήκη μίγματος ἀσβέστη καί ἀνθρακικῆς σόδας πού διαλυτοποιοῦν κατά μέγα μέρος τό ἀργιλικό νάτριο καί τό καυστικό νάτριο ἀπό τόν σοδάλιθο, ἐνῶ τό διοξείδιο τοῦ πυριτίου μετατρέπεται σέ ἀδιάλυτο πυριτικό ἀσβέστιο καί ἀποχωρίζεται μέ τίς ἄλλες ἀδιάλυτες προσμίξεις:



Τό ἀδιάλυτο ἄχρηστο μέρος τοῦ βωξίτη ἔχει ἔντονο κόκκινο χρῶμα, πού ὀφείλεται στό περιεχόμενο τριοξείδιο τοῦ σιδήρου, καί ὀνομάζεται **ἐρυθρὴ λάσπη**. Πολλά ἀπό τά συστατικά τῆς ἐρυθρῆς λάσπης, ὅπως τό Fe_2O_3 , τό TiO_2 καί τό NaOH τά ὁποῖα συγκρατεῖ, θά ἦταν καταρχὴν δυνατόν νά ἀξιοποιηθοῦν γιά τήν παραγωγή βιομηχανικῶν προϊόντων. Παρόλες ὅμως τίς διεξαγόμενες ἐρευνες, δέν ἔχει βρεθεῖ ἀκόμα οἰκονομικά συμφέρουσα μέθοδος γιά τήν ἱκανοποιητικὴ ἀνάκτηση τῶν συστατικῶν αὐτῶν καί ἔτσι ἡ ἐρυθρὴ λάσπη ἀπορρίπτεται ὡς ἄχρηστο ὑπόλειμμα τῆς καταγωγῆς τοῦ βωξίτη.

6.3.2 Ἡ παραλαβὴ τῆς ἀλουμίνης.

Τό διάλυμα πού περιέχει τό ἀργιλικό νάτριο μεταφέρεται σέ μεγάλες δεξαμενές καί ἀραιώνεται μέ ἄφθονο νερό (σχ. 1.2α). Ἡ ἀραίωση προκαλεῖ τήν ὑδρόλυση τοῦ διαλυμένου ἀργιλικοῦ νατρίου, πού διασπᾶται σέ ἀδιάλυτο ὑδροξείδιο τοῦ ἀργιλίου [δηλαδή ἐνυδρὴ ἀλουμίνη $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ἢ $\text{Al}(\text{OH})_3$] καί διαλυτό καυστικό νάτριο:



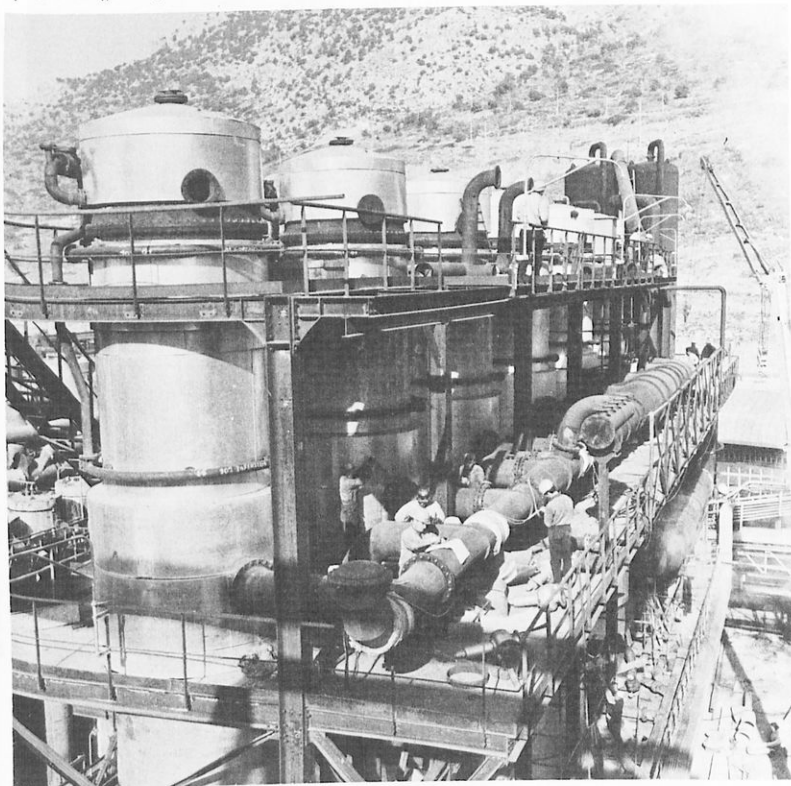
Ἡ ἀδιάλυτη ἐνυδρὴ ἀλουμίνη ἀποχωρίζεται μέ διήθηση σέ φίλτρα τυμπάνου καί θερμαίνεται σέ περιστρεφόμενες καμίνους πυρώσεως στοὺς 1000°C περίπου γιά τήν ἀπομάκρυνση τοῦ νεροῦ, πού εἶναι ἐνωμένο χημικά μέ τό ὀξείδιο τοῦ ἀργιλίου:



Διαπιστώνομε ἐδῶ ὅτι ἡ θερμοκρασία πού ἀπαιτεῖται γιά τήν ἀφυδάτωση τῶν διαφόρων στερεῶν ἐξαρτᾶται ἀπό τόν τρόπο μέ τόν ὁποῖο εἶναι ἐνωμένα τά μόρια

του νερού. Η συνηθισμένη ύγρασία απομακρύνεται εύκολα με θέρμανση στους 100°C περίπου, ή απόσπαση του νερού από το γύψο είδαμε ότι συμβαίνει στους 130-200°C, ενώ για την αφυδάτωση της ένυδρης άλουμινας απαιτείται πολύ υψηλότερη θερμοκρασία.

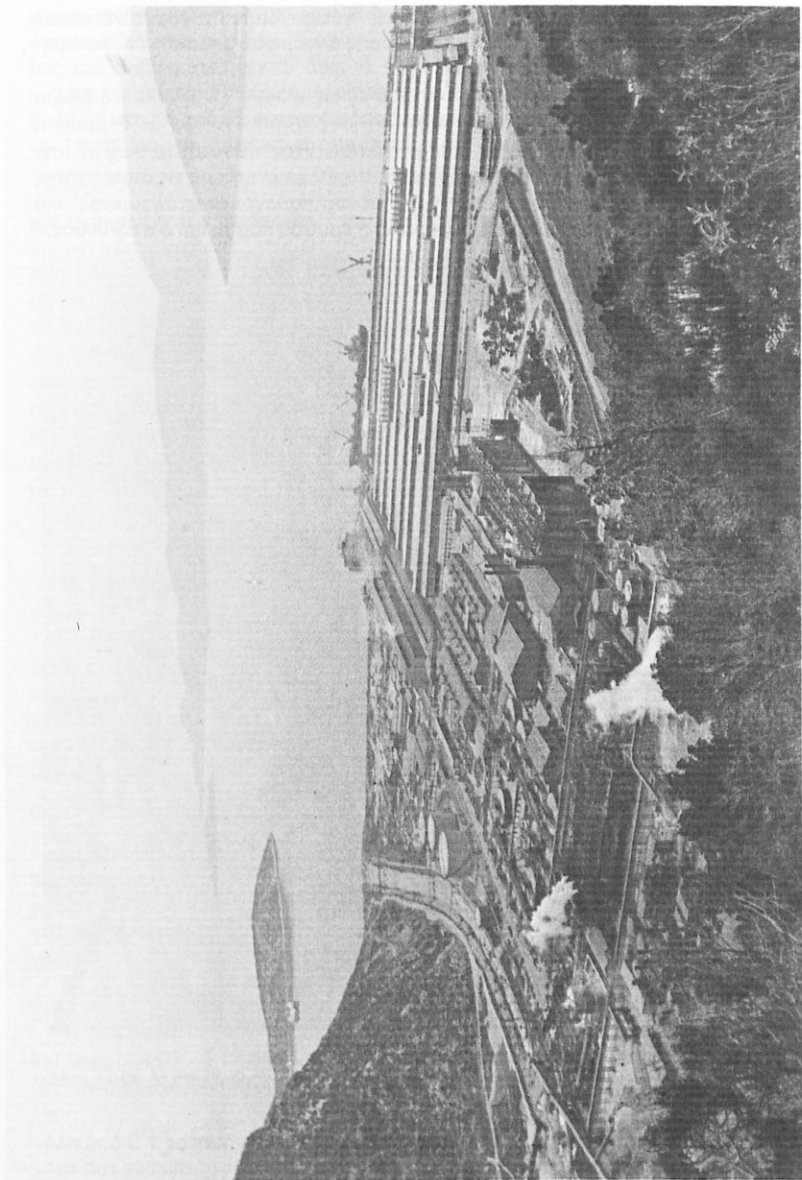
Το διήθημα από τα φίλτρα τυμπάνου, που όπως είδαμε είναι άραιό διάλυμα καυστικού νατρίου, συμπυκνώνεται σε εξατμιστήρες (συμπυκνωτές) με θέρμανση με άτμο και ανακυκλώνεται για τη διαλυτοποίηση νέας ποσότητας βωξίτη (σχ. 6.3γ). Το καυστικό νάτριο που ανακυκλώνεται, συμπληρώνεται με τις απαραίτητες νέες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



Σχ. 6.3γ.

Έξατμιστήρες για τη συμπύκνωση του άραιου διαλύματος καυστικού νατρίου κατά το τελικό στάδιο της συναρμολογήσεώς τους.

Στό σχήμα 6.3δ φαίνεται το συγκρότημα άλουμινίου του σχήματος 1.3 από πλάγια όψη, ώστε να φαίνονται κάπως καθαρότερα οι βιομηχανικές συσκευές του τμήματος παραγωγής της άλουμινας. Έμπρός και στο κέντρο της φωτογραφίας είναι



Σχ. 6.36.
Οι ύπαιθριες βιομηχανικές συσκευές σε εγκατάσταση παραγωγής αλουμινίου.

τά αυτόκλειστα διαλυτοποιήσεως του βωξίτη και πίσω δεξιότερα είναι οι δεξαμενές υδρολυτικής διασπάσεως του άργιλικού νατρίου και οι εξατμιστήρες συμπυκνώσεως του άραιου διαλύματος καυστικού νατρίου. Άριστερά τους διακρίνονται άμυδρά δύο περιστρεφόμενοι κάμινοι πυρώσεως για την άφυδάτωση της ένυδρης άλουμίνης. Τά λευκά νέφη στό έμπρός της φωτογραφίας είναι άτμός που διαφεύγει από τά αυτόκλειστα. Σέ αντίθεση μέ τόν καπνό των καυσαερίων που παραμένει επί μεγάλο χρονικό διάστημα όρατός στην άτμόσφαιρα, λόγω της παρασυρόμενης τέφρας (σχ. 1.1γ), ό άτμός εξαφανίζεται γρήγορα καθώς διασπείρεται σέ άόρατα μόρια νερού. Έτσι έξηγείται ή άπότομη εξαφάνιση των λευκών νεφών στη φωτογραφία του σχήματος 6.3δ, σέ μικρή άπόσταση από τά σημεία έκπομπής τους.

6.3.3 Η ηλεκτρολυτική διάσπαση.

Μέ την παραγωγή της άλουμίνης τελειώνει τό πρώτο στάδιο της βιομηχανίας άλουμίνιου. Στη συνέχεια ή έξαγωγή του άλουμίνιου από την άλουμίνα παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες. Π.χ. δέν είναι δυνατό νά εφαρμοσθεί ή συνηθισμένη πυρομεταλλουργική μέθοδος έξαγωγής των μετάλλων από τά όξειδιά τους μέ άναγωγή μέ άνθρακα, γιατί τό σχηματιζόμενο άλουμίνιο αντίδρα άμέσως μέ τόν άνθρακα και μετατρέπεται σέ καρβίδιο



πού είναι σταθερότατη ένωση. Όπως στίς περισσότερες δύσκολες όξειδοαναγωγικές διεργασίες, ή λύση δίνεται μέ προσφυγή στίς σχετικά δαπανηρότερες ηλεκτρολυτικές μεθόδους.

Τό Al_2O_3 είναι όμως άδιάλυτο στό νερό και έτσι ή ηλεκτρόλυσή του μπορεί νά γίνει μόνο σέ τήγμα. Άλλά τό σημείο τήξεώς του είναι πολύ ύψηλό ($2050^{\circ}C$), και θέτει μεγάλα τεχνικά και οικονομικά προβλήματα για τή διεξαγωγή της ηλεκτρολύσεως. Η δυσκολία ξεπεράσθηκε όταν διαπιστώθηκε ότι τό μίγμα της άλουμίνης μέ ένα διπλό φθοριοϋχο άλας άργιλίου και νατρίου, τόν κρυόλιθο ($AlF_3 \cdot 3NaF$), έχει άρκετά χαμηλό σημείο τήξεως ($900^{\circ}C$ περίπου) για την εφαρμογή της ηλεκτρολύσεως.

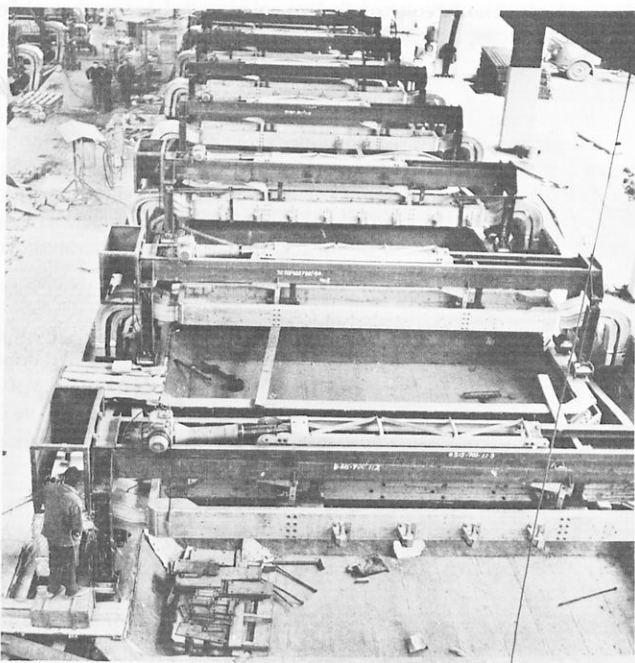
Η τήξη του μίγματος γίνεται μέ διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος σέ ηλεκτρολυτικές λεκάνες μέ πυθμένα που έχει έσωτερική επένδυση από άνθρακα (γραφίτη) και άποτελεί την κάθοδο της ηλεκτρολύσεως (σχ. 6.3ε). Τά ηλεκτρόδια της άνόδου, που είναι επίσης από γραφίτη, άναρτώνται επάνω από τή λεκάνη και βυθίζονται στό τήγμα του μίγματος άλουμίνης-κρυολίθου (σχ. 6.3στ). Η τάση μεταξύ άνόδων και καθόδου είναι συνήθως 5-6 V και ή ένταση του ρεύματος σέ κάθε συσκευή φθάνει τά 50.000 ως 100.000 A.

Η ηλεκτρολυτική διάσπαση του όξειδίου του άργιλίου μπορεί νά παρασταθεί πρακτικά μέ την έξίσωση:



ό άληθινός όμως μηχανισμός της δέν είναι τόσο άπλός, γιατί ή άλουμίνα δέν δίνει στό ηλεκτρολυτικό λουτρό ίόντα Al^{3+} και O^{2-} που θά έξουδετερώνονταν στά αντίστοιχα ηλεκτρόδια:

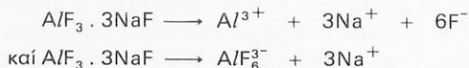




Σχ. 6.3ε.

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

Στήν πραγματικότητα δέν ηλεκτρολύεται ή αλουμίνα αλλά ο κρυολίθος. Ή διάσπαση του κρυολίθου δίνει στο λουτρό Ιόντα Al^{3+} , Na^+ , F^- καί τό σύμπλοκο Ιόν AlF_6^{3-} , όπως φαίνεται από τίς σχέσεις:



Ή αλουμίνα αντιδρά μέ τά ανιόντα του κρυολίθου στήν περιοχή των ανόδων τής ηλεκτρολυτικής συσκευής καί συγχρόνως οξειδώνεται, παρέχοντας σέ αυτές ηλεκτρόνια. Τό αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός άλλου σύμπλοκου Ιόντος, του AlF_4^- , καί ή έκλυση οξυγόνου:



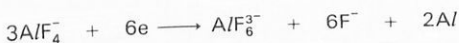
πού, στήν ύψηλή θερμοκρασία τής ηλεκτρολυτικής συσκευής προκαλεί τήν καύση του γραφίτη στίς ανόδους ($C + O_2 \rightarrow CO_2$). Γιαυτό ή φθορά των ηλεκτροδίων των ανόδων τής ηλεκτρολυτικής συσκευής είναι μεγάλη καί απαιτείται ή συχνή αντικατάστασή τους μέ νέα ηλεκτρόδια.



Σχ. 6.3στ.

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

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



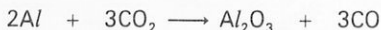
Καθώς τά προϊόντα της καθεμιάς από τις παραπάνω αντιδράσεις συμπίπτουν με τά αντιδρώντα σώματα της άλλης, οι δύο αυτές αντιδράσεις μπορούν να γραφούν συνολικά με τη μορφή:



πού, όπως είπαμε, παριστάνει πρακτικά την εξίσωση της ηλεκτρολυτικής παραγωγής του άλουμινίου από την άλουμίνα, αν θελήσουμε να αγνοήσουμε τη συμμετοχή των συμπλόκων φθοροαργλικών ιόντων.

Ο συντελεστής απόδοσης του ρεύματος στην ηλεκτρολυτική παραγωγή του άλουμινίου 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 τό παραγόμενο άλουμίνιο, που αιώρεται

τηγμένο στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και μετατρέπεται έτσι πάλι σε άλουμίνα:



Τό άλουμίνιο έχει σημείο τήξεως 660°C και τό τήγμα του έχει πυκνότητα περίπου 2,3 g/cm³. Τό ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή τό τήγμα του μίγματος άλουμίνας και κρυσλίθου, έχει κάπως μικρότερη πυκνότητα (2,1 g/cm³ περίπου) και ή θερμοκρασία του είναι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, περίπου 900°C. Έπομένως τό παραγόμενο άλουμίνιο σχηματίζει άμέσως τήγμα, τό όποιο άφου αϊωρηθεί στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, συγκεντρώνεται τελικά στον πυθμένα της λεκάνης. Από εκεί έξάγεται μέ άντληση και μεταφέρεται σε ρευστή κατάσταση στο χυτήριο του έργοστασίου, όπου στερεοποιείται σε καλούπια σε μορφή κυλινδρων ή πλακών ή άναμινύεται μέ άλλα μέταλλα γιά τό σχηματισμό κραμάτων.

6.3.4 Η σημασία του άλουμίνιου.

Τό άλουμίνιο και τά κράματά του έχουν όρισμένα σημαντικά τεχνικά προτερήματα (έλαφρά, άγώγιμα, άνθεκτικά) και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη έκταση στις ηλεκτροτεχνικές κατασκευές, στα μεταφορικά μέσα, στην οικοδομική και στη συσκευασία. Παραδείγματα άντιστοιχων προϊόντων είναι τά ηλεκτρικά καλώδια, τά μεταλλικά μέρη των άεροπλάνων, τά πλαίσια των παραθύρων, τά φύλλα περιτυλίξεως των τροφίμων κλπ.

Ύστερα από τό σίδηρο, τό άλουμίνιο είναι τό μέταλλο μέ τή μεγαλύτερη παγκόσμια κατανάλωση. Λόγω της άπαιτούμενης μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας (περίπου 14 kWh ανά kg προϊόντος), τό άλουμίνιο παράγεται κυρίως σε χώρες πού διαθέτουν φθηνή ηλεκτρική ενέργεια από ύδατοπτώσεις, όπως ό Καναδάς, οι Η.Π.Α., ή Σοβιετική Ένωση και ή Νορβηγία. Στον πίνακα 6.3.1 αναγράφονται οι έξι κυριότερες εύρωπαϊκές χώρες παραγωγής άλουμίνιου.



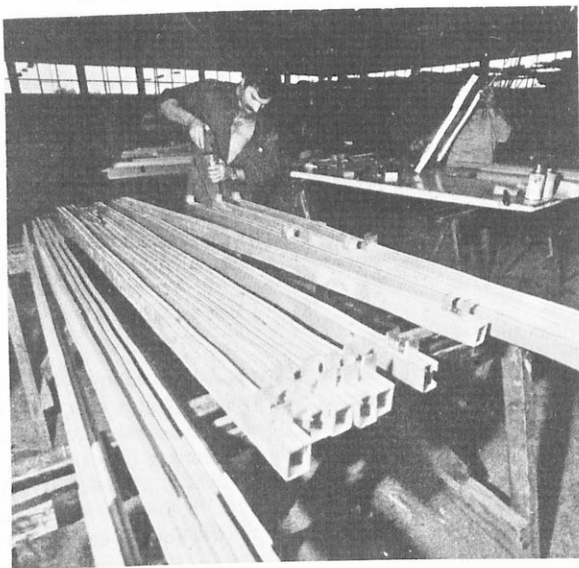
Σχ. 6.3ζ.

Φόρτωση ράβδων έλληνικού άλουμίνιου σε πλοίο γιά τήν έξαγωγή του στο έξωτερικό.

Από τό παραγόμενο στην Έλλάδα άλουμίνιο τό 30% περίπου καταναλώνεται από διάφορες μεταλλουργικές βιομηχανίες και τό υπόλοιπο 70% έξάγεται στο έξωτερικό (σχ. 6.3ζ). Τά κυριότερα προϊόντα των ελληνικών βιομηχανιών κατεργασίας του άλουμίνιου είναι τά ηλεκτρικά καλώδια, οι βέργες καθορισμένης διατομής (προφίλ) και τά μαγειρικά σκεύη (σχ. 6.3η).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3.1**Ἡ παραγωγή ἀλουμινίου στήν Εὐρώπη**

Χώρα	Ἐτήσια παραγωγή
Σοβιετική Ἑνωση	2.000.000 τόννοι
Νορβηγία	700.000 τόννοι
Γαλλία	600.000 τόννοι
Δυτική Γερμανία	400.000 τόννοι
Ἑλλάδα	150.000 τόννοι
Ὁλλανδία	100.000 τόννοι

**Σχ. 6.3η.**

Κατασκευή προφίλ ἀλουμινίου σέ ἑλληνική βιομηχανία μεταλλικῶν κατασκευῶν.

6.4 Ἑρωτήσεις καί Ἀσκήσεις.

1. Ποιές εἶναι οἱ κυριότερες χρήσιμες ιδιότητες τῶν μετάλλων;
2. Σέ τί διαφέρουν οἱ μέθοδοι τῆς πυρομεταλλουργίας ἀπό τίς μεθόδους τῆς ὑδρομεταλλουργίας;
3. Πῶς ἐξηγεῖται ἡ ὑψηλή περιεκτικότητα τοῦ χυτοσιδήρου σέ ἀκαθαρσίες;
4. Γιατί μόνο τό μεταλλουργικό κύκλῳ καί ὄχι ὁποιαδήποτε ἄλλη ποιότητα κάρβουνου, εἶναι κατάλληλο γιά τήν τροφοδοσία τῆς ὑψικαμίνου;
5. Διαλέξτε μιά χημική διεργασία πού πραγματοποιεῖται σέ ἓνα χημικό ἀντιδραστήρα καί γράψτε τό ἀντίστοιχο ἰσοζύγιο μάζας, ἀνάλογα πρὸς τόν πίνακα 6.2.1.
6. Μέ ποιόν τρόπο γίνεται ἡ ἀποξείδωση τοῦ χάλυβα;
7. Ὑπολογίστε τή συμβολή τῶν πρώτων καί βοηθητικῶν ὑλῶν καί τῶν ἐργατικῶν στή διαμόρφωση τοῦ κόστους παραγωγῆς τοῦ ἀλουμινίου, χρησιμοποιώντας τά στοιχεῖα τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος 6.3α καί τίς παρακάτω πληροφορίες. Κόστος βωξίτη 1000 δρχ/τ, καυστικοῦ νατρίου 5 δρχ/kg, κρυσταλλοῦ 100 δρχ/kg, ηλεκτροδίων γραφίτη 25 δρχ/kg, πετρελαίου 10.000 δρχ/τ, ηλεκτρικῆς ἐνέργειας 1,5 δρχ/kWh, ἐργατικῶν 150 δρχ/ἡ. Ἡ ἐργατικὴ ἀπασχόληση γιά τήν παραγωγή τῆς ἀλουμίνης ἀπό βωξίτη εἶναι 10 ἡ/τ ἀλουμίνης, καί γιά τήν παραγωγή ἀλουμινίου ἀπό ἀλουμίνα εἶναι 6 ἡ/τ ἀλουμινίου. *
8. Δείξτε ὅτι τό ξηρό ὕδροξείδιο τοῦ ἀργιλίου καί ἡ ἐνυδρὴ ἀλουμίνα μέ τρία μόρια νεροῦ εἶναι ταυτόσημα σώματα. *

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

7.1 Παραγωγή ζάχαρης.

Οι πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας με φυτική προέλευση έχουν ως κύριο συστατικό είτε τούς υδατάνθρακες είτε τά γλυκερίδια. Προϊόντα των υδατανθράκων είναι η ζάχαρη, τó χαρτί, τó κρασί, ή μύρα, τó άμυλο, οι άμυλοϋχες τροφές κλπ. Προϊόντα των γλυκεριδίων είναι τά διάφορα λάδια, ή μαργαρίνη, τó σαπούνι. Όσα από τά φυτικά προϊόντα είναι φαγώσιμα παράγονται μέ περισσότερο φυσικές καί λιγότερο χημικές διεργασίες, ώστε νά μήν αλλοιωθούν τά ώφέλιμα φυσικά συστατικά τους. Αντίθετα, δέν υπάρχει λόγος νά αποφεύγεται ή εφαρμογή χημικών διεργασιών γιά τή βιομηχανική κατεργασία των μή φαγώσιμων φυτικών προϊόντων.

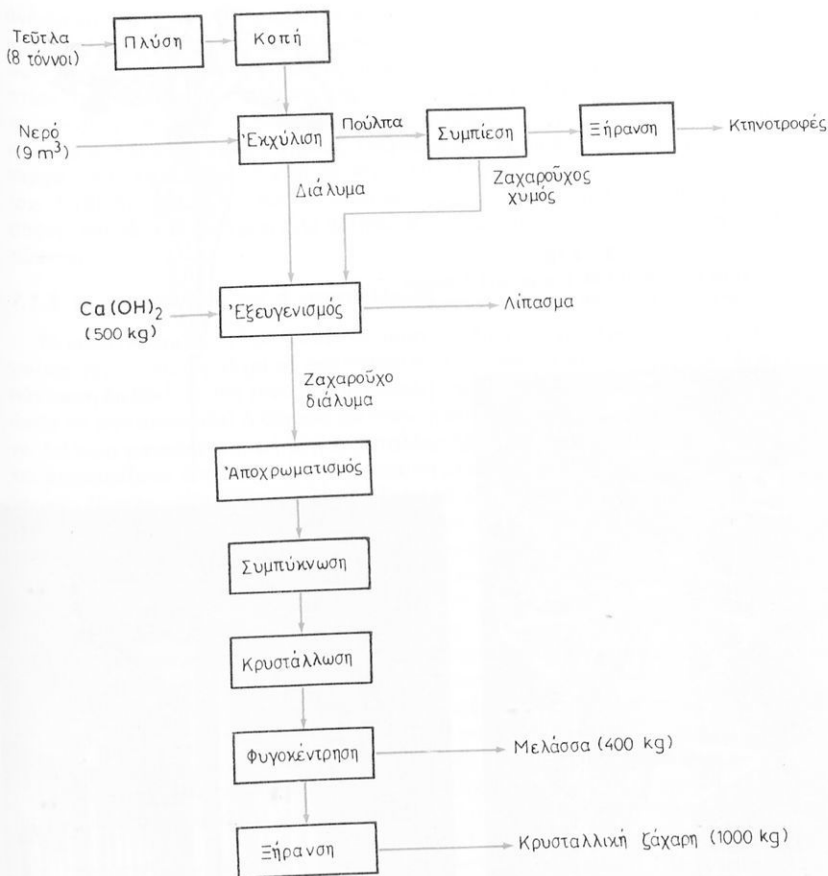
7.1.1 Τó στάδιο τής έκχυλίσσεως.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 7.1α, ή παραγωγή τής ζάχαρης γίνεται μέ αποκλειστικά σχεδόν φυσικές διεργασίες. Πρώτες ύλες είναι τά ζαχαρότευτλα, πού καλλιεργούνται στίς εύκρατες ζώνες τής γής, καί τó ζαχαρόκαλαμο, πού αναπτύσσεται κυρίως στήν τροπική καί τίς ήμιτροπικές ζώνες.

Τά ζαχαρότευτλα περιέχουν περίπου 16% ζάχαρη, μέ διαφορετική κατανομή στα διάφορα μέρη τής ρίζας του φυτού (σχ. 7.1β). Η βιομηχανική κατεργασία επιδιώκει τόν αποχωρισμό τής ζάχαρης από τά τεύτλα καί τή μετατροπή της σέ στερεή κρυσταλλική μορφή.

Όταν φθάσουν από τούς άγρούς τά τεύτλα στο έργοστάσιο πλένονται μέ νερό σέ περιστροφικά πλυντήρια γιά τήν απομάκρυνση των χωμάτων καί των άλλων προσμίξεων. Στή συνέχεια μεταφέρονται σέ κοπτικές μηχανές καί κόβονται σέ λεπτές φέτες, πάχους περίπου 4mm, ώστε νά διευκολυνθεί ή έκχύλιση τής περιεχομένης ζάχαρης. Τó έκχυλιστικό μέσο είναι τó νερό καί ή θερμοκρασία τής έκχυλίσσεως είναι στήν περιοχή 72-75°C. Η θερμοκρασία δέν πρέπει νά είναι υψηλότερη, γιατί οι φέτες των τεύτλων μετατρέπονται σέ κολλώδη μάζα πού δύσκολα έκχυλίζεται, αλλά ούτε καί χαμηλότερη, γιατί τότε δέν γίνεται διάρρηξη των κυττάρων, ώστε νά είσχωρήσει τó νερό τής έκχυλίσσεως.

Οι συσκευές έκχυλίσσεως στή βιομηχανία τής ζάχαρης ήταν παλαιότερα άσυνεχούς λειτουργίας. Τά τελευταία όμως χρόνια, μέ τή μεγάλη αύξηση τής δυναμικότητας των βιομηχανικών μονάδων, καθιερώθηκαν οι έκχυλιστήρες συνεχούς λειτουργίας. Στούς κατακόρυφους έκχυλιστήρες (σχ. 7.1γ) οι φέτες των τεύτλων αναμιγνύονται μέ νερό κατ' αντίρροή στο κάτω τμήμα του πύργου, χάνουν βάρος μέ τήν άπώλεια τής ζάχαρης καί άνέρχονται πρós τó πάνω μέρος του πύργου άπό όπου



Σχ. 7.1α.

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

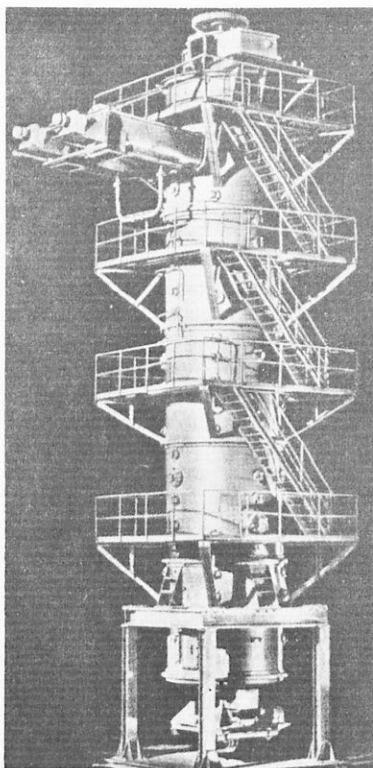
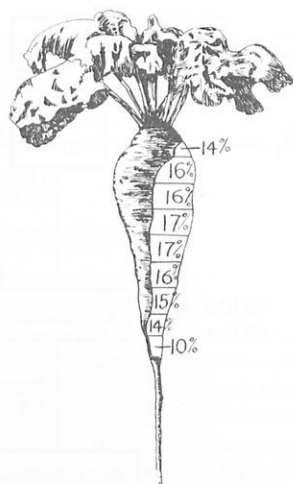
καί εξάγονται. Στη συνέχεια τα υπολείμματα των τεύτλων συμπιέζονται για να αποβάλλουν το ζαχαρώχο χυμό που συγκρατούν. Ο πολτός που σχηματίζουν τα στερεά συστατικά ύστερα από την έκχύση (πούλπα), περιέχει σημαντικές ποσότητες θρεπτικών ουσιών και χρησιμοποιείται για την παρασκευή κτηνοτροφών.

7.1.2 Τό στάδιο του έξευγενισμού.

Τό διάλυμα της έκχυσης μαζί με τό ζαχαρώχο χυμό από τη συμπύεση της πούλπας, περιέχουν, εκτός από τή ζάχαρη, καί άλλες ύδατοδιαλυτές ουσίες, όπως πηκτικές (συνδετικές ουσίες των φυτικών ιστών), οργανικά όξέα, χρωστικές ύλες,

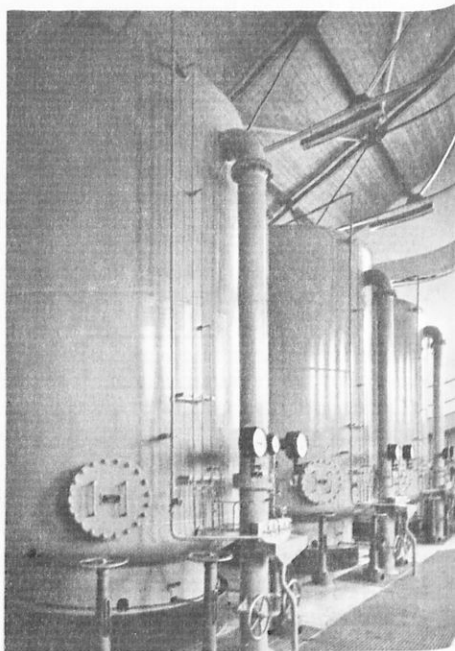
Σχ. 7.1β.

Ἡ περιεκτικότητα σέ ζάχαρη στά διάφορα
μέρη τῆς ρίζας μιᾶς ποικιλίας τεύτλων.



Σχ. 7.1γ.

Κατακόρυφος πύργος ἐκχύλισης τῶν τεύτλων.



Σχ. 7.1δ.

Φίλτρα μέ ἐνεργό ἀνθράκα γιά τόν ἀπο-
χρωματισμό τοῦ ζαχαροῦχοῦ διαλύματος.

άνοργανα άλατα κλπ. Οί προσμίξεις αυτές είναι άνεπιθύμητες, γιατί έμποδίζουν τήν κρυστάλλωση τής ζάχαρης και έπηρεάζουν τή γεύση και τήν όψη της. Ό έξευγενισμός του ζαχαρούχου διαλύματος γίνεται μέ προσθήκη ύδροξειδίου του άσβεστιου, πού σχηματίζει άδιάλυτο ίζημα μέ τά όργανικά όξέα και κατακρατά έπίσης τίς πηκτίνες. Άκολουθεί διήθηση σε περιστροφικά φίλτρα και τό ίζημα χρησιμοποιείται ως λίπασμα στους άγρους, ενώ τό διήθημα διαβιβάζεται σε φίλτρα μέ ένεργό άνθρακα ή αναμιννύεται μέ άέριο διοξείδιο του θείου και άποχρωματίζεται (σχ. 7.1δ). Σε περίπτωση πού τό διάλυμα περιέχει άνόργανα άλατα σε μεγάλο ποσοστό, περνά στή συνέχεια από φίλτρα μέ ίοντοανταλλακτικές ρητίνες και άφαιλώνεται.

7.1.3 Η συμπύκνωση και ή κρυστάλλωση.

Τό έπόμενο στάδιο είναι ή συμπύκνωση του ζαχαρούχου διαλύματος σε διαδοχικούς συμπυκνωτές μέχρι νά άποκτήσει περιεκτικότητα 85% σε ζάχαρη. Η συμπύκνωση διεξάγεται υπό κενό και σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία (περίπου 60°C), ώστε νά μήν άλλιωθει ή ζάχαρη και άποκτήσει σκοτεινό χρώμα. Τό συμπυκνωμένο διάλυμα μεταφέρεται σε ένα κρυσταλλωτήρα όπου κρυσταλλώνεται ή ζάχαρη και άποχωρίζεται από τό υγρό υπόλειμμα, τή μελάσσα, μέ φυγοκέντρηση. Η παραγόμενη ζάχαρη καθαρίζεται μέ αναδιάλυση σε καθαρό νερό, άνακρυστάλλωση και ξήρανση. Η άποθήκευση τής ζάχαρης χύμα σε σιλό δημιουργεί συχνά προβλήματα, γιατί ή ύγρασία συγκεντρώνεται στα ψυχρότερα μέρη του (κυρίως κοντά στοίχωμα) και προκαλεί τό πέτρωμα τής ζάχαρης και έπομένως έμποδίζει τήν έξαγωγή της από τό σιλό. Πολλές φορές απαιτείται ή διοχέτευση θερμού ξηρού άέρα στο σιλό γιά τήν απομάκρυνση τής ύγρασίας.

Η μελάσσα, τό υγρό δηλαδή πού μένει ύστερα από τήν κρυστάλλωση τής ζάχαρης, περιέχει ακόμα 50% ζάχαρη και άλλα θρεπτικά συστατικά, έχει αξιόλογη έμπορική αξία και χρησιμοποιείται, όπως και ή πούλπα, γιά τήν παραγωγή κτηνοτροφών. Όπως βλέπομε στον πίνακα 7.1.1, τά παραπροϊόντα αυτά έχουν αξιόλογη συμβολή στή μείωση του κόστους παραγωγής τής ζάχαρης.

Άνάλογη είναι και ή μέθοδος παραγωγής ζάχαρης από τό ζαχαροκάλαμο, μέ τή διαφορά ότι ό ζαχαρούχος χυμός δέν έξάγεται μέ έκχύλιση αλλά μέ τεμαχισμό και

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1.1

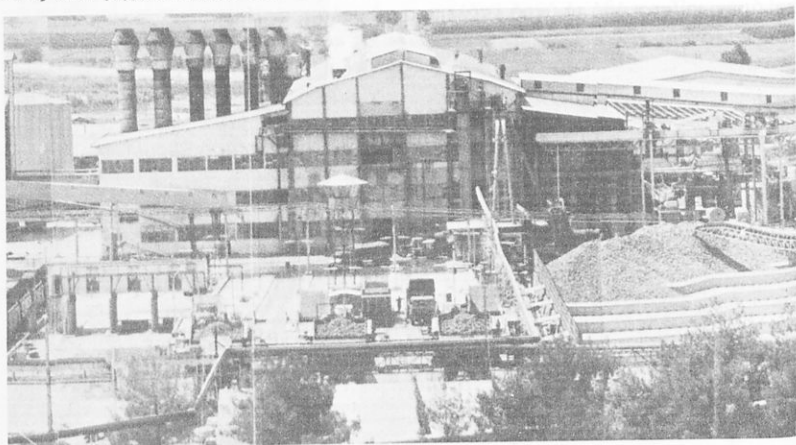
Παράδειγμα διαμορφώσεως του κόστους παραγωγής τής ζάχαρης από ζαχαρότευτλα

Παράγοντες του κόστους	Δαπάνες γιά τήν παραγωγή 1 kg ζάχαρης
Πρώτη ύλη (τεύτλα)	20,50 δρχ.
Καύσιμα και ήλεκτρική ενέργεια	2,50 δρχ.
Βοηθητικές ύλες (άσβέστης, νερό κλπ)	3,50 δρχ.
Έργατικά	3,50 δρχ.
Έπισκευές και συντήρηση των μηχανημάτων	2,50 δρχ.
Γενικά έξοδα	3,00 δρχ.
Τόκοι και άπόσβεση του κεφαλαίου	3,00 δρχ.
Έσοδα από τά 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). Τά τρία μεγαλύτερα ζαχαουργεία βρίσκονται στη Λάρισα, στη Ξάνθη και στο Πλατύ της Θεσσαλονίκης. Δύο μικρότερα είναι στην Όρεστιάδα και στις Σέρρες. Τά πέντε αυτά εργοστάσια κατεργάζονται ετησίως 2.800.000 τόννους τεύτλων, που κα-λιεργούνται στις παραπάνω περιοχές με κόστος περίπου 3 δρχ/kg, και παράγουν 325.000 τόννους ζάχαρης, δση ακριβώς είναι και η εγχώρα κατανάλωση. Με την παραγωγή αυτή η Ελλάδα βρίσκεται στη 19η θέση στην Εύρωπη. Πρώτη παρα-γωγός χώρα στην Εύρωπη και στον κόσμο είναι η Σοβιετική Ένωση με έτησια πα-ραγωγή 10 εκατομμυρίων τόννων ζάχαρης από τεύτλα. Άκολουθούν η Κούβα με 9,5 εκατομμύρια τόννους από ζαχαροκάλαμο και οι Η.Π.Α με 9 εκατομμύρια τόν-νους από ζαχαροκάλαμο και τεύτλα.



Σχ. 7.1ε.

Ένα ελληνικό ζαχαουργείο. Δεξιά διακρίνονται οι σωροί των τεύτλων.

Η βιομηχανία της ζάχαρης είναι μία **έποχιακή** βιομηχανία. Δηλαδή, τά εργοστά-σια λειτουργούν μόνο μία ορισμένη εποχή κατά τή διάρκεια του χρόνου, και συγ-κεκριμένα τήν περίοδο που ακολουθεί τή γεωργική συγκομιδή των τεύτλων ή του ζαχαροκάλαμου. Η περίοδος αυτή ονομάζεται «καμπάνια». Στην Ελλάδα η καμπά-νια διαρκεί 4-5 μήνες, αρχίζοντας από τόν Αύγουστο.

7.2 Χαρτοποιία.

Τό χαρτί, όπως και η ζάχαρη, παράγεται με τόν άποχωρισμό των ύδατανθράκων

από τὰ φυτικά προϊόντα. Ὑπάρχει ὅμως σημαντική διαφορά στή μοριακή δομή τῶν ἀντιστοιχῶν πρώτων ὑλῶν. Ἡ ζάχαρη ἀποτελεῖται ἀπὸ σακχαρόζη, ἕναν δισακχαρίτη πού τό μόριό της σχηματίζεται μέ τή συνένωση ἑνός μορίου γλυκόζης καί ἑνός μορίου φρουκτόζης. Ἡ κυτταρίνη, ἀντίθετα, τό κύριο συστατικό τοῦ χαρτιοῦ, εἶναι ἕνας πολυσακχαρίτης, δηλαδή ἕνα πολυμερές μόριο, πού σχηματίζεται μέ τή συνένωση χιλίων ἢ καί περισσοτέρων μορίων γλυκόζης. Λόγω τοῦ μεγάλου μεγέθους τοῦ μορίου της, ἡ κυτταρίνη εἶναι ἀδιάλυτη στό νερό.

Ἡ παραγωγή τοῦ χαρτιοῦ γίνεται σέ δύο στάδια. Ἀρχικά σχηματίζεται ὁ χαρτοπολτός (ἢ χαρτομάζα) μέ πολτοποιήση τῶν κυτταρινούχων φυτικῶν ὑλῶν καί στή συνέχεια ὁ χαρτοπολτός διαμορφώνεται σέ χαρτί διαφόρων ποιότητων καί χρήσεων.

7.2.1 Ἡ παραγωγή τοῦ χαρτοπολτοῦ.

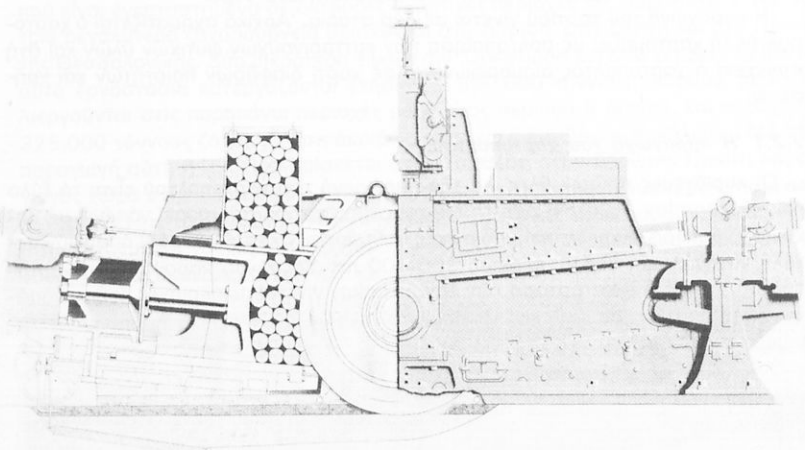
Οἱ κυριότερες πρώτες ὕλες γιά τήν παραγωγή τοῦ χαρτοπολτοῦ εἶναι τό ξύλο καί τό ἄχυρο (σχ. 7.2α). Ἡ μετατροπή τους σέ χαρτοπολτό μπορεῖ νά γίνει μέ μηχανικές, δηλαδή φυσικές, καί μέ χημικές μεθόδους. Ὅλες οἱ μέθοδοι ἀπαιτοῦν μεγάλη κατανάλωση νεροῦ, περίπου 300-700 m³ ἀνά τόννο παραγόμενου χαρτοπολτοῦ, γιαυτό ἡ ἐγκατάσταση τῶν ἐργοστασίων γίνεται σέ περιοχές πού συνδυάζουν τήν ὑπαρξη δασῶν ἢ καλλιεργουμένων ἀγρῶν, γιά τήν πρώτη ὕλη, καί ποταμῶν ἢ λιμνῶν γιά τό νερό (σχ. 3.1α).



Σχ. 7.2α.

Συλλογή ἀχύρου, πρώτης ὕλης γιά τήν παραγωγή χαρτιοῦ, στή Θεσσαλική πεδιάδα.

Κατάλληλη πρώτη ύλη γιά τήν ἐφαρμογή μηχανικῆς μεθόδου εἶναι τά διάφορα μαλακά ξύλα. Καθαρίζονται ἀπό τόν φλοιό τους καί μεταφέρονται στήν ἀλεστική μηχανή, στό ἐσωτερικό τῆς ὁποίας περιστρέφεται ἕνας κύλινδρος μέ ἐπιφάνεια ἀπό σκληρή ὑλικό, ὅπως τό κορούνδιο. Τά τεμάχια τοῦ ξύλου τοποθετοῦνται στήν ἀλεστική μηχανή, μέ τρόπο ὥστε οἱ ἴνες τους νά εἶναι παράλληλες μέ τόν ἄξονα τοῦ περιστρεφόμενου κυλίνδρου, καί συμπίεζονται ἐπάνω του (σχ. 7.2β). Ἡ σκλη-



Σχ. 7.2β.

Μηχανή ἀλέσεως ξύλου γιά τήν παραγωγή μηχανικοῦ χαρτοπολτοῦ. Τό ἔμβολο ὠθεῖ τά ξύλα ἐπάνω στήν ἐπιφάνεια τοῦ κυλίνδρου. Ὑψηλότερα πάνω ἀπό τό ἔμβολο εἶναι στοιβαγμένο τό φορτίο τῶν ξύλων πού θά ἀλεσθεῖ στήν ἐπόμενη διαδρομή τοῦ ἐμβόλου.

ρή ἐπιφάνεια τοῦ κυλίνδρου προκαλεῖ τήν ἀπόσπαση τῶν ἰνῶν τοῦ ξύλου. Συγχρόνως τροφοδοτεῖται ἡ μηχανή μεγάλες ποσότητες νεροῦ, πού ἐμποδίζει τήν ὑπερθέρμανση καί ἀνάφλεξη τοῦ ξύλου, λόγω τῆς μηχανικῆς τριβῆς καί σχηματίζει μέ τά ξέσματα τοῦ ξύλου τό **μηχανικό χαρτοπολτό**. Ὁ πολτός αὐτός δέν περιέχει μόνο τήν κυτταρίνη ἀλλά καί τή λιγνίνη τοῦ ξύλου. Γιαυτό ἡ μηχανική ἀντοχή του εἶναι σχετικά μικρή καί χρησιμοποιεῖται κυρίως γιά τήν παρασκευή τοῦ χαρτιοῦ τῶν ἐφημερίδων, ἀφοῦ ὁμως γίνει ἀνάμιξη μέ ἕνα μέρος ἀνθεκτικότερου χαρτοπολτοῦ, πού παράγεται μέ χημικές μεθόδους.

Τό ξύλο ἀποτελεῖται κατά 75% ἀπό κυτταρίνη καί κατά 25% ἀπό λιγνίνη, πού εἶναι ἡ συγκολλητική οὐσία τῶν ἰνῶν τῆς κυτταρίνης. Οἱ χημικές μέθοδοι παραγωγῆς χαρτοπολτοῦ ἐπιδιώκουν τή διαλυτοποίηση τῆς λιγνίνης, ὥστε νά ἀποσπασθοῦν οἱ ἴνες τῆς κυτταρίνης. Ὁ πολτός πού σχηματίζεται ὀνομάζεται **χημικός χαρτοπολτός**.

7.2.2 Ἡ μέθοδος τοῦ θειώδους νατρίου.

Ἀνάλογα μέ τίς χημικές οὐσίες πού χρησιμοποιοῦνται γιά τή δαλυτοποίηση τῆς λιγνίνης, ἔχουν ἀναπτυχθεῖ διάφορες μέθοδοι παραγωγῆς χημικοῦ χαρτοπολτοῦ. Ὑστερα ἀπό τόν τεμαχισμό τοῦ ξύλου σέ κοπτικές μηχανές καί τόν ἀποχωρισμό μέ μαγνητικούς διαχωριστές τῶν σιδερένιων ἀντικειμένων (καρφιά, σύρματα) πού ἔ-

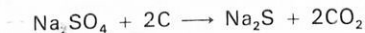
χουν ένδεχομένως παρασυρθεῖ, ἐπιδροῦν στοῦ ξύλου διάφορα ὕδατικά χημικά διαλύματα στά ὁποῖα διαλύεται ἡ λιγνίνη. Πολύ καλῆς ποιότητας χαρτί, μεγάλης μηχανικῆς ἀντοχῆς, κατάλληλο γιά γράψιμο καί γιά ἐκδόση βιβλίων, παρασκευάζεται ἀπό χαρτοπολτό πού σχηματίζεται μέ προσβολή τοῦ ξύλου μέ διάλυμα ὀξίνου θειώδους νατρίου (NaHSO_3). Ἡ κατεργασία διαρκεῖ μεγάλο σχετικό χρονικό διάστημα, μέχρι νά συμπληρωθεῖ τό «χώνεμα» τοῦ ξύλου, δηλαδή μέχρι νά ὁλοκληρωθεῖ ἡ διαλυτοποίηση τῆς λιγνίνης ἀπό τή δράση τοῦ διαλύματος προσβολῆς. Ἡ διεργασία διεξάγεται σέ αὐτόκλειστα (χωνευτήρια) μέ ἐσωτερική ἐπένδυση ἀπό ὀξύμαχο κεραμικό ὑλικό σέ θερμοκρασία 140°C , πίεση 4-6 at, καί διαρκεῖ συνήθως 7-10 ὥρες. Ὑστερα ἀπό τή διαλυτοποίηση τῆς λιγνίνης, ὁ πολτός τῆς κυτταρίνης ἀποχωρίζεται μέ διήθηση, πλένεται μέ ζεστό νερό καί λευκαίνεται μέ διαβίβαση χλωρίου.

7.2.3 Ἡ μέθοδος τοῦ θειικοῦ νατρίου.

Περισσότερο συνηθισμένη εἶναι ἡ χημική μέθοδος τοῦ θειικοῦ νατρίου (Na_2SO_4). Ἀπό τό χαρτοπολτό πού σχηματίζεται παράγεται χαρτί ἐπίσης ὕψηλῆς ἀντοχῆς, γνωστό μέ τήν ὀνομασία «χαρτί κράφτ» (kraft σημαίνει στά γερμανικά «Ισχυρός»). Οἱ μεγαλύτερες ποσότητες χαρτιοῦ πού καταναλώνονται στίς διάφορες χρήσεις εἶναι χαρτί κράφτ.

Στήν πραγματικότητα, ἡ διαλυτοποίηση τῆς λιγνίνης μέ τή μέθοδο αὐτή δέν γίνεται μόνο μέ θειικό νάτριο, ὅπως δείχνει τό ὄνομά της, ἀλλά μέ ἕνα μίγμα χημικῶν ἐνώσεων. Συγκεκριμένα, τό διάλυμα τῆς προσβολῆς τοῦ ξύλου περιέχει στό λίτρο 60g NaOH , 22g Na_2S , 15g Na_2CO_3 καί μόλις 4g Na_2SO_4 . Ὅπως θά δοῦμε ὁμως παρακάτω, ἀναπλήρωση γίνεται μόνο μέ Na_2SO_4 .

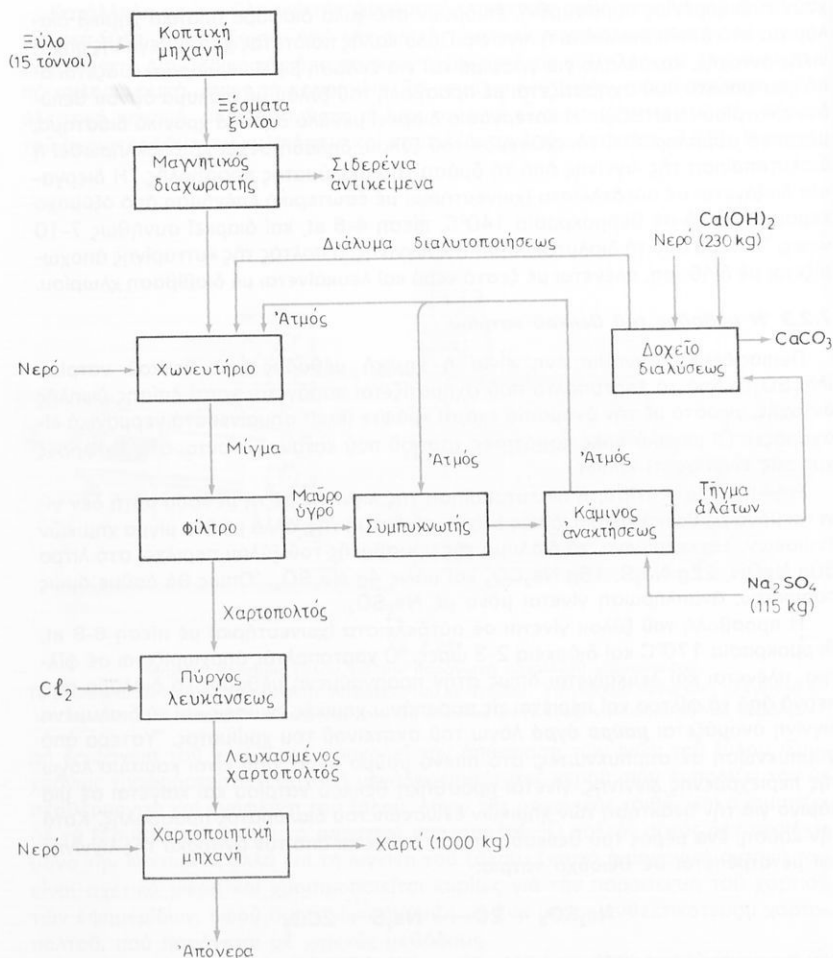
Ἡ προσβολή τοῦ ξύλου γίνεται σέ αὐτόκλειστα (χωνευτήρια) μέ πίεση 6-8 at, θερμοκρασία 170°C καί διάρκεια 2-3 ὥρες. Ὁ χαρτοπολτός ἀποχωρίζεται σέ φίλτρα, πλένεται καί λευκαίνεται ὅπως στήν προηγούμενη μέθοδο. Τό διάλυμα πού περνᾷ ἀπό τό φίλτρο καί περιέχει τίς παραπάνω χημικές ἐνώσεις καί τή διαλυμένη λιγνίνη ὀνομάζεται **μαῦρο ὑγρό** λόγω τοῦ σκοτεινοῦ του χρώματος. Ὑστερα ἀπό συμπύκνωση σέ συμπυκνωτές, στό πυκνό μαῦρο ὑγρό, πού εἶναι καύσιμο λόγω τῆς περιεχόμενης λιγνίνης, γίνεται προσθήκη θειικοῦ νατρίου καί καίγεται σέ μία κάμινο γιά τήν ἀνάκτηση τῶν χημικῶν ἐνώσεων τοῦ διαλύματος προσβολῆς. Κατά τήν καύση, ἕνα μέρος τοῦ θειικοῦ νατρίου ἀνάγεται ἀπό τόν ἀνθρακα τῆς λιγνίνης καί μετατρέπεται σέ θειοῦχο νάτριο:



πού συγκεντρώνεται μαζί μέ τά ἄλλα ἄλατα (Na_2SO_4 καί Na_2CO_3) σέ μορφή τήγματος στόν πυθμένα τῆς καμίνου. Στή συνέχεια, τό τήγμα τῶν ἁλμάτων διαλύεται σέ νερό καί στό διάλυμα γίνεται προσθήκη ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου, πού μετατρέπεται ἕνα μέρος τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου σέ καυστικό νάτριο, ἐνῶ τό σχηματιζόμενο ἀδιάλυτο ἀνθρακικό ἀσβέστιο ἀποχωρίζεται μέ διήθηση:



Μέ τόν τρόπο αὐτό ἀναπληρώνονται ὅλα τά συστατικά τοῦ διαλύματος προσβολῆς γιά τή διαλυτοποίηση τῆς λιγνίνης (NaOH , Na_2S , Na_2CO_3 καί Na_2SO_4) πού ἀνα-



Σχ. 7.2γ.

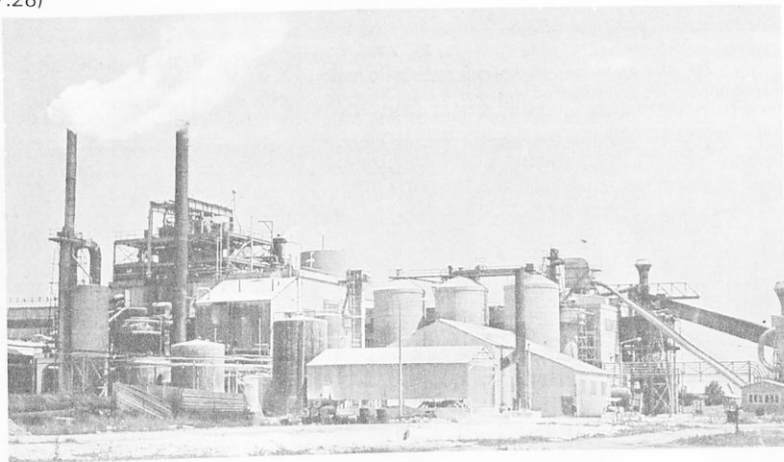
Διάγραμμα ροής υλικών για την παραγωγή χαρτιού κράφτ και για την αναπλήρωση και ανακύκλωση του διαλύματος διαλυτοποιήσεως της λιγνίνης.

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 χρησιμοποίησης ξύλων από οποιαδήποτε δέντρα ακόμα και πεύκα, που δέν μπορεί να κα-

τεργασθεῖ ἡ μέθοδος τοῦ θειώδους νατρίου. Ἐπίσης, ἐπειδὴ τὸ διάλυμα τῆς προσβολῆς εἶναι ἀλκαλικό, δέν διαβρώνει τὸ χάλυβα καὶ δέν χρειάζεται ἐσωτερικὴ ὀξύμαχη ἐπένδυση τῶν χωνευτηρίων, μέ ἀποτέλεσμα τῆς μείωσης τοῦ κόστους κατασκευῆς καὶ συντηρήσεώς τους. Ἐνα σοβαρὸ μειονέκτημα τῆς μεθόδου εἶναι ἡ δημιουργία ἐντονῆς δυσοσμίας στὸ περιβάλλον τοῦ ἐργοστασίου ἀπὸ τίς σχηματιζόμενες θειοῦχες ἐνώσεις. Ἡ ἀπαλλαγὴ ἀπὸ τὴ δυσοσμία εἶναι δυνατὴ μέ τὴ χρησιμοποίηση ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἀντὶ γιὰ θεικὸ νάτριο, ἀλλὰ ἡ διάρκεια τῆς προσβολῆς πρέπει νά εἶναι μεγαλύτερη (5-7 ὥρες) καὶ αὐξάνεται τὸ κόστος παραγωγῆς τοῦ χαρτιοῦ.

Σέ μιὰ παραλλαγὴ τῆς μεθόδου γιὰ τὴν παραγωγὴ χαρτιοῦ κράφτ ἀπὸ ἄχυρα, ἡ διαλυτοποίησις στὸ χωνευτήριο γίνεται μέ διάλυμα καυστικοῦ νατρίου καὶ παράγεται χαρτοπολτός γιὰ χαρτὶ δεύτερης ποιότητος, ὅπως τὸ χαρτὶ περιτυλίγματος. Μέ ἐπίδραση ὅμως χλωρίου ἐπὶ 30-40 λεπτά, ὁ χαρτοπολτός βελτιώνεται καὶ λευκαίνεται, ὥστε νά εἶναι κατάλληλος γιὰ τὴν παραγωγὴ χαρτιοῦ ἀρίστης ποιότητος (σχ. 7.26)



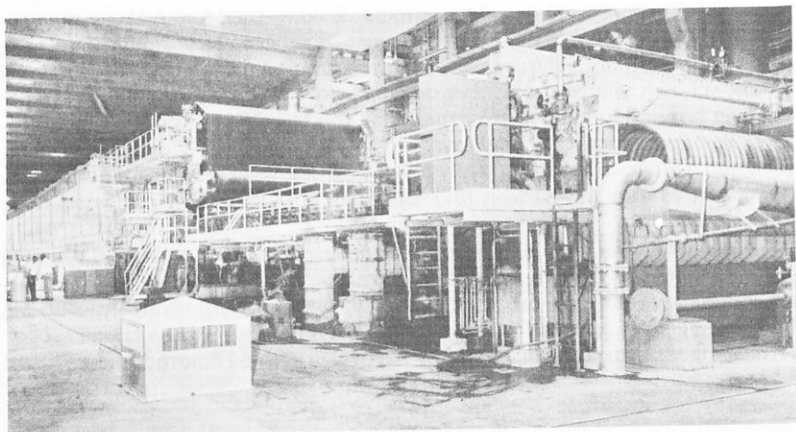
Σχ. 7.26.

Ἐργοστάσιο χαρτοποιίας στὴ Θεσσαλία, μέ πρώτη ὕλη τὸ ἄχυρο.

Δεξιὰ εἶναι τὸ τμήμα κοπῆς καὶ καθαρισμοῦ τοῦ ἄχυρου, στὴ μέση τρεῖς πύργοι λευκάνσεως τοῦ χαρτοπολτοῦ καὶ ἀριστερά ὁ ἀτμολέβητας καὶ ἡ κάμιнос ἀνακτήσεως τῶν χημικῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος προσβολῆς.

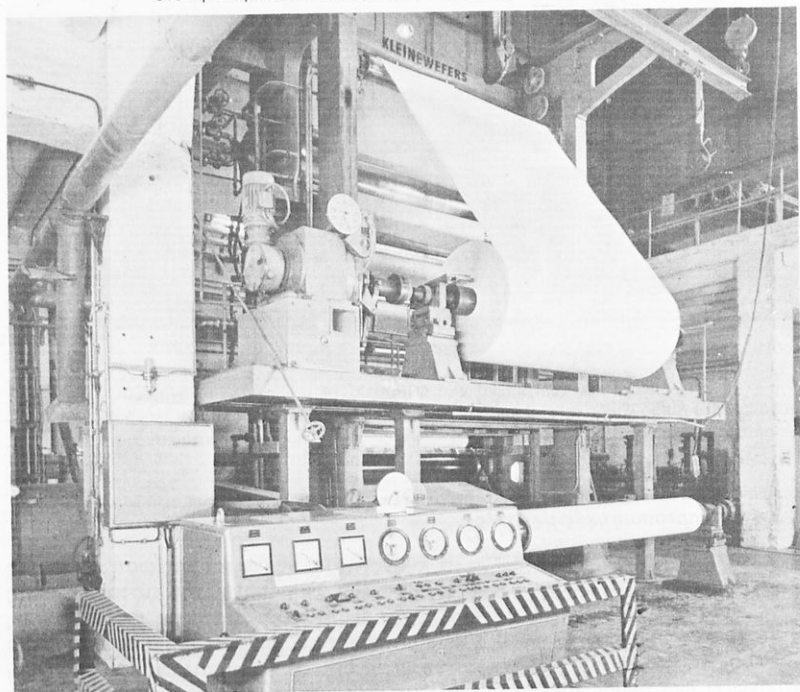
7.2.4 Οἱ χαρτοποιητικὲς μηχανές.

Ἡ μετατροπὴ τοῦ χαρτοπολτοῦ σέ χαρτὶ γίνεται μέ ἀρχικὴ ἀραίωση μέ μεγάλη ποσότητα νεροῦ καὶ βαθμιαῖα ἀφυδάτωση τοῦ αἰωρήματος τῆς κυτταρίνης, στὴ συνέχεια, μέχρι νά σχηματίσουν οἱ ἴνες τῆς ἓνα συνεκτικὸ φύλλο. Ὁ ἀραιωμένος χαρτοπολτός πού τροφοδοτεῖται στὶς χαρτοποιητικὲς μηχανές ἔχει περιεκτικότητά σέ νερὸ περίπου 98%. Ὁ πολτός αὐτὸς ἀπλώνεται σέ ἓνα μεταλλικὸ πλέγμα, ὅπου στραγγίζει ἓνα μέρος τοῦ νεροῦ καὶ ἡ περιεκτικότητά του πέφτει στὸ 80%. Τὸ



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 άριστερό 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. Μέ τον τρόπο αυτό σχηματίζεται ένα άραιό, υγρό, χαλαρό στρώμα από ίνες κυτταρίνης, που συμπιέζεται ανάμεσα από περιστρεφόμενους κυλίνδρους, ώστε η ύγρασία του να μειωθεί στο 65%. Ύστερα ξηραίνεται σε μία σειρά από θερμαινόμενους κυλίνδρους μέχρι να αποκτήσει τελική ύγρασία 5% και τότε έτοιμο χαρτί τυλίγεται στην άκρη της χαρτοποιητικής μηχανής σε μεγάλους ρόλλους (σχ. 7.2ε). Οι σύγχρονες χαρτοποιητικές μηχανές παράγουν χαρτί πλάτους μέχρι 10m, με ταχύτητα μέχρι περίπου 100m ανά λεπτό.

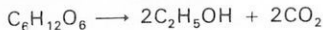
Τό χαρτί που προορίζεται για γράψιμο ή έκτύπωση πρέπει να είναι αδιαβροχοποιημένο, με φράξιμο των πόρων του, ώστε να μην ποτίζει το μελάνι. Η αδιαβροχοποίηση αυτή γίνεται με προσθήκη κολοφωνίου, κόλλας ή καολίνη στο χαρτοπολτό ή με επιφανειακή στίλβωση του χαρτιού (σχ. 7.2στ). Τό λαδόχαρτο είναι προϊόν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

7.3 Οίνοποιία και ζυθοποιία.

Στίς βιομηχανίες παραγωγής ζάχαρης και χαρτιού είδαμε ότι οι ύδατάνθρακες που περιέχονται στίς φυτικές πρώτες ύλες (τά τεύτλα ή τό ζαχαροκάλαμο, τό ξύλο ή τό άχυρο) μεταφέρονται άναλλοίωτες στό τελικό προϊόν. Γιά τήν παραγωγή, άντίθετα, του κρασιού και της μύρας μεσολαβεί χημική μεταβολή των ύδατανθράκων των πρώτων ύλων και μετατρέπονται σε αίθυλική άλκοόλη (οινόπνευμα) και διοξειδίο του άνθρακα. Η μεταβολή αυτή διεξάγεται με τήν καταλυτική βοήθεια ένζύμων που έκκρίνονται από φυτικούς μικροοργανισμούς και ονομάζεται **οίνο-πνευματική ζύμωση**.

7.3.1 Η παραγωγή του κρασιού.

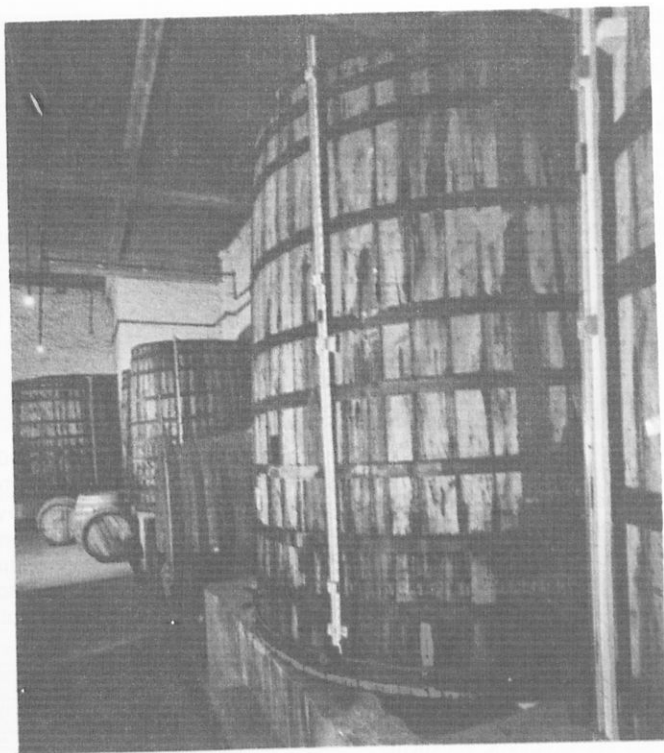
Τό **κρασί**, ειδικότερα, παράγεται από τό χυμό των σταφυλιών με οίνοπνευματική ζύμωση της περιεχομένης γλυκόζης:



πού, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.2.10 καταλύεται από τό ένζυμο των σακχαρομυκήτων. Τά σταφύλια, όταν φθάσουν στό οίνοποιείο, πλένονται με νερό και συνθλίβονται σε πιεστήρια γιά τόν άποχωρισμό του χυμού (μούστος, γλεύκος) από τίς φλούδες, τά κουκούτσια και τά άλλα φυτικά μέρη. Στό μούστο παρασύρονται επίσης οι σακχαρομύκητες, που αναπτύσσονται στίς ρόγες των σταφυλιών και γενικότερα στην έξωτερική επιφάνεια των ώριμων καρπών.

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

Ανάλογα με τή θερμοκρασία του περιβάλλοντος, ή ζύμωση διαρκεί από 4 μέχρι 20 ήμερες. Η εύνοϊκότερη θερμοκρασία είναι 30°C περίπου. Κατά τή διάρκεια της ζυμώσεως γίνεται προσθήκη όρισμένων χημικών ουσιών, όπως τό θειώδες όξύ,



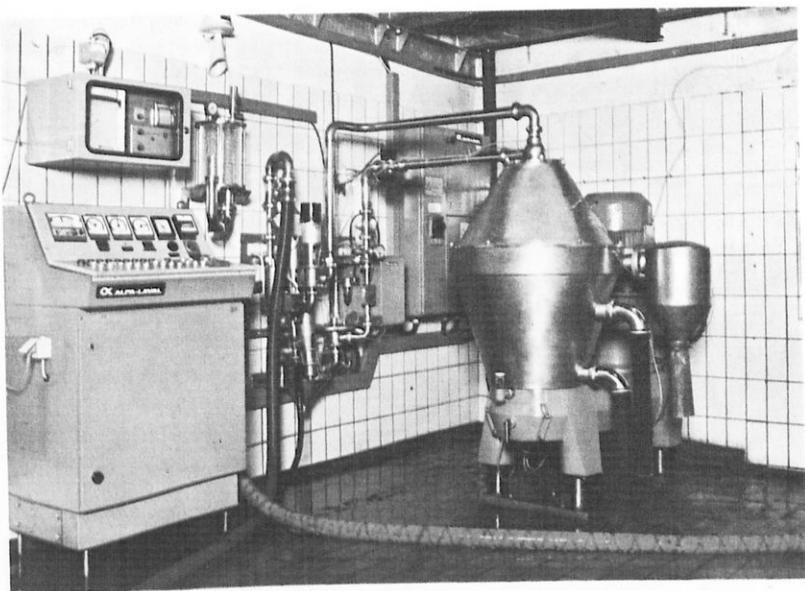
Σχ. 7.3α.

Ξύλινες δεξαμενές ζυμώσεως του μούστου.

γιά να εμποδισθεί ή ανάπτυξη καί ή δράση άλλων μυκήτων πού προκαλοῦν διαφορετικές ζυμώσεις στό μούστο, σέ βάρος τῆς οἰνοπνευματικῆς ζυμώσεως.

Τό προϊόν τῆς ζυμώσεως εἶναι θολό καί διαυγάζεται μέ καθίζηση τῶν αἰωρημάτων ἢ μέ φυγοκέντρωση καί διήθηση (σχ. 7.3β). Στή συνέχεια, γιά νά ἀποκτήσει τό κρασί τήν τελική του γεύση καί τό ἀρωμα, πρέπει νά μείνει ἀποθηκευμένο γιά ἀρκετό χρονικό διάστημα, ὥστε νά πραγματοποιηθοῦν διάφορες χημικές ἀντιδράσεις πού παράγουν, σέ ἴχνη, τίς γευστικές καί ἀρωματικές ουσίες. Ἡ διεργασία αὐτή ὀνομάζεται *ωρίμανση* ἢ *παλαίωση* τοῦ κρασιοῦ καί διαρκεῖ, γιά τά ἐκλεκτῆς ποιότητος κρασιά, μέχρι 2 ἢ 3 χρόνια. Ἡ ἀποθήκευση γίνεται σέ μεταλλικές δεξαμενές ἢ σέ ξύλινα, κατά προτίμηση δρύινα, βαρέλια καί κατά τή διάρκειά της μεταγγίζεται τό κρασί γιά νά ἀπομακρυνθοῦν τά σχηματιζόμενα στερεά ἰζήματα, πού μπορεῖ νά τοῦ δώσουν δυσάρεστη ὄψη καί γεύση (σχήματα 7.3γ καί 7.3δ). –

Ἡ μεταφορά τοῦ ἔτοιμου κρασιοῦ γιά κατανάλωση γίνεται εἴτε χύμα μέ βαρέλια, βυτία ἢ δεξαμενόπλοια εἴτε ὕστερα ἀπό ἐμφιάλωση. Συχνά προηγεῖται ψύξη τοῦ κρασιοῦ σέ χαμηλή θερμοκρασία, ὥστε νά ἀποβληθοῦν τά συστατικά ἐκεῖνα



Σχ. 7.3β.

Φυγοκεντρικός διαχωριστής για την προκαταρκτική διαύγαση του κρασιού.



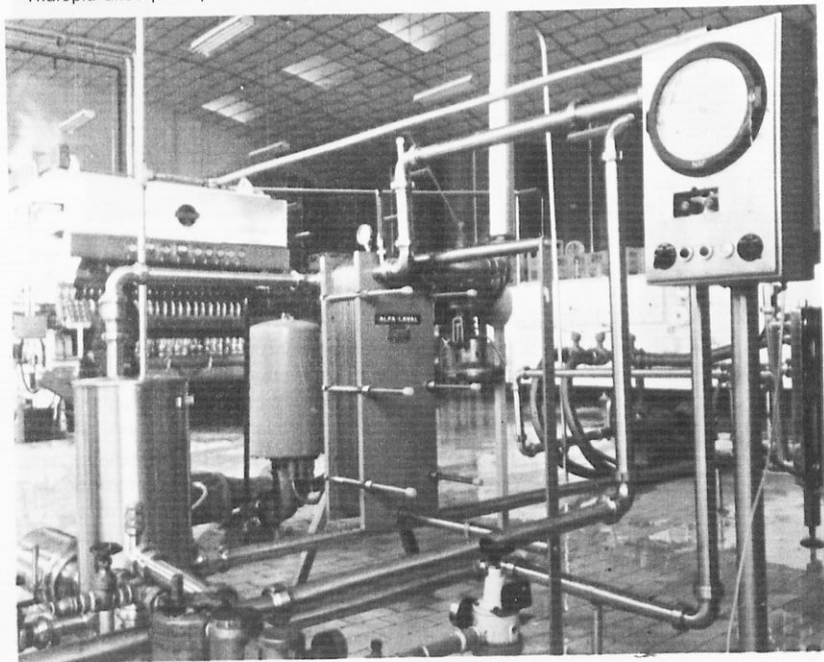
Σχ. 7.3γ.

Δεξαμενές από ανοξείδωτο χάλυβα για την αποθήκευση του κρασιού.



Σχ. 7.36.

Υπαίθρια αποθήκευση έκλεκτου κρασιού σέ δρύινα βαρέλια σέ οίνοποιείο κοντά στήν Πάτρα.

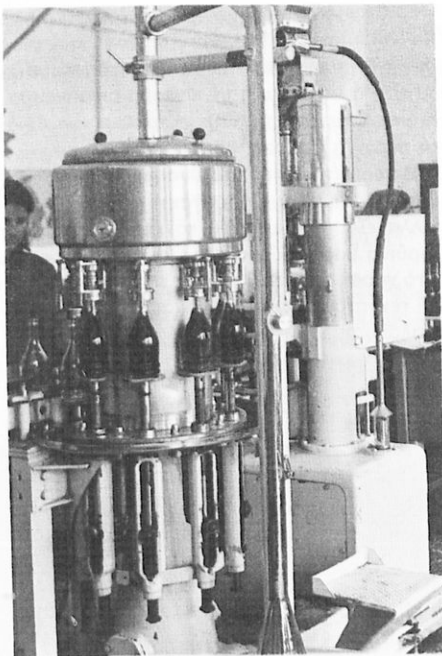


Σχ. 7.3ε.

Έναλλάκτης θερμότητας γιά τή θέρμανση τού κρασιού πρίν από τήν εμφιάλωση.
Άριστερά στό βάθος διακρίνεται ή εμφιαλωτική μηχανή.

πού θά σχημάτιζαν άργότερα ίζημα μέσα στίς φιάλες. Έπίσης σέ πολλά οίνοποιεία θερμαίνεται τό κρασί γιά μικρό διάστημα πρίν άπό τήν εμφιάλωση, ώστε νά καταστραφούν οί περιεχόμενοι μικροοργανισμοί πού θά μπορούσαν νά προκαλέσουν μελλοντικά αλλοιώσεις (σχ. 7.3ε).

Η εμφιάλωση του κρασιού, καί γενικότερα των ποτών, γίνεται σέ αυτόματες μηχανές οί όποιες παραλαμβάνουν τά άδεια μπουκάλια άπό τά κιβώτια, τά πλένουν μέ κρύο καί θερμό διάλυμα άπορρυπαντικών, τά ξεπλένουν μέ νερό, τά γεμίζουν μέ τή σωστή ποσότητα ποτού, τά πωματίζουν, κολλούν έτικέττες καί τά συσκευάζουν σέ κιβώτια. Είναι πάντως άπαραίτητη καί ή προσωπική παρακολούθηση τής λειτουργίας των μηχανών, γιά τήν άπομάκρυνση των ραγισμένων ή άκαθάρτων φιαλιών ή εκείνων μέ έλαττωματική έπικόλληση τής έτικέτας (σχ. 7.3στ).



Σχ. 7.3στ.

Παρακολούθηση τής αυτόματης εμφιαλώσεως ποτών σέ ένα ελληνικό ποτοποιείο.

Η ποιότητα του κρασιού εξαρτάται άπό τήν περιεκτικότητα σέ οινόπνευμα (αίθυλική άλκοόλη) καί σέ σάκχαρα, άπό τό χρώμα, τό άρωμα, τή γεύση, τή διαύγεια κλπ. Η περιεκτικότητα των κρασιών, καθώς καί κάθε οίνοπνευματικού διαλύματος ή ποτού σέ αίθυλική άλκοόλη εκφράζεται κατ' όγκο σέ οίνοπνευματικούς βαθμούς. Δηλαδή ένα διάλυμα είναι τόσων οίνοπνευματικών βαθμών (συμβολίζονται μέ °), όσος είναι ή αριθμός των cm^3 καθαρής αίθυλικής άλκοόλης πού περιέχεται σέ 100 cm^3 του διαλύματος. Συνήθως, ή περιεκτικότητα των κρασιών σέ οινόπνευμα είναι 10° ως 15° . Σέ όρισμένες χώρες, αντί γιά τήν κλίμακα των οίνοπνευματικών

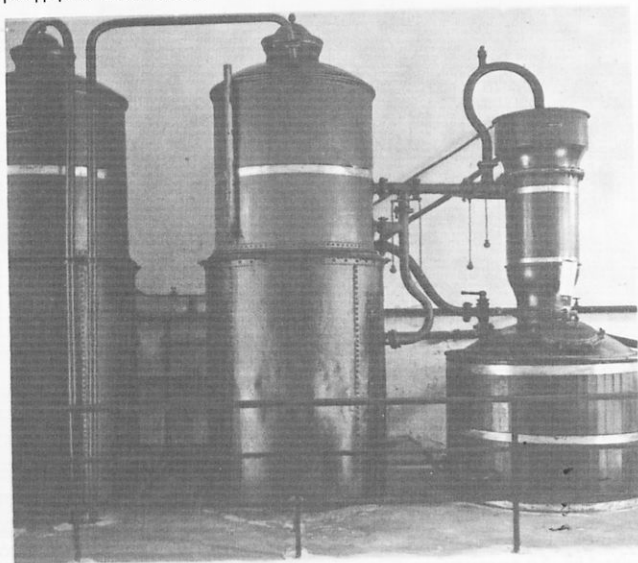
βαθμῶν, χρησιμοποιούνται οι μονάδες προύφ (proof), με ἀντιστοιχία $1^\circ = 2 \text{ proof}$.

Ἀνάλογα μετὰ τὴν περιεκτικότητα σὲ σάκχαρο, ποὺ δὲν ἔχουν ὑποστεί ζύμωση, τὰ κρασιά χαρακτηρίζονται ὡς «ξηρά», μετὰ λιγότερο ἀπὸ 1% σάκχαρο καὶ ὡς «γλυκά» μετὰ σάκχαρο 3-4% ἢ καὶ περισσότερο. Ἐπίσης ἀνάλογα μετὰ τὸ χρῶμα τῶν σταφυλιῶν ἀπὸ τὰ ὁποῖα προέρχονται, τὰ κρασιά συγκρατοῦν ἀντίστοιχες χρωστικές καὶ ἀποκτοῦν κιτρινωπὸ ἢ κόκκινο χρῶμα.

Ἰδιαίτερη γεύση, σὲ ὁρισμένα εἶδη κρασιῶν, δίνεται μετὰ προσθήκη φυτικῶν οὐσιῶν, ὅπως τὸ ρετσίνι τῶν πεύκων ἢ τὸ φυτὸ ἀρτεμισία (βερμούτ στὰ γερμανικά). Ἐπίσης κυρίως στὴν Κεντρικὴ Εὐρώπη, παράγονται κρασιά ποὺ προέρχονται ἀπὸ τὴ ζύμωση τοῦ σακχάρου στὸ χυμὸ διαφόρων φρούτων, ὅπως τὰ μήλα, τὰ ἀχλάδια καὶ τὰ φραγκοστάφυλα.

7.3.2 Τὸ ἀπόσταγμα.

Οἶνοπνευματώδη ποτὰ μετὰ περιεκτικὴ σὲ οἶνόπνευμα μεγαλύτερη ἀπὸ 15° παράγονται μετὰ ἀπόσταξη ἢ μετὰ ἀνάμιξη μετὰ καθαρὸ οἶνόπνευμα. Τὸ ἀπόσταγμα τοῦ κρασιοῦ ὀνομάζεται **μπράντυ**, ἀπὸ τὴ λέξη «καμμένο κρασί» στὰ ὀλλανδικά, ἢ **κο-νιάκ** ἀπὸ τὴ γαλλικὴ περιοχὴ Cognac, ποὺ ἐφαρμόσθηκε γιὰ πρώτη φορὰ ἡ ἀπόσταξη τοῦ κρασιοῦ. Ἡ περιεκτικότητά του εἶναι περίπου 45° . Ἡ ἀπόσταξη τοῦ κρασιοῦ γίνεται συνήθως σὲ χάλκινους ἀποστακτῆρες (σχ. 7.3ζ), τὸ προϊόν ξαναποστάζεται γιὰ νὰ ἀπαλλαγεῖ ἀπὸ προσμίξεις καὶ ἀποθηκεύεται ἐπὶ τρία ἢ καὶ περισσότερα χρόνια σὲ δρύινα βαρέλια. Ἀπὸ τὸ ξύλο τῶν βαρελιῶν, τὸ ἀπόσταγμα ἀποκτὰ μετὰ τὸν καιρὸ τὸ χαρακτηριστικὸ χρῶμα καὶ γεύση. Προϊόντα δεύτερης ποιότητος χρωματίζονται τεχνητὰ μετὰ καμμένη ζάχαρη καὶ ἐμφιαλώνονται ἀμέσως, χωρὶς νὰ προηγηθεῖ παλαίωση.



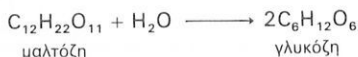
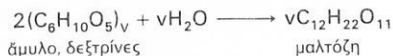
Σχ. 7.3ζ.

Χάλκινοι ἀποστακτῆρες γιὰ τὴν παραγωγὴ ἀποστάγματος κρασιοῦ.

7.3.3 Ἡ παραγωγή τῆς μύρας.

Ἡ παραγωγή τῆς **μύρας** (ζύθος) ἀπὸ κριθάρι ἔχει πολλές ὁμοιότητες μέ τήν παραγωγή τοῦ κρασιοῦ ἀπὸ σταφύλι. Ἐδῶ ὅμως ἡ πρώτη ὕλη δέν εἶναι ἕνα ἀπλό σάκχαρο, ὅπως ἡ γλυκόζη στήν περίπτωση τοῦ κρασιοῦ, ἀλλά τό ἄμυλο, δηλαδή ἕνας πολυσακχαρίτης. Ἀπαιτεῖται ἐπομένως ἕνα ἐπιπλέον προπαρασκευαστικό στάδιο, ἡ **βυνοποίηση** τοῦ κριθαριοῦ, γιά τήν ἀποικοδόμηση τοῦ ἁμύλου του πρὸς ἀπλούστερα σάκχαρα.

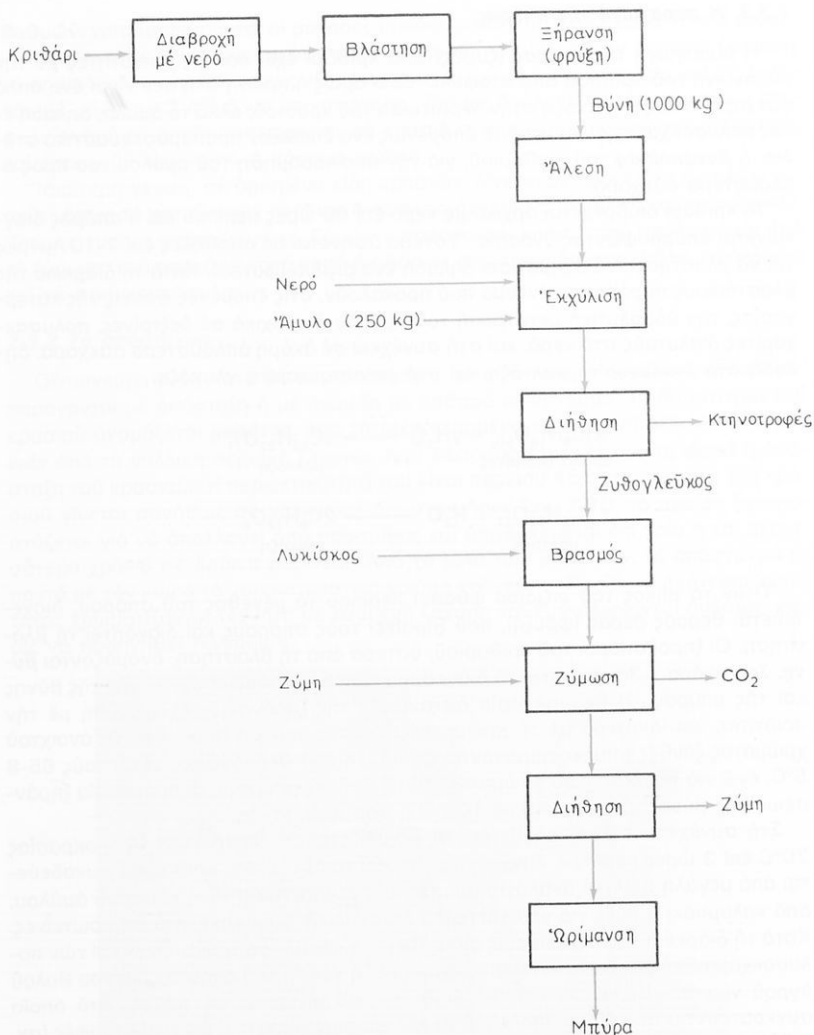
Τό κριθάρι διαβρέχεται ἀρχικά μέ νερό ἐπὶ 60 ὥρες περίπου καί ὁ σπóρος διογκώνεται ἀπορροφώντας ὕγρασία. Ὑστερα ἀφήνεται σέ ἀποθήκες ἐπὶ 7-10 ἡμέρες γιά νά βλαστήσει, νά σχηματίσει δηλαδή ἕνα ριζίδιο (φύτρα). Κατά τή διάρκεια τῆς βλαστήσεως παράγονται ἔνζυμα πού προκαλοῦν, στίς ἐπόμενες φάσεις τῆς κατεργασίας, τήν ὑδρολυτική μετατροπή τοῦ ἁμύλου διαδοχικά σέ δεξτρίνες, πολυσακχαρίτες διαλυτοῦς στό νερό, καί στή συνέχεια σέ ἀκόμη ἀπλούστερα σάκχαρα, δηλαδή στό δισακχαρίτη μαλτόζη καί στό μονοσακχαρίτη γλυκόζη:



Ὅταν τό μήκος τοῦ ριζιδίου φθάσει περίπου τό μέγεθος τοῦ σπóρου, διοχετεύεται θερμός ἀέρας (φρύξη), πού ξηραίνει τούς σπóρους καί διακόπτει τή βλάστηση. Οἱ ξηροὶ σπóροι τοῦ κριθαριοῦ, ὕστερα ἀπὸ τή βλάστηση, ὀνομάζονται **βύνη**. Στό σχῆμα 7.3η, φαίνεται τό διάγραμμα τῶν διεργασιῶν παραγωγῆς τῆς βύνης καί τῆς μύρας. Ἡ θερμοκρασία διεξαγωγῆς τῆς ξηράνσεως ἔχει σχέση μέ τήν ποιότητα, καί ἰδιαίτερα μέ τό χρῶμα τῆς μύρας πού θά παραχθεῖ. Οἱ ἀνοίχτου χρώματος ξανθές μύρες παράγονται ἀπὸ βύνη πού θερμάνθηκε μέχρι τούς 65-85°C, ἐνῶ γιά τίς σκοτεινοῦ χρώματος καί τίς μαῦρες μύρες ἡ θερμοκρασία ξηράνσεως τῆς βύνης εἶναι συνήθως 105°C ἢ καί μεγαλύτερη.

Στή συνέχεια ἡ βύνη ἀλέθεται καί ἐκχυλίζεται μέ ζεστό νερό θερμοκρασίας 70°C ἐπὶ 3 ὥρες περίπου. Συγχρόνως, ἐπειδὴ τό ἄμυλο τοῦ κριθαριοῦ συνοδεύεται ἀπὸ μεγάλη σχετικὰ ἀναλογία πρωτεϊνῶν, γίνεται προσθήκη καθαροῦ ἁμύλου, ἀπὸ καλαμπόκι ἢ ρύζι, γιά νά ἐλαττωθεῖ ἡ συνολικὴ περιεκτικότητά σέ πρωτεΐνες. Κατά τή διάρκεια τῆς ἐκχυλίσεως συνεχίζεται ἡ ὑδρόλυση τοῦ ἁμύλου καί τῶν πολυσακχαριτῶν πρὸς ἀπλούστερα σάκχαρα καί ἡ γεύση τοῦ σχηματιζόμενου θολοῦ ὑγροῦ γίνεται γλυκιά. Ἀκολουθεῖ διήθηση τοῦ μίγματος σέ φίλτρα, στά ὁποῖα συγκρατοῦνται τά στερεὰ ὑπολείμματα καί χρησιμοποιοῦνται ὡς κτηνοτροφές (σχ. 7.3θ). Τό διαυγές διάλυμα ὀνομάζεται **ζυθογλεῦκος** καί μεταφέρεται σέ χάλκινα δοχεῖα ἢ σέ δοχεῖα ἀπὸ ἀνοξείδωτο χάλυβα γιά τήν ἐπόμενη φάση τῆς κατεργασίας, πού εἶναι ὁ βρασμός μαζί μέ ἀποξηραμένα ἄνθη λυκίσκου ἢ μέ τό ἐκχύλισμά τους (σχ. 7.3η).

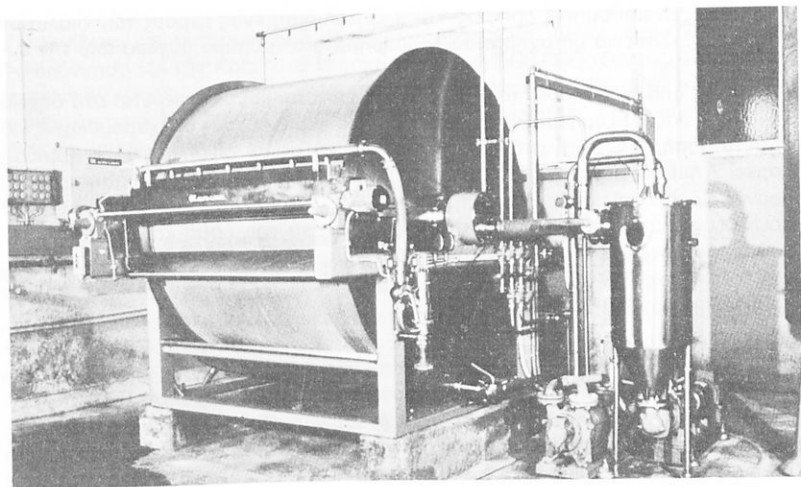
Ὁ βρασμός διαρκεῖ 2-3 ὥρες καί ὁ κυριότερος λόγος τῆς διεξαγωγῆς του εἶναι νά ἀποκτήσει τὸ ζυθογλεῦκος τά συστατικά τοῦ λυκίσκου πού δίνουν στήν μύρα τή χαρακτηριστικὴ τῆς γεύση. Ὁ λυκίσκος εἶναι ἕνα φυτὸ πού καλλιεργεῖται στήν Κεντρικὴ Εὐρώπη (Γερμανία, Πολωνία, Γιουγκοσλαβία) καί τά ἄνθη του περιέχουν



Σχ. 7.3η.

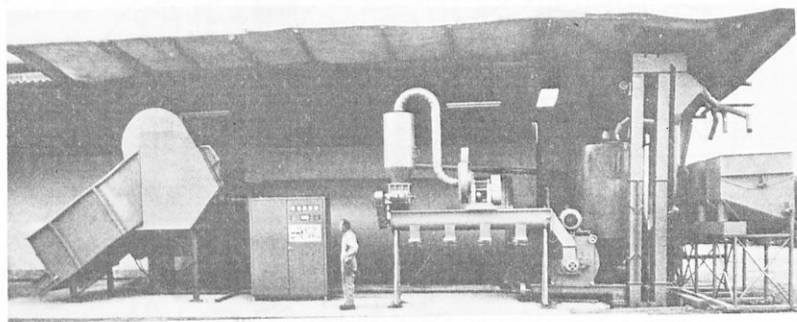
Διάγραμμα των διεργασιών παραγωγής της βύνης και της μπύρας.

μία κίτρινη κολλώδη ρητίνη μέ έντονη όσμή. Ύστερα από τή συλλογή τους, τά άνθη τοῦ λυκίσκου ξηραίνονται σέ ξηραντήρια καί κατεργάζονται μέ ατμούς θείου γιά τήν καταστροφή τῶν βλαβερῶν μικροοργανισμῶν (σχ. 7.3ι). Εἶναι περισσότερο εὐχρηστο καί συνηθίζεται σέ πολλά ζυθοποιεῖα, ἀντί γιά τά ἀποξηραμένα άνθη νά



Σχ. 7.30.

Περιστροφικό φίλτρο κενού για τή διήθηση του ζυθογλεύκου, της έτοιμης μύρας, του κρασιού, χυμών κλπ.



Σχ. 7.31.

Ξηραντήριο με καύση πετρελαίου για τήν αφυδάτωση φυτικών προϊόντων, όπως τά άνθη του λυκίσκου, έπιπόπου στίς αγροτικές περιοχές.

γίνεται προσθήκη στο ζυθογλεύκος του έκχυλίσματός τους. Μέ τόν τρόπο αυτό δέν χρειάζεται νά μεταφέρονται τά άνθη του λυκίσκου στά ζυθοποιεία, αλλά έκχυλίζονται τά γευστικά καί όσμηρά συστατικά τους στίς αγροτικές περιοχές, συσκευάζονται σέ δοχεία υπό κενό καί διατηρούνται αναλλοίωτα μέχρι τή χρησιμοποίησή τους. Τά αποξηραμένα άνθη δέν μπορούν νά αποθηκευθούν επί μεγάλο χρονικό διάστημα γιατί χάνουν τά συστατικά τους.

“Άλλοι λόγοι διεξαγωγής του βρασμού του ζυθογλεύκου είναι ή καταστροφή των ένζύμων πού προκάλεσαν τήν υδρόλυση του αμύλου, ώστε νά μή δημιουργή-

σουν άλλες άνεπιθύμητες δράσεις, καί ή καταβύθιση ένός μέρους τών διαλυτών πρωτεϊνών, ώστε νά μή σχηματίσουν αιώρηματα στή μύρα ύστερα από τήν έμφιάλωση.

Ύστερα από τό βρασμό, τό ζυθογλεΰκος ψύχεται καί μεταφέρεται στά δοχεία ζυμώσεως μαζί μέ ζύμη (μαγιά τής μύρας), πού περιέχει τούς σακχαρομύκητες γιά τή μετατροπή, όπως καί στό μούστο, τής γλυκόζης σέ οινόπνευμα. Ή ζύμωση διαρκεί 7 ήμέρες περίπου. Στή συνέχεια απομακρύνεται ή ζύμη μέ διήθηση καί τό διαυγές διάλυμα τής μύρας αποθηκεύεται ύπό ψύξη αρκετές έβδομάδες μέχρι νά ώριμάσει, νά αποκτήσει δηλαδή τή χαρακτηριστική του όσμή καί γεύση.

Ή μύρα περιέχει πολύ λιγότερο οινόπνευμα από τό κρασί. Συνήθως οί οίνο-πνευματικοί της βαθμοί είναι 4°-5°. Περιέχει επίσης 1-2% σάκχαρα καί 0,2-0,3% διοξειδίο τοΰ άνθρακα.

7.3.4 Μιά πανάρχαια τέχνη.

Ή παραγωγή τής μύρας, όπως άλλωστε καί τοΰ κρασιού, αποτελεί μία έμπειρία πού έχει τελειοποιηθεί διαμέσου πολλών αιώνων. Έχει διαπιστωθεί ότι ήδη από τά πρώτα βήματα τοΰ πολιτισμοΰ του, ό άνθρωπος ήταν κάτοχος τής τέχνης τής ζυθοποιίας καί οίνοποιίας (σχ. 7.3ia).



Σχ. 7.3ia.

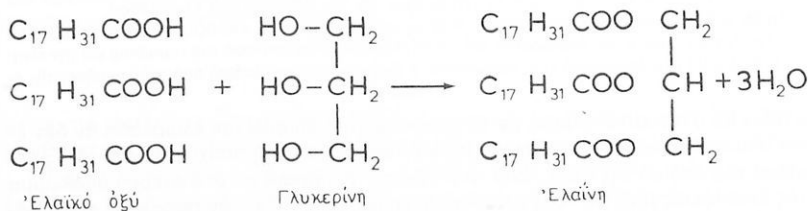
Ένα κείμενο χημικής τεχνολογίας ηλικίας 6000 χρόνων.

Όδηγίες τών Σουμερίων γιά τήν προετοιμασία τών πρώτων υλών γιά τήν παραγωγή μύρας, χαραγμένες στίς δύο όψεις μιάς πλάκας. Οί Σουμεριοί ήταν ένας γεωργικός λαός πού έζησε στήν περιοχή τής Βαβυλωνίας καί ανάπτυξε μεγάλο πολιτισμό.

Στήν Ελλάδα υπάρχει αξιόλογη βιομηχανία παραγωγής κρασιού και μύρας. Υπολογίζεται ότι λειτουργούν 320 περίπου οίνοιποιεα, κυρίως στην Άττική, την Πελοπόννησο και την Κρήτη, με έτησια παραγωγή 500.000 τόννους. Τό 80% της παραγωγής κρασιού καταναλώνεται στο έσωτερικό και τό 20% εξάγεται στο έξωτερικό. Λειτουργούν επίσης 6 μεγάλα ζυθοποιεα με έτησια παραγωγή 200.000 τόννους μύρας.

7.4 Έλαιουργία και σαπωνοποιία.

Ύστερα από τούς υδατάνθρακες, ή άλλη μεγάλη κατηγορία φυτικών προϊόντων είναι, όπως έχουμε αναφέρει, τά **γλυκερίδια**. Δηλαδή τά συστατικά των ρευστών λαδιών (ελαίων) και των στερεών λιπών (στεάτων), πού περιέχονται στους ελαιούχους καρπούς και σπόρους. Γλυκερίδια ονομάζονται οι έστερες των λιπαρών, δηλαδή μονοκαρβονικών, οργανικών οξέων με τή γλυκερίνη. Ό τριεστέρας π.χ. του ελαϊκού οξέος, ή ελαΐνη, είναι τό κύριο συστατικό των λαδιών (σχ. 7.4α). Στά φυτικά καθώς και στά ζωικά λίπη επικρατούν ή παλμιτίνη και ή στεατίνη, πού είναι όμοια γλυκερίδια με τήν ελαΐνη αλλά ή έστεροποίηση έχει γίνει με άλλα οργανικά όξέα και συγκεκριμένα με τό παλμιτικό όξύ ($C_{15}H_{31}COOH$) και τό στεατικό όξύ ($C_{17}H_{33}COOH$) αντίστοιχα.



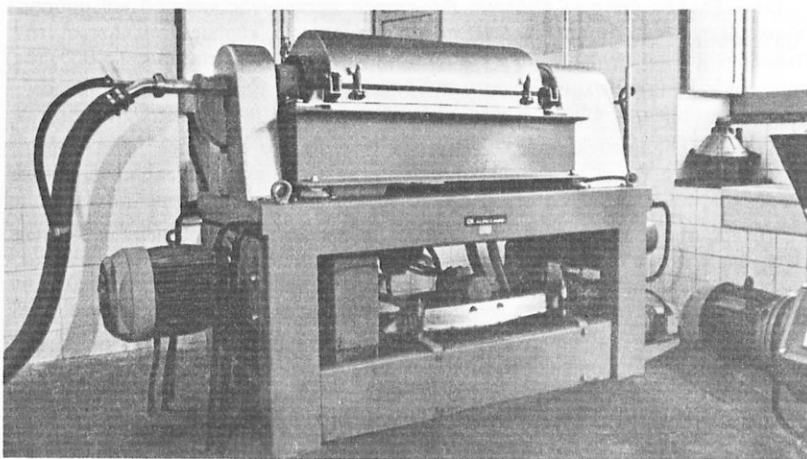
Σχ. 7.4α.

Σχηματισμός της ελαΐνης από τρία μόρια ελαϊκού οξέος και ένα μόριο γλυκερίνης.

Τά κυριότερα φυτικά λάδια προέρχονται από τούς καρπούς της έλιάς (ελαιόλαδο) και από τά σπέρματα του βαμβακιού (βαμβακέλαιο), του σουσαμιού (σησαμέλαιο), της σόγιας (σογιέλαιο), του λιναριού (λινέλαιο) και του καλαμποκιού (άραβοσιτέλαιο). Τά λάδια πού παράγονται από σπέρματα ονομάζονται σπορέλαια. Φυτικά λίπη περιέχονται στά κουκούτσια (πυρήνες) του ελαιοφοίνικα (φοινικοπυρηνέλαιο) και στά σπέρματα του κοκκοφοίνικα (κοκκόλιπος) και του κακάου (βούτυρο του κακάου). Τά προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται είτε ως τρόφιμα είτε ως πρώτες ύλες για τήν παραγωγή σαπουνιού, κεριών, βερνικιών κλπ.

7.4.1 Η παραλαβή των λαδιών.

Στήν Ελλάδα, καθώς και σε άλλες μεσογειακές χώρες και κυρίως στην Ιταλία και στην Ισπανία, τό κυριότερο φαγώσιμο λάδι είναι τό ελαιόλαδο. Ό καρπός της έλιάς περιέχει 20-25% λάδι και τό μεγαλύτερο μέρος του άποχωρίζεται με έκθλιψη σε υδραυλικά πιεστήρια ή σε μαλακτήρες και σε περιστροφικούς διαχωριστές (σχ. 7.4β). Στή συνέχεια τό λάδι καθαρίζεται σε φυγοκεντρικούς διαχωριστές και



Σχ. 7.4β.

Περιστροφικός διαχωριστής (ντεκάντερ) για την εξαγωγή του ελαιολάδου.

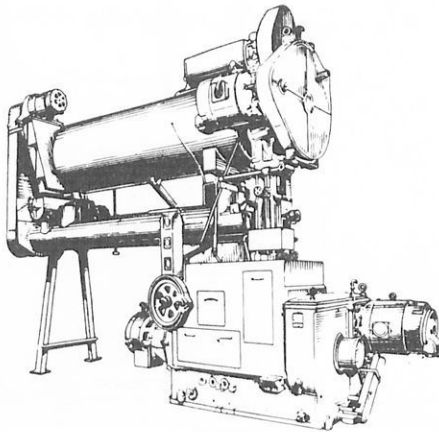
Ύστερα από κατεργασία σε μαλακτήρες, οι έλιές μετατρέπονται σε ελαιοζύμη, που τροφοδοτείται στο οριζόντιο τύμπανο του διαχωριστή. Με τη συνδυασμένη περιστροφή του τυμπάνου και την κίνηση ενός κοχλία στο έσωτερικό του, προκαλείται ο διαχωρισμός του λαδιού από τους πυρήνες της ελαιοζύμης.

στέλνεται στην κατανάλωση με τό χαρακτηρισμό «παρθένο» ελαιόλαδο αν δεν έχει υποστεί καμιά άλλη επεξεργασία. Με τόν τρόπο αυτό αποχωρίζονται τὰ $\frac{2}{3}$ περίπου του λαδιού της έλιās, ενώ τό υπόλοιπο $\frac{1}{3}$ παραμένει στό στερεό υπόλειμμα της έκθλίψεως μαζί με τούς ελαιοπυρήνες (λιοκόκκι). Για τήν παραλαβή του υπόλοιπου αυτού λαδιού (πυρηνέλαιο), ακολουθεί άλεση των ελαιοπυρήνων σε σφυρόμυλους, ξήρανση σε ξηραντήρια καί εκχύλιση με βενζίνη.

Τό ελαιόλαδο της έκθλίψεως παρουσιάζει συχνά διάφορα έλαττώματα, όπως είναι ή αύξημένη όξύτητα, τό έντονο χρώμα, ή δυσάρεστη όσμή. Στήν κατάσταση αυτή δεν είναι φαγώσιμο. Πρέπει νά προηγηθεί ο **έξευγενισμός** του (ραφινάρισμα). Επίσης ο **έξευγενισμός** είναι πάντοτε αναγκαίος στό πυρηνέλαιο καί σε όλα τά σπορέλαια.

Κατά τή διάρκεια των διεργασιών του έξευγενισμού καταστρέφονται πολλά ώφέλιμα συστατικά του λαδιού, γιαυτό τό παρθένο ελαιόλαδο θεωρείται πολύ υγιεινότερο από τά έξευγενισμένα λάδια (έλαιόλαδο ή σπορέλαια ραφινέ).

Τά σπέρματα (σπόροι) περιέχουν μεγάλη ποσότητα λαδιού, που σε όρισμένα φυτά φθάνει μέχρι 60 %. Η παραλαβή των σπορελαίων από τά ελαιούχα σπέρματα γίνεται με έκθλιψη ή με εκχύλιση ή με συνδυασμό τους. Προηγείται τό κοσκίνισμα καί ο καθαρισμός των σπόρων, ή ξήρανση, αν περιέχουν περισσότερο από 10% ύγρασία, καί ή άλεση σε μύλους. Στή συνέχεια οι άλεσμένοι σπόροι θερμαίνονται έλαφρά μέχρι τούς 100°C, ώστε νά αύξηθεί ή ρευστότητα του λαδιού καί εισάγονται σε κοχλιωτά πιεστήρια συνεχούς λειτουργίας (σχ. 7.4γ). Τό στερεό υπόλειμμα της έκθλίψεως (πίττα, πλακούς) περιέχει συνήθως 2-5% λάδι καί χρησιμοποιείται στίς περισσότερες περιπτώσεις ως κτηνοτροφή. Η πίεση που αναπτύσσεται



Σχ. 7.4γ.

Ένα οριζόντιο δοχείο προθερμάνσεως των άλεσμένων έλαιούχων σπόρων καί, από κάτω, τό κοχλιωτό πιεστήριο (πρέσσα) γιά τήν έκθλιψη τους. Τό λάδι έκρέει στή λεκάνη του πιεστηρίου. Δεξιά εἶναι τό στόμιο εξαγωγῆς τῆς πίττας.

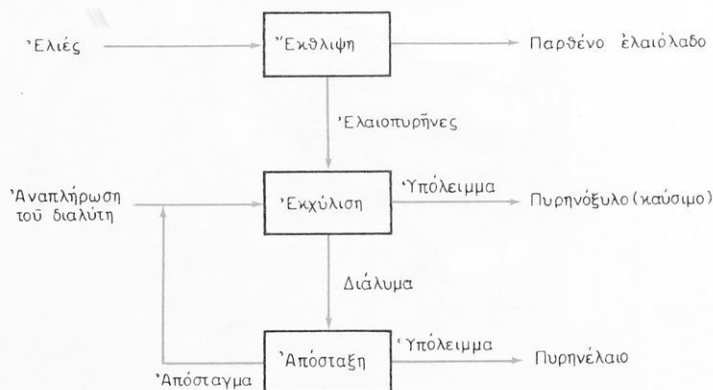
σεται στό πιεστήριο εἶναι περίπου 3000 at. Συχνά ὅμως ἐφαρμόζονται ἡπιότερες συνθήκες καί τό ὑπόλειμμα συγκρατεῖ μεγαλύτερο ποσοστό λαδιού (μέχρι 18%).

Όταν ἀντί γιά έκθλιψη ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος τῆς παραλαβῆς τοῦ λαδιού μέ ἐκχύλιση, οἱ ἄλεσμένοι σπόροι μεταφέρονται σέ ἐκχυλιστήρες διαφόρων τύπων (μέ κοχλία, διάτρητα κουβαδάκια, μεταφορική ταινία κλπ) καί ἐκχυλίζονται σέ ἀντιρροή μέ ἕναν πηητικό διαλύτη. Ὁ διαλύτης πρέπει νά εἶναι πηητικός, δηλαδή χαμηλοῦ σημείου βρασμοῦ, ὥστε νά ἀποστάζει εὐκόλα καί νά ἀποχωρίζεται ἀπό τό λάδι ὕστερα ἀπό τήν ἐκχύλιση. Συνήθως χρησιμοποιεῖται ἐλαφρά βενζίνη, πού ἀποτελεῖται κυρίως ἀπό ἐξάνιο καί βράζει στήν περιοχή 65-69°C. Ἡ βενζίνη ἔχει τό μειονέκτημα νά εἶναι εὐφλεκτή καί ἐπομένως νά γίνεται αἰτία πυρκαϊᾶς στά ἐργοστάσια, ἂν δέν ἔχουν τηρηθεῖ οἱ ἀπαραίτητες προφυλάξεις, ὅπως εἶναι τό στεγανό κλείσιμο τῶν ἐκχυλιστῆρων. Γιά ἕνα διάστημα χρησιμοποιήθηκαν μή καύσιμοι χλωριωμένοι διαλύτες καί κυρίως τό τριχλωραιθυλένιο. Διαπιστώθηκε ὅμως ὅτι ἡ τοξικότητα πού προκαλοῦν ἀποτελεῖ σοβαρότερο μειονέκτημα ἀπό τήν εὐφλεκτότητα τῆς βενζίνης.

Τό διάλυμα τῆς ἐκχύλισεως θερμαίνεται σέ ἀποστακτήρα γιά τήν ἀπομάκρυνση τοῦ διαλύτη, πού ἀνακυκλώνεται στόν ἐκχυλιστήρα, ἀφοῦ ἀναπληρωθεῖ γιά τίς μικρές ἀπώλειες τῆς κατεργασίας (περίπου 1%). Τό στερεό ὑπόλειμμα τῆς ἐκχύλισεως περιέχει πολύ λίγο λάδι, συνήθως 0,5-1%, καί χρησιμοποιεῖται γιά κτηνοτροφές ἢ γιά καύσιμο.

Συχνά, ὅταν κατεργάζονται πλούσιοι ἐλαιούχοι σπόροι, ἡ παραλαβή τοῦ λαδιού γίνεται σέ δύο στάδια. Ἀρχικά ἀποχωρίζεται τό μεγαλύτερο μέρος τοῦ λαδιού μέ έκθλιψη καί ἀκολουθεῖ ἡ ἐκχύλιση γιά τήν ἀπόληψη τοῦ ὑπόλοιπου λαδιού πού

συγκρατείται στο υπόλειμμα της έκθλιψης. Ο συνδυασμός αυτός εφαρμόζεται, όπως είδαμε, και στην περίπτωση της κατεργασίας της έλιās (σχ. 7.4δ).



Σχ. 7.4δ.

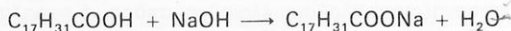
Τά στάδια κατεργασίας της έλιās (ελαιοκάρπου) και ή ανάκύκλωση του διαλύτη της έκχυλισεως.

7.4.2 Τά στάδια του έξευγενισμοῦ.

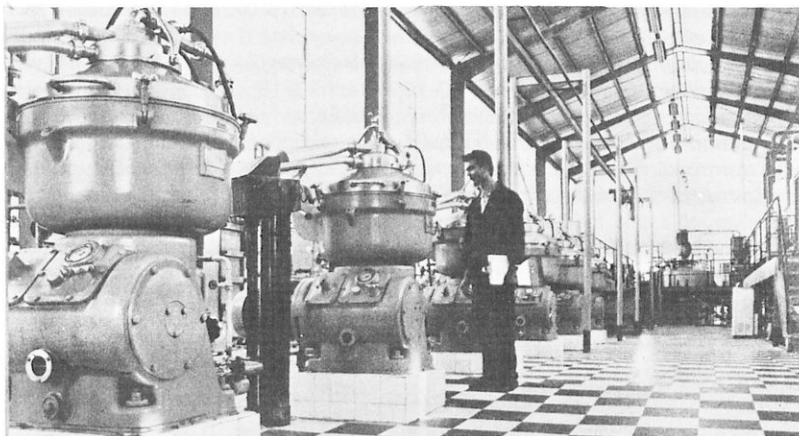
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τό ελαττωματικό ελαιόλαδο, τό πυρηνέλαιο καί τά σπορέλαια γιά νά γίνουν φαγώσιμα πρέπει προηγουμένως νά έξευγενισθοῦν, δηλαδή νά άπαλλαγοῦν κυρίως από τά ελεύθερα όργανικά όξέα, τό σκοτεινό χρώμα καί τή δυσάρεστη όσμή. Αρχικά τά άκατέργαστα αυτά λάδια φυγοκεντροῦνται σέ φυγόκεντρες μηχανές γιά τόν άποχωρισμό τών περιεχομένων άδιαλύτων σωματιδίων καί άκαθαρσιών (σχ. 7.4ε).

Στούς σπόρους πού έχουν προσβληθεῖ από έντομα ή από άσθένειες ή έχουν μείνει άποθηκευμένοι γιά μεγάλο χρονικό διάστημα, αναπτύσσονται ένζυμα πού προκαλοῦν τή μερική διάσπαση τών γλυκεριδίων καί τήν έλευθέρωση τών οργανικών τους όξέων. Έτσι, τό λάδι πού έξάγεται από τούς σπόρους αυτούς εῖναι όξινο. Η όξύτητα τών λαδιών εκφράζεται σέ βαθμούς πού άντιστοιχοῦν σέ περιεκτικότητα ελαϊκού όξέος στά έκατό. Δηλαδή ένα λάδι μέ έλεύθερη όξύτητα 1,5 περιέχει όργανικά όξέα πού άντιστοιχοῦν σέ 1,5% ελαϊκό όξύ.

Τό ελαιόλαδο μέ όξύτητα μεγαλύτερη από 5 καί τά σπορέλαια μέ όξύτητα μεγαλύτερη από 1,5 εῖναι άκατάλληλα γιά νά χρησιμοποιηθοῦν ως τρόφιμα. Η άπομάκρυνση τών όξέων από τά λάδια λέγεται *έξουδετέρωση* καί διεξάγεται μέ φυσική ή μέ χημική μέθοδο. Στην πρώτη θερμαίνεται τό λάδι στοὺς 200°C υπό κενό μέ άποτέλεσμα νά άποστάζουν τά όργανικά όξέα καί νά άπομακρύνονται από τό λάδι. Στη χημική μέθοδο γίνεται άνάμιξη του λαδιου μέ διάλυμα καυστικού νατρίου, πού δεσμεύει τά όργανικά όξέα σχηματίζοντας άλατα. Π.χ. τό έλεύθερο ελαϊκό όξύ μετατρέπεται σέ άλας νατρίου:



πού άποχωρίζεται από τό λάδι μέ καθίζηση ή μέ φυγοκέντρωση. Τά άλατα αυτά



Σχ. 7.4ε.

Μία σειρά από μεγάλες φυγόκεντρες σέ ένα έλαιουργείο.



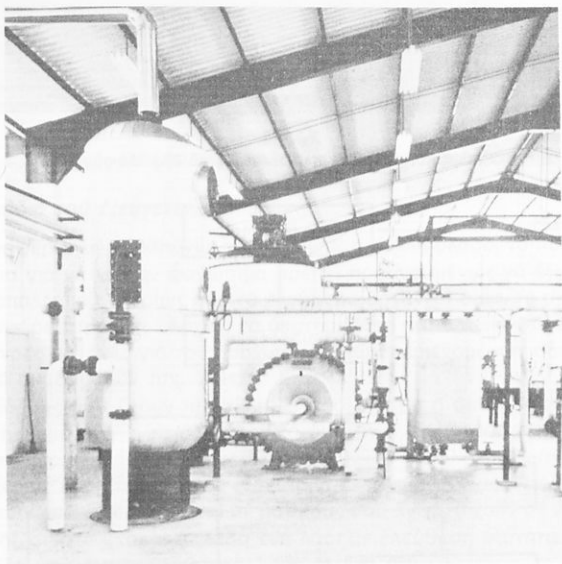
Σχ. 7.4στ.

Η πορεία της βιομηχανικής παραγωγής φαγώσιμων προϊόντων από έλαττωματικό ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο ή σπορέλαια.

σχηματίζουν μία πολτώδη μάζα που χρησιμοποιείται στη σαπωνοποιία (σαπουνό-παστα).

Στά εξουδετερωμένα λάδια συνεχίζεται ή κατεργασία με **άποχρωματισμό** και **ά-πόσμηση** για την παραγωγή φαγώσιμων λαδιών ή γίνεται καταλυτική υδρογόνωση για τη μετατροπή τους σε στερεά μαγειρικά λίπη (σχ. 7.4στ).

Τό σκοτεινό χρώμα τῶν ἀκατεργάστων λαδιῶν ὀφείλεται σέ διαλυμένες χρωστικές οὐσίες, ὅπως ἡ χλωροφύλλη, σέ περιεκτικότητα 0,1-0,5%. Γιά τήν ἀπομάκρυνσή τους γίνεται ἀνάμιξη τοῦ λαδιοῦ μέ εἰδικά ἀποχρωστικά χρώματα ἢ μέ ἐνεργό ἄνθρακα καί θέρμανση στούς 80-100°C ἐπὶ 10-15 λεπτά. Τό μίγμα διηθεῖται σέ φιλτράρες καί τό διήθημα εἶναι ἕνα οὐδέτερο καί ἀποχρωματισμένο λάδι, πού διατηρεῖ ὅμως δυσάρεστη ὁσμή. Ἡ δυσσομία προέρχεται ἀπό ἕνα μικρό ποσοστό πτητικῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν καί κυρίως ἀλδεϋδῶν. Ἀπομακρύνονται ἀποστάζοντας μέ θέρμανση στούς 200°C ὑπό κενό καί ταυτόχρονη διοχέτευση στό λάδι θερμοῦ ἀτμοῦ ἐπὶ 2-3 ὥρες (σχ. 7.4ζ). Ὑστερα ἀπό τήν κατεργασία τῆς ἀποσμήσεως, καθῶς καί κάθε ἄλλη θερμική κατεργασία, τό λάδι ψύχεται σέ ἐναλλάκτες θερμότητας, προθερμαίνοντας τήν ἐπόμενη ποσότητα λαδιοῦ πού ἔρχεται στή συσκευή γιά κατεργασία.



Σχ. 7.4ζ.

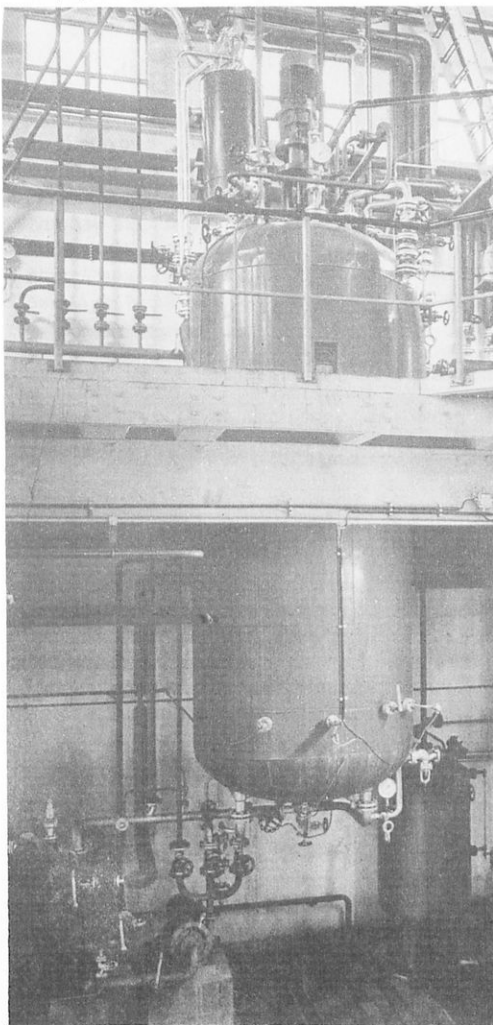
Ἀριστερά τό δοχεῖο θερμάνσεως ὑπό κενό καί διοχετεύσεως ἀτμοῦ καί δεξιά δύο ἐναλλάκτες θερμότητας σέ μιά ἐγκατάσταση ἀποσμήσεως σπορελαίου.

7.4.3 Ἡ ὑδρογόνωση τῶν λαδιῶν.

Ἐκτός ἀπό τήν παραγωγή ἐξυγεγισμένου φαγώσιμου λαδιοῦ, τά σπορέλαια καί τά ἄλλα ἀκατέργαστα λάδια ὑποβάλλονται ἐπίσης σέ μιά ἄλλη βιομηχανική κατεργασία, τήν **ὑδρογόνωση**, καί μετατρέπονται σέ φαγώσιμα λίπη. Τό ἐλαϊκό ὄξύ, τό κυριότερο δηλαδή ὄξύ τῶν γλυκεριδίων τῶν λαδιῶν, εἶναι μιά ἀκόρεστη ἔνωση μέ χημικό τύπο: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, ἐνῶ τό ἀντίστοιχο κορεσμένο ὄξύ, τό στεατικό ὄξύ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, εἶναι τό κυριότερο συστατικό τῶν γλυκεριδίων τῶν λιπῶν. Ἐπομένως ἡ μετατροπή τῶν γλυκεριδίων τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος σέ γλυκερίδια

του στεατικού οξέος θά συνεπάγεται τή μεταβολή τῶν ρευστῶν λαδιῶν σέ στερεά λίπη. Αὐτό ἔχει μεγάλη σημασία, γιατί ἔτσι ἀπό φθηνά λάδια παράγονται στερεά λιπαρά σώματα, μέ ἐμφάνιση καί σύσταση ὅμοια μέ ἀκριβὰ φυσικά προϊόντα, ὅπως τό ζωικό λίπος καί τό βούτυρο.

Ὅπως ἀναφέρθηκε στήν παράγραφο 1.2.5, ἡ ὑδρογόνωση τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τοῦ ἐλαϊκοῦ οξέος, στό γλυκερίδιο, γίνεται σέ θερμοκρασία 180°C καί πίεση 5-20 at, μέ καταλύτη σκόνη νικελίου. Τό ὑδρογόνο πού χρησιμοποιεῖται, παράγεται συνήθως ἠλεκτρολυτικά γιά νά ἔχει μεγάλη καθαρότητα. Ἡ διεργασία διεξάγεται σέ αὐτόκλειστα, ὅπου μέ ἔντονη ἀνάδευση ὁ καταλύτης διατηρεῖται σέ κατάσταση αἰωρήματος στό λάδι (σχ. 7.4η). Ἀνάλογα μέ τή διάρκεια τῆς ὑδρογονώσεως αὐ-



Σχ. 7.4η.

Αὐτόκλειστο χωρητικότητας 5m^3 , ἐξοπλισμένο μέ ἰσχυρό ἀναδευτήρα, γιά τήν ὑδρογόνωση λαδιῶν. Τό ὑδρογόνο διαβιβάζεται στόν πυθμένα τοῦ δοχείου.

ξάνει και ο βαθμός του κορεσμού των γλυκεριδίων του λαδιού, και έτσι είναι δυνατόν να παράγονται λιπαρά προϊόντα με διαφορετικά σημεία τήξεως.

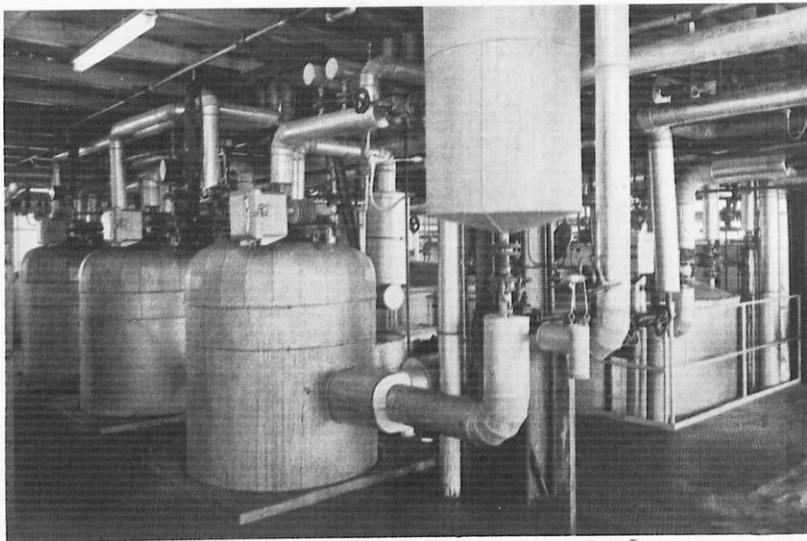
7.4.4 Η παραγωγή του σαπουνιού.

Εκτός από την παραγωγή τροφίμων, τα λάδια και τα λίπη χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή σαπουνιού. Το συνηθισμένο σαπούνι είναι μίγμα ελαϊκού, παλμιτικού 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, ή σαπωνόμαζα, αποχωρίζεται καθώς επιπλέει στο υδατικό διάλυμα της γλυκερίνης, ψύχεται και στερεοποιείται.

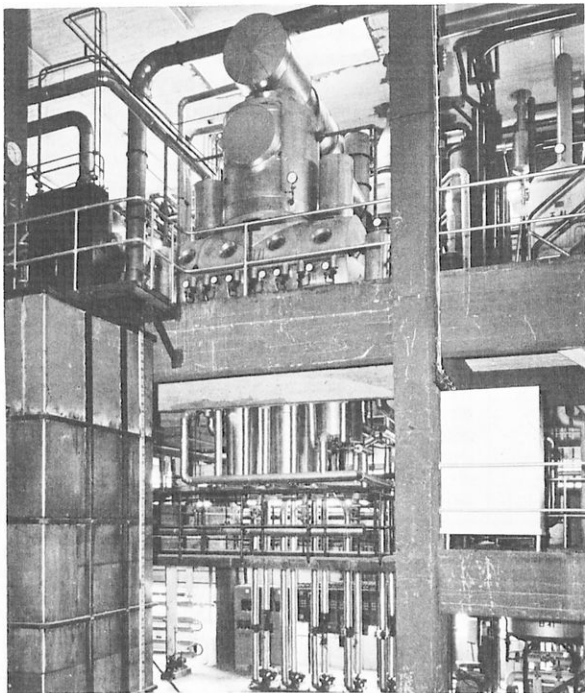
Σε μία άλλη μέθοδο, που εφαρμόζεται κυρίως στα μεγαλύτερα σαπωνοποιεία, γίνεται υδρολυτική διάσπαση των γλυκεριδίων των λαδιών και λιπών, με θέρμανση με νερό σε αυτόκλειστα και σε θερμοκρασία $230^{\circ}C$, με πίεση 26-30 at επί 2 ώρες περίπου (σχ. 7.4θ). Από τη διάσπαση αυτή σχηματίζονται ελεύθερα 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.

όξύ καί γλυκερίνη, αντίστροφα πρὸς τὴν κατεύθυνση τῆς ἀντιδράσεως τοῦ σχήματος 7.4α. Στὴ συνέχεια, τὰ λιπαρά ὀξέα ἀποχωρίζονται ἀπὸ τὴ γλυκερίνη μὲ ἀπόσταξη ὑπὸ ὑψηλὸ κενό (σχ. 7.4ι). Ἀκολουθεῖ ἡ παρασκευὴ τῆς σαπουνόμαζας μὲ ἀνάμιξη τοῦ μίγματος τῶν λιπαρῶν ὀξέων μὲ διάλυμα καυστικοῦ νατρίου σὲ σαπωνοβήτες, ὅπως στὴν προηγούμενη περίπτωση, ἢ σὲ ἀναμικτῆρες συνεχοῦς λειτουργίας.



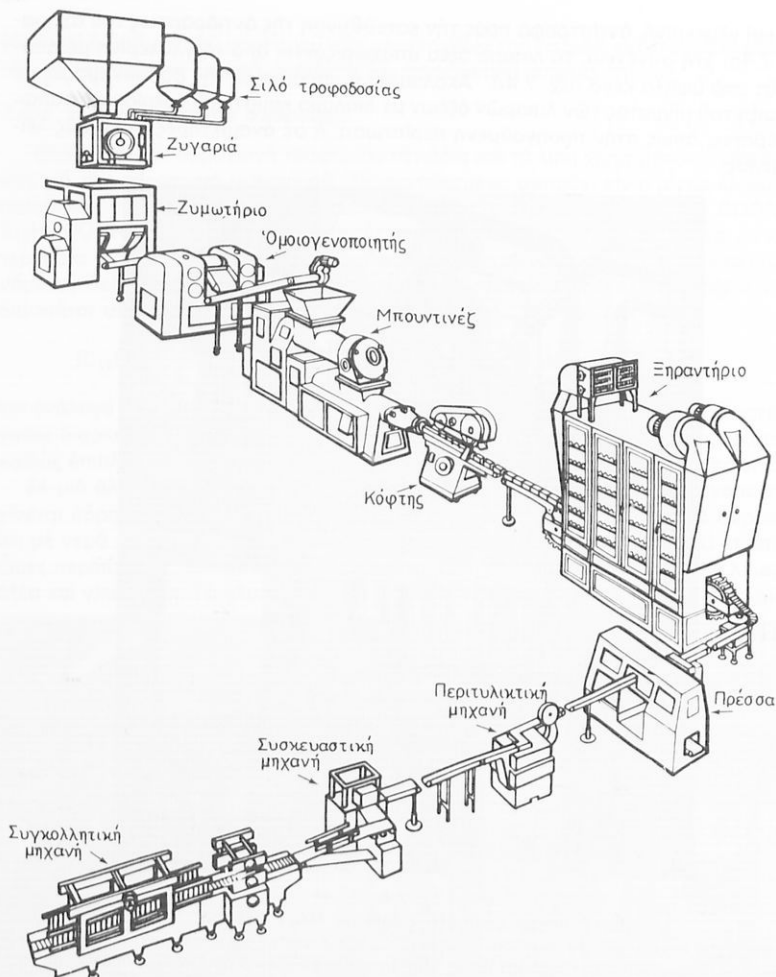
Σχ. 7.4ι.

Ἐγκατάσταση ἀποστάξεως λιπαρῶν ὀξέων ὑπὸ κενό.

Στὸ ὀριζόντιο δοχεῖο τοῦ ἀποστακτήρα, στὸν πάνω ὄροφο, διακρίνονται 4 στεγανά γυάλινα παράθυρα γιὰ τὴν παρακολούθηση τῆς ἀποστάξεως. Στὸν κάτω ὄροφο εἶναι οἱ ἀντλίες ἐκκενώσεως τῶν συσκευῶν, ποὺ εἶναι ὑπὸ κενό. Οἱ ἀντλίες τοποθετοῦνται σὲ χαμηλότερο ἐπίπεδο, ὥστε νὰ δημιουργεῖται ἀρκετὴ πίεση στοὺς σωλῆνες ἀναρροφῆσεως.

Ἡ σαπουνόμαζα, ποὺ παρασκευάζεται μὲ τὸν ἕναν ἢ ἄλλο τρόπο, περιέχει 32-34% ὕγρασία. Ξηραίνεται σὲ ξηραντήριο, ὥστε ἡ ὕγρασία τῆς νὰ μειωθεῖ στὸ 12% καὶ ἀποθηκεύεται σὲ σιλό.

Γιὰ τὴν παραγωγὴ τοῦ σαπουνιοῦ σὲ πλάκες, τροφοδοτοῦνται σὲ ἀναμικτῆρες (ζυμωτήρια) ζυγιασμένες ποσότητες σαπουνόμαζας, ἀρωμάτων, χρωμάτων καὶ ἄλλων προσθέτων καὶ σχηματίζεται ἕνας πολτός, ποὺ πλάθεται στὴ συνέχεια ἀνάμεσα στοὺς κυλίνδρους μιᾶς μηχανῆς ὁμοιογενοποιήσεως (σχ. 7.4ια).



Σχ. 7.4ια.

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 ταινία μέσω της σήραγγας ενός ξηραντηρίου-τούνελ, που λειτουργεί υπό κενό. Το έπόμενο μηχάνημα είναι μία πρέσσα που σφραγίζει τα κομμάτια του σαπουνιού και τους δίνει το τελικό σχήμα και το ανάγλυφο έμπορικό τους σήμα. Στα υπόλοιπα αυτόματα μηχανήματα της εγκαταστάσεως περιτυλίγονται οι πλάκες με χαρτί, ή κάθε

μιά χωριστά, καί συσκευάζονται σέ χαρτοκιβώτια πού κλείνονται καί συγκολλοῦνται.

7.5 Ἡ συντήρηση τῶν τροφίμων.

Τά θρεπτικά συστατικά πού περιέχουν τά τρόφιμα εἶναι κυρίως ὑδατάνθρακες (σάκχαρα), πρωτεΐνες καί γλυκερίδια (λάδια καί λίπη). Περιέχουν ἐπίσης σημαντικό ποσοστό ὕγρασίας, πού σέ ὀρισμένες περιπτώσεις φθάνει ἢ καί ξεπερνά τό 90% (πίνακας 7.5.1). Ἐπειδή τά συστατικά αὐτά, σέ συνδυασμό μάλιστα μέ τήν παρουσία τῆς ὕγρασίας παθαίνουν εὐκολά διάφορες μεταβολές, τά τρόφιμα εἶναι γενικά εὐπαθή προϊόντα. Παρουσιάζουν δηλαδή διάφορες **ἀλλοιώσεις** πού ὀφείλονται στή μεταβολή τῆς συστάσεώς τους. Ἀποτέλεσμα τῆς ἀλλοιώσεως τῶν τροφίμων μπορεῖ νά εἶναι ἡ ἀπώλεια τῶν θρεπτικῶν τους ἱκανοτήτων ἢ ἡ ἀπόκτηση ἀνθυγιεινῶν ἰδιοτήτων ἢ ἀκόμη ἡ μεταβολή τῆς ἐμφανίσεώς τους καί ἐπομένως ἡ πώληση τῆς ἐμπορικῆς τους ἀξίας, ἀφοῦ οἱ καταναλωτές θά ἀποφεύγουν νά τά ἀγοράσουν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5.1

Ἡ περιεκτικότητα σέ θρεπτικά συστατικά καί νερό τῶν κυριότερων τάξεων τῶν τροφίμων

Τρόφιμο	Νερό	Ὑδατάνθρακες	Πρωτεΐνες	Γλυκερίδια
Λαχανικά, φρούτα	85 – 95%	4 – 8 %	1 – 3%	0,1 – 0,5%
Δημητριακά	12 – 14%	68 – 70%	7 – 11%	2 – 5%
Ώσπρια	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%

Ἡ ἀλλοίωση τῶν τροφίμων προέρχεται ἀπό φυσικές, χημικές ἢ βιολογικές δράσεις ἢ συνδυασμό καί τῶν τριῶν. Ἀντίστοιχα παραδείγματα εἶναι ὁ μαρasmus τῶν λαχανικῶν καί τῶν φρούτων, λόγω ἐξατμίσεως τοῦ νεροῦ πού περιέχουν, ἡ ὀξείδωση τῶν λιπαρῶν σωμάτων (τάγγιση) καί οἱ διασπάσεις ἀπό ζυμώσεις μέ τή βοήθεια ἐνζύμων πού ἐκκρίνονται ἀπό μικροοργανισμούς. Εἰδικότερα, στήν περίπτωση τῶν πρωτεϊνῶν, οἱ ζυμώσεις αὐτές ὀδηγοῦν τελικά στή **σήψη** τοῦ τροφίμου, δηλαδή στό σχηματισμό δυσόσμων καί ἐπιβλαβῶν προϊόντων.

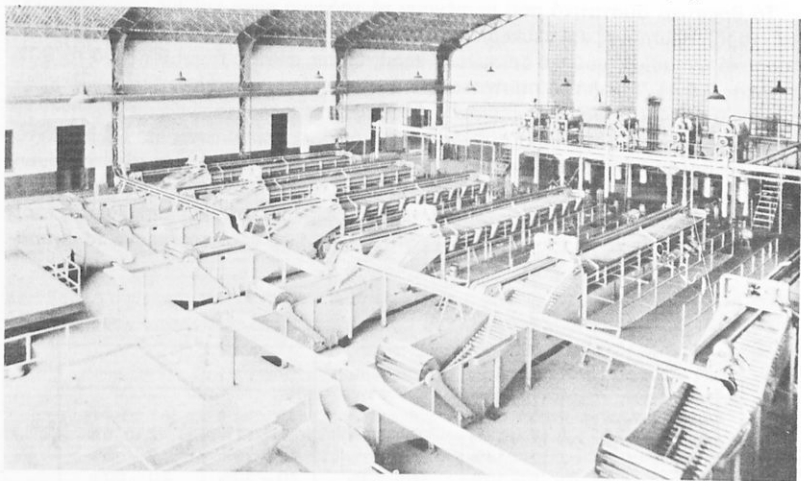
Γιά τήν προστασία τῶν τροφίμων ἀπό τίς ἀλλοιώσεις, ὥστε νά εἶναι δυνατή ἡ διατήρησή τους γιά ἄρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα γιά νά μεταφερθοῦν σέ ἀπομακρυσμένες ἀγορές ἢ γιά νά καταναλωθοῦν σέ περιόδους ἐκτός ἀπό τήν ἐποχὴ τῆς συγκομιδῆς τους, ἔχουν ἀναπτυχθεῖ διάφορες μέθοδοι **συντηρήσεως**. Στίς μεθόδους αὐτές ἐφαρμόζονται κυρίως φυσικές, ἀλλά καί χημικές διεργασίες πού ἐμποδίζουν τήν ἀνάπτυξη τῶν μικροοργανισμῶν καθώς καί τῶν ἄλλων αἰτίων, πού προκαλοῦν τίς ἀλλοιώσεις τῶν τροφίμων.

7.5.1 Ἡ πλύση καί ἡ διαλογή.

Ἀπαραίτητη πρὲρργασία γιά τή συντήρηση τῶν γεωργικῶν κυρίως τροφίμων εἶναι ἡ ἐκπλύση καί ἡ διαλογή. Τά προϊόντα τοποθετοῦνται σέ διάτρητες μεταφορι-

κές ταινίες καί πλένονται με άφθονο νερό για να άπαλλαγούν από τά χώματα, τή σκόνη καί τά υπολείμματα από γεωργικά φάρμακα (σχ. 7.5α).

Στή συνέχεια τοποθετούνται σε μεταφορικές ταινίες πού κινούνται άργά καί διαχωρίζονται ποιοτικά με τό χέρι, ανάλογα με τό χρώμα, τό μέγεθος καί τήν ώριμότητα, ένω άπορρίπτονται τά υπερώριμα καί τά έλαττωματικά τεμάχια.



Σχ. 7.5α.

Τό τμήμα πλύσεως τής τομάτας σε άγροτική βιομηχανία κοντά στή Λάρισα.

7.5.2 Ή ψύξη καί ή κατάψυξη.

Ένας συνηθισμένος τρόπος συντηρήσεως τών τροφίμων είναι ή **ψύξη** τους σε θερμοκρασία γύρω από τό μηδέν ή ή **κατάψυξη** τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (άπό -15°C μέχρι -30°C) σε μεγάλους ψυκτικούς θαλάμους. Ή συντήρηση αυτή στηρίζεται στήν άναστολή τής δράσεως τών μικροοργανισμών στίς χαμηλές θερμοκρασίες καί στή μείωση τής ταχύτητας έξατμίσεως τού νερού πού περιέχουν. Τά όρια θερμοκρασιών καί ό μέγιστος έπιτρεπόμενος χρόνος διατηρήσεως τών τροφίμων υπό ψύξη πρέπει νά είναι σύμφωνα με τόν Κώδικα Τροφίμων, πού καθορίζει τή σύσταση καί τίς συνθήκες συντηρήσεως τών τροφίμων, για τήν προστασία τής υγείας τών καταναλωτών (πίνακας 7.5.2).

Τά άχλάδια π.χ. μπορούν νά διατηρηθούν σε θερμοκρασία άπό -1°C μέχρι $+1^{\circ}\text{C}$ έπί 6 μήνες. Άν ή θερμοκρασία τού θαλάμου άνέβει στούς 2°C , σε 10 περίπου ήμέρες τά άχλάδια άρχίζουν νά άλλοιώνονται με τήν έπίδραση μικροοργανισμών. Άν ή θερμοκρασία πέσει κάτω άπό -2°C , παγώνει τό νερό στούς καρπούς καί προκαλεί διάρρηξη καί καταστροφή τών κυττάρων.

Ύστερα άπό τήν άπόψυξη τών τροφίμων καί τήν άπόκτηση ύψηλοτέρων θερμοκρασιών, οι μικροοργανισμοί είναι πάλι σε θέση νά επαναλάβουν τή δράση τους καί νά προκαλέσουν άλλοιώσεις στό τρόφιμα. Γιαυτό ή κατανάλωσή τους πρέπει νά γίνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5.2

Ἡ κατάλληλη θερμοκρασία ψύξεως καὶ ἡ μέγιστη ἐπιτρεπόμενη χρονικὴ διάρκεια διατηρήσεως ὀρισμένων τροφίμων σὲ ψυκτικοὺς θαλάμους, σύμφωνα μὲ τὸν Ἑλληνικὸ Κώδικα Τροφίμων

Τρόφιμα	Θερμοκρασία	Διάρκεια διατηρήσεως
Καταψυγμένα ψάρια	κάτω ἀπὸ -18°C	9 μῆνες
Καταψυγμένα λαχανικά καὶ φρούτα	κάτω ἀπὸ -18°C	12 μῆνες
Καταψυγμένο κρέας	κάτω ἀπὸ -15°C	14 μῆνες
Μαλακά τυριά (φέτα, τελεμές, κοπανιστή)	1 ὥς 8°C	12 μῆνες
Σκληρά τυριά (κασέρι, κεφαλοτύρι, γραβιέρα)	0 ὥς 1°C	12 μῆνες
Γάλα	0 ὥς 2°C	6 ἡμέρες
Αὐγά	0 ὥς 1°C	6 ἡμέρες
Τομάτες	2 ὥς 10°C	1 μῆνας
Πατάτες	4 ὥς 10°C	8 μῆνες
Σταφύλια	-1 ὥς $+7^{\circ}\text{C}$	1 μῆνας
Ἀχλάδια	-1 ὥς $+1^{\circ}\text{C}$	6 μῆνες
Μήλα	0 ὥς 4°C	7 μῆνες
Λεμόνια κίτρινα	0 ὥς 5°C	6 μῆνες
Λεμόνια πράσινα	10 ὥς 14°C	4 μῆνες

7.5.3 Ἡ ἀφυδάτωση.

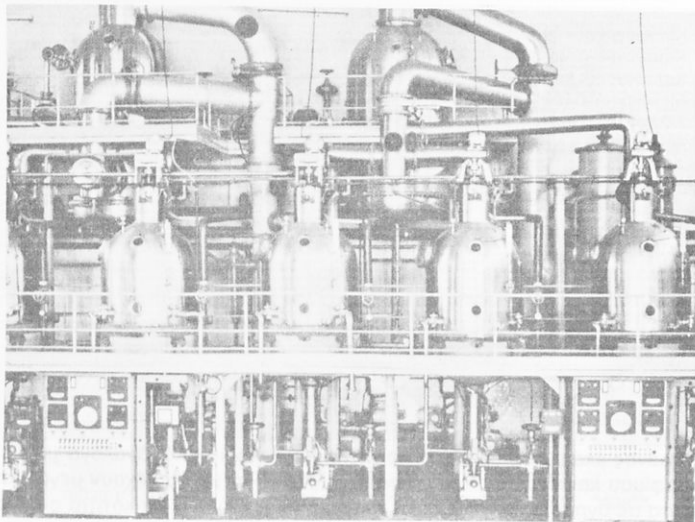
Ὁ χρόνος ἐκδηλώσεως τῆς ἀλλοιώσεως διαφέρει πολύ, ἀνάλογα μὲ τὸ εἶδος τοῦ τροφίμου καὶ εἶναι ἰδιαίτερα σύντομος στὰ τρόφιμα πού ἔχουν μεγάλη περιεκτικότητα σὲ ὕγρασία. Ἀντίθετα, τὰ τρόφιμα μὲ μικρὴ περιεκτικότητα σὲ ὕγρασία, ὅπως οἱ σπόροι, τὰ ὅσπρια καὶ τὰ δημητριακά, διατηροῦνται ἀναλλοίωτα ἐπὶ μεγάλο σχετικὰ χρονικὸ διάστημα. Ἡ παρατήρηση αὐτῆς δόχησε στὴν ἀνάπτυξη τῶν μεθόδων συντηρήσεως τῶν τροφίμων πού βασίζονται στὴν **ἀφυδάτωση** τους.

Ἡ ἀπομάκρυνση τοῦ νεροῦ ἀπὸ τὰ τρόφιμα μπορεῖ νά γίνει μὲ ἐκθεση τῶν νωπῶν προϊόντων στὸν ἀέρα καὶ τὴν ἡλιακὴ ἀκτινοβολία (ξηρὰ σύκα, σταφίδες), μὲ θέρμανση ἢ μὲ ψύξη. Ἡ θέρμανση διεξάγεται σὲ ξηραντήρια ὅπως τοῦ σχήματος 7.3ι ἢ σὲ ἄλλα ξηραντήρια ἐμμέσου θερμάνσεως, σὲ θερμοκρασία πού δέν ξεπερνᾷ συνήθως τοὺς 65°C , ὥστε νά μὴν ἐπηρεάζεται σημαντικὰ ἡ φυσικὴ σύσταση τῶν τροφίμων. Ὄταν ἡ ὕγρασία μειωθεῖ στὸ 10% περίπου, εἶναι ἀδύνατη ἡ ἀνάπτυξη κάθε δραστηριότητος ἀπὸ μικροοργανισμούς.

Ἡ ἀφυδάτωση τῶν τροφίμων ὑπὸ ψύξη ἐφαρμόζεται σὲ πολύ εὐαίσθητα προϊόντα, πού ἡ θέρμανση μπορεῖ νά τοὺς προκαλέσει βλάβες, ὅπως ἡ ἀπώλεια τῶν ἀρωματικῶν συστατικῶν. Στὴν περίπτωση τοῦ ὕδατοδιαλυτοῦ καφέ ἀνωτέρας ποιότητος π.χ. γίνεται ψύξη στοὺς -10°C ὑπὸ ὑψηλὸ κενό, μὲ ἀποτέλεσμα νά μετατρέπεται ἡ ὕγρασία σὲ πάγο καὶ νά ἐξαχνώνεται. Ἡ μέθοδος εἶναι πολὺ δαπανηρὴ καὶ χρησιμοποιεῖται σὲ μικρὴ μόνον κλίμακα γιὰ τρόφιμα. Εἶναι ὅμως πολὺ συνηθισμένη στὴ φαρμακοβιομηχανία γιὰ τὴ ξήρανση εὐπαθῶν φαρμακευτικῶν προϊόντων ὅπως τὰ ἀντιβιοτικά.

Στὰ ὑγρά τρόφιμα, ὅπως τὸ γάλα καὶ ὁ χυμὸς τῶν φρούτων καὶ τῆς τομάτας, ἡ ἀφυδάτωση γίνεται σὲ συμπακνωτές πού λειτουργοῦν ὑπὸ κενό καὶ θερμαίνονται

στούς 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 έκνεφώσεως.



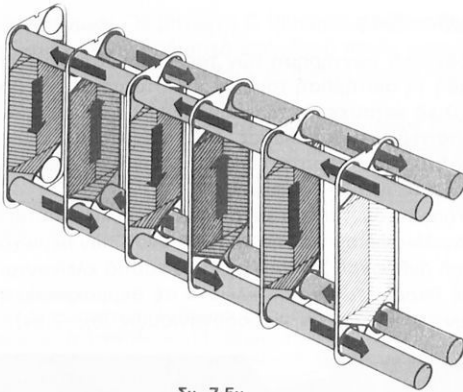
Σχ. 7.5β.

Έγκατάσταση συμπυκνώσεως του χυμού της τομάτας για την παραγωγή τοματοπολτού.

7.5.4 Η άποστείρωση και η παστερίωση.

Σε δύο άλλες θερμικές κατεργασίες, την **άποστείρωση** και την **παστερίωση**, δέν 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 άποστείρωση διεξάγεται με θέρμανση στους 100-125°C και καταστρέφει το σύνολο σχεδόν των μικροοργανισμών. Η παστερίωση είναι μία ήπιότερη κατεργασία, που εφαρμόζεται σε ευαίσθητα τρόφιμα, όπως το γάλα, το κρασί και η μύρα, 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' αντίρροη διαδοχικές λεπτές πλάκες,

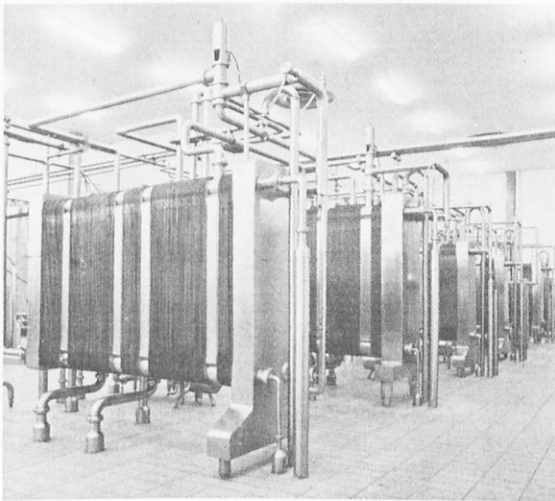


Σχ. 7.5γ.

Ἡ κυκλοφορία τῶν δύο ρευστῶν στὸν ἐναλλάκτη μὲ πλάκες.

Γιὰ τὴν πρὸ εὐκόλη κατανόηση τοῦ τρόπου λειτουργίας τοῦ ἐναλλάκτη καὶ τὴν ἀπλούστευση τοῦ σχήματος, οἱ πλάκες δείχνονται ἀπομακρυσμένες μεταξὺ τους.

πού εἶναι προσαρμοσμένες μεταξὺ τους σέ στενὴ ἐπαφή (σχ. 7.5γ). Οἱ ἐναλλάκτες αὗτοί ἔχουν ἐπίσης τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἡ δυναμικότητά τους μπορεῖ νά μεταβληθεῖ κατὰ βούληση, μὲ τὴν κατάλληλη προσθήκη ἢ ἀφαίρεση ἐνὸς ἀριθμοῦ πλακῶν, ὥστε ἡ ἐπιφάνεια μεταδόσεως τῆς θερμότητας νά ἀνταποκρίνεται στὶς ἀνάγκες τῆς κάθε εἰδικότερης κατεργασίας (σχ. 7.5δ).



Σχ. 7.5δ.

Σειρά ἀπὸ ἐναλλάκτες θερμότητας μὲ προσαρμοσμένες πλάκες σέ βιομηχανία τροφίμων.

Ἀξιοπρόσεκτη εἶναι ἡ καθαριότητα στὸ χωρὸ ἐργασίας, πού πρέπει νά ὑπάρχει στὰ ἐργοστάσια τροφίμων καὶ φαρμάκων.

7.5.5 Ἡ κονσερβοποίηση.

Σχετικά μακρόχρονη συντήρηση τῶν τροφίμων ἐξασφαλίζεται μέ τήν **κονσερβοποίηση**, δηλαδή τή διατήρησή τους σέ κλειστά μεταλλικά ἢ γυάλινα κουτιά, τίς **κονσέρβες**. Τό ὑλικό κατασκευῆς τῶν κονσερβῶν εἶναι συνήθως ὁ λευκοσίδηρος, δηλαδή ὁ ἐπικασσιτερωμένος χάλυβας. Τό λεπτό στρώμα τοῦ κασιτέρου στήν ἐπιφάνεια τοῦ χάλυβα τόν προστατεύει ἱκανοποιητικά ἀπό τή διαβρωτική δράση τῶν ὀξίνων συστατικῶν τῶν τροφίμων.

Τά τρόφιμα τοποθετοῦνται στά μεταλλικά ἢ γυάλινα κουτιά καί θερμαίνονται ἢ συνδέονται μέ ἀντλίες κενοῦ γιά τήν ἀπομάκρυνση τῶν περιεχομένων ἀερίων (ἀέρας, διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα). Στή συνέχεια τά κουτιά κλείνονται ἐρμητικά καί ἀποστειρώνονται μέ θέρμανση σέ αὐτόκλειστα σέ θερμοκρασία 100-125°C γιά τήν καταστροφή τῶν περιεχομένων μικροοργανισμῶν (σχ. 7.5ε).



Σχ. 7.5ε.

Οἱ κλειστές κονσέρβες τοποθετοῦνται σέ μεταλλικά πλαίσια καί εἰσάγονται στό αὐτόκλειστο γιά νά ἀποστειρωθοῦν.

7.5.6 Οἱ πρόσθετες χημικές οὐσίες.

Συχνά ἡ συντήρηση τῶν τροφίμων ὑποβοηθεῖται μέ τήν προσθήκη διαφόρων χημικῶν οὐσιῶν. Οἱ κυριότερες ἀπό τίς πρόσθετες οὐσίες εἶναι **ἀντιοξειδωτικές** πού προστατεύουν τά τρόφιμα ἀπό τήν ὀξείδωση καί **συντηρητικές**, πού ἐμποδί-

ζουν τή δράση των ενζύμων. Η βιταμίνη C (άσκορβικό οξύ) και τό βενζοϊκό οξύ, π.χ. είναι τά συνηθισμένα αντιοξειδωτικά πρόσθετα στους χυμούς των φρούτων. Τά θειώδη και τά νιτρώδη άλατα έμποδίζουν τή δράση ορισμένων βλαβερών ενζύμων, ιδίως στίς κονσέρβες των κρεάτων.

Τό είδος και τό μέγιστο ποσοστό των χρησιμοποιουμένων προσθέτων καθορίζεται αύστηρά από τόν Κώδικα Τροφίμων. Π.χ. ή περιεκτικότητα των τροφίμων σέ θειώδες νάτριο δέν πρέπει νά είναι μεγαλύτερη από 0,5‰ και σέ νιτρώδες νάτριο από 0,2‰. Ειδικότερα, στίς κονσέρβες παιδικών τροφών άπαγορεύεται άπολύτως ή προσθήκη νιτρωδών αλάτων.

7.6. Έρωτήσεις και Άσκήσεις.

1. Γιατί ή έκχύλιση των ζαχαροτεύτων διεξάγεται σέ αύστηρά καθορισμένα όρια θερμοκρασίας;
2. Τί πρόβλημα παρουσιάζει ή άποθήκευση τής ζάχαρης χύμα σέ σιλό;
3. Πόση ποσότητα νερού άπομακρύνεται, γιά τήν παραγωγή 1000 kg χαρτιού, στήν καθεμία από τίς τρείς διαδοχικές φάσεις άφυδατώσεως στή χαρτοποιητική μηχανή, πού αύξάνουν τά περιεχόμενα στερεά από 2% σέ 20%, ύστερα σέ 35% και τελικά σέ 95%; *
4. Γιά ποιούς λόγους γίνεται ό βρασμός του ζυθογλεύκου κατά τήν παραγωγή τής μύρας;
5. Γιατί είναι προτιμότερη ή χρησιμοποίηση τής βενζίνης αντί γιά τό τριχλωραιθυλένιο ως έκχυλιστικό μέσο του λαδιού;
6. Ποιά είναι ή όξύτητα ενός λαδιού πού έκτός από γλυκερίδια περιέχει έπίσης 3,2% έλεύθερο παλμιτικό οξύ; *
7. Πόση ποσότητα ύδρογόνου άπαιτείται νά καταναλωθεί γιά τήν πλήρη ύδρογόνωση 100 kg λαδιού, πού άποτελείται άποκλειστικά από γλυκερίδια του έλαϊκού όξέος; *
8. Γιατί ή ψύξη βοηθά στή συντήρηση των τροφίμων;
9. Σέ τί διαφέρει ή παστερίωση από τήν άποστείρωση των τροφίμων;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΥ

8.1 Ἡ ἐξόρυξη τοῦ πετρελαίου.

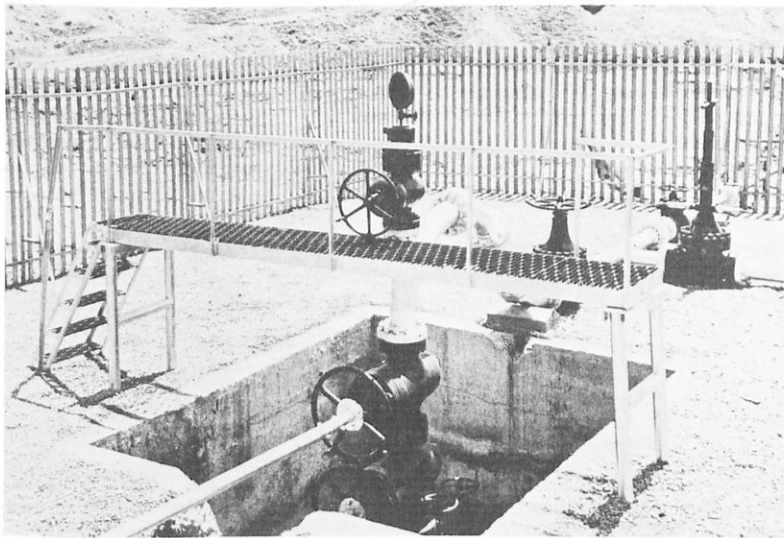
Τό πετρέλαιο εἶναι ἓνα ὑγρό μίγμα ὑδρογονανθράκων καί διαφόρων ἄλλων ὀργανικῶν προσμίξεων, πού διαποτίζει τὰ πορώδη πετρώματα ὀρισμένων περιοχῶν τῆς γῆς (ἀσβεστόλιθος, ἄμμος), σέ μεγάλο συνήθως βάθος κάτω ἀπό τό ἔδαφος ἢ κάτω ἀπό τό βυθό τῆς θάλασσας. Στή μορφή πού ἐξάγεται ἀπό τὰ ὑπόγεια αὐτά κοιτάσματα, ὀνομάζεται **φυσικό πετρέλαιο** (ἢ **ἀργό** πετρέλαιο) καί εἶναι συνήθως μαῦρο καί παχύρρευστο. Συμβαίνει ὅμως σέ ὀρισμένες περιοχές, τό φυσικό πετρέλαιο νά εἶναι ἐπίσης ἀνοικτόχρωμο καί λεπτόρρευστο.

Ἡ χημική σύσταση τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου εἶναι περίπου 81-87% ἄνθρακας, 10-14% ὑδρογόνο, 0-7% ὀξυγόνο, 0-6% θεῖο καί 0-1% ἄζωτο. Ἀνάλογα μέ τήν προέλευσή του, ἀποτελεῖται ἀπό δύο ὡς τρεῖς χιλιάδες διαφορετικές ὀργανικές χημικές ἐνώσεις, μέ μόρια πού περιέχουν μέχρι 70 περίπου ἄτομα ἄνθρακα καί μοριακό βάρος μέχρι 1100 περίπου. Τό φυσικό πετρέλαιο μπορεῖ νά περιέχει ἐπίσης ἀνόργανες προσμίξεις, κυρίως νερό καί ἀλάτι (χλωριούχο νάτριο).

8.1.1 Οἱ γεωτρήσεις.

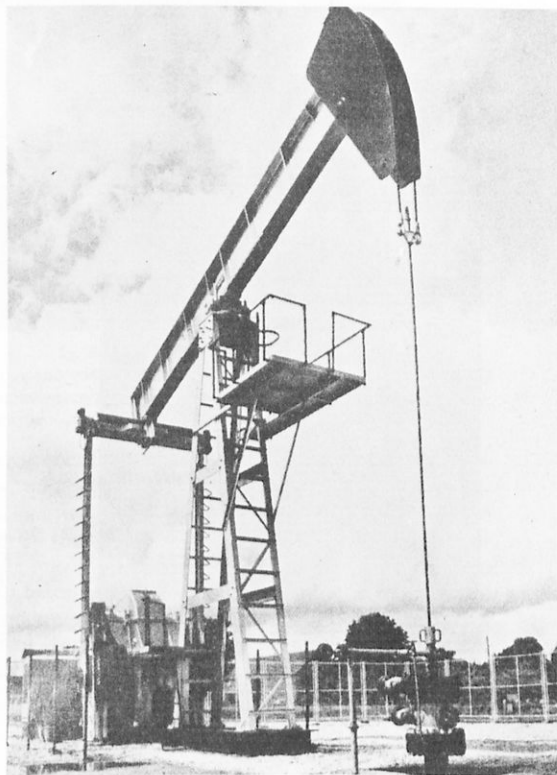
Ἡ ἀναζήτησις καί ἡ ἐξόρυξις τοῦ πετρελαίου γίνονται μέ γεωτρήματα πού διατρποῦν τό ἔδαφος καί τὰ διάφορα πετρώματα καί φθάνουν μέχρι τό πετρελαιοφόρο κοίτασμα, ἀνοίγοντας φρέατα (πηγάδια, πετρελαιοπηγές) διαμέτρου περίπου 25-40 cm. Στή συνέχεια τοποθετοῦνται χαλύβδινοι σωλήνες στήν τρύπα τοῦ φρέατος καί τό πετρέλαιο ἐξάγεται μέ ἀντλησις ἢ ἀναβλύζει αὐθόρμητα μέ τήν ἐπίδρασις τῆς πίεσεως τῶν ἀερίων πού συγκεντρώνονται συνήθως στό κοίτασμα, πάνω ἀπό τό στρώμα τοῦ πετρελαίου (σχ. 8.1α). Ἡ ἀντλησις τοῦ πετρελαίου γίνεται μέ παλινδρομική ἐμβολοφόρο ἀντλία, τοποθετημένη στό ἐσωτερικό τοῦ φρέατος, χαμηλά καί μέσα στό πετρελαιοφόρο στρώμα. Ἡ παλινδρομική κίνησις τοῦ ἐμβόλου τῆς ἀντλίας ἐνεργεῖται ἀπό τήν ἐπιφάνεια τοῦ ἐδάφους μέ τή μηχανική κίνησις ἑνός μεγάλου μοχλοῦ (σχ. 8.1β). Μέ τὰ σημερινά πάντως τεχνικά μέσα εἶναι δυνατή ἡ ἐξόρυξις μόλις τοῦ 35% περίπου τοῦ πετρελαίου πού βρίσκεται στό ὑπόγειο κοίτασμα, ἐνῶ ἡ ὑπόλοιπη ποσότητα μένει ἀνεκμετάλλευστη.

Παλαιότερα, ἡ ἐκσκαφή γιά τήν ἀνακάλυψιν καί τήν ἐξόρυξιν τοῦ πετρελαίου γινόταν μέ χειρωνακτική ἐργασία καί πρωτόγονες μεθόδους, πού φαίνονται τώρα



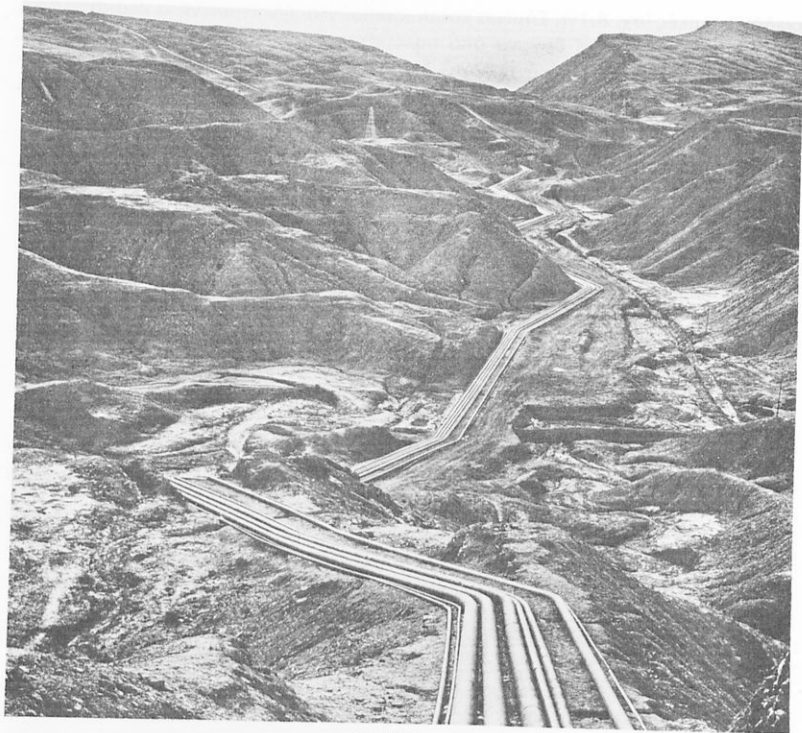
Σχ. 8.1α.

Ἡ κατάληξη στὴν ἐπιφάνεια τοῦ ἐδάφους τοῦ φρέατος μίας πετρελαιοπηγῆς με αὐθόρμητη ἔξοδο τοῦ πετρελαίου ὑπὸ πίεση. Διακρίνεται, στὸ στόμιο τοῦ φρέατος, τὸ ὁριζόντιο στέλεχος γιὰ τὸν τηλεχειρισμὸ τῆς κεντρικῆς βάννας τῆς πηγῆς.



Σχ. 8.1β.

Ἀντληση φυσικοῦ πετρελαίου ἀπὸ πετρελαιοπηγὴ με τὴ βοήθεια μοχλοῦ, ποὺ συνδέεται με συρματόσχοινο με τὸ ἔμβολο μίας ὑποβρύχιας ἀντλίας. Τὸ στόμιο τοῦ φρέατος, στὸ ὁποῖο εἶναι βυθισμένη ἡ ἀντλία, διακρίνεται ἐμπρὸς καὶ δεξιὰ στὴ φωτογραφία.



Σχ. 8.1στ.

Πετρελαιοαγωγοί μεταφοράς φυσικού πετρελαίου από πηγές του έσωτερικού του Ιράν στο λιμάνι Άμπαντάν του Περσικού Κόλπου.

8.1.3 Οι υποβρύχιες πετρελαιοπηγές.

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για πετρέλαιο είχε ως αποτέλεσμα την επέκταση των έρευνών και έκμεταλλεύσεων 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 τό 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 έλέγχου με τη βοήθεια ραδιοκυμάτων.

Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου φυσικού πετρελαίου προέρχεται σήμερα από υποβρύχιες έκμεταλλεύσεις. Η Μεγάλη Βρεταννία και η Νορβηγία, π.χ. κά-



Σχ. 8.1ζ.

Πετρελαιοφόρο δεξαμενόπλοιο μεταφορικής ικανότητας 120.000 τόννων φυσικού πετρελαίου στο τελευταίο στάδιο τής ναυπηγής. Είναι εφοδιασμένο με 3 άντλίες, που είναι σέ θέση νά ἀδειάσουν ὅλο τό φορτίο σέ χρονικό διάστημα μόλις 25 ὥρων.



Σχ. 8.1η.

Σταθερή ἐξέδρα σέ 4 πασσάλους γιά τήν ἐκτέλεση ὑποβρυχείων γεωτρήσεων.

Ἀριστερά εἶναι ὁ χαλύβδινος πύργος πού στηρίζει τό γεωτρύπανο καί δεξιά τό ἐλικοδρόμιο γιά τήν ἐπικοινωνία μέ τήν ξηρά.



Σχ. 8.10.

Πλωτό γεωτρύπανο για υποβρύχιες έρευνες πετρελαίου στο Αιγαίο Πέλαγος.

λυσαν πλήρως τις ανάγκες τους σέ πετρέλαιο χάρη στα πλούσια κοιτάσματα της Βόρειας Θάλασσας, που ανακαλύφθηκαν τα τελευταία χρόνια.

8.1.4 Τό φυσικό αέριο.

Με ανάλογες μεθόδους διεξάγονται επίσης οι έρευνες και η εξόρυξη του **φυσικού αερίου**, που αντίθετα με τό πετρέλαιο, είναι μίγμα **αερίων** υδρογονανθράκων και προσμίξεων. Κύριο συστατικό του φυσικού αερίου είναι τό μεθάνιο. Τό φυσικό αέριο βρίσκεται άλλοτε στα ίδια κοιτάσματα με τό πετρέλαιο και άλλοτε μόνο του. Ή άντλησή του με χρησιμοποίηση άντλιων δέν είναι πρακτικά δυνατή ούτε συμφέρει, γιατί είναι έκμεταλλεύσιμα μόνο τά κοιτάσματα που περιέχουν τό φυσικό αέριο σέ μεγάλη πίεση. Λόγω ακριβώς της ύψηλης του πίεσεως και της αέριας καταστάσεώς του, τό φυσικό αέριο παρουσιάζει μεγαλύτερο κίνδυνο από τό πετρέλαιο γιά διαφυγή στην πηγή και στις σωληνώσεις. Στο σχήμα 8.1ι ή μεγάλη ανατάραξη της θάλασσας εμπρός άριστερά, οφείλεται στις φυσαλίδες του φυσικού αερίου που διαφεύγει από τή σωλήνωση της πηγής του λόγω βλάβης. Πίσω και δεξιότερα, τό γεωτρύπανο στη σταθερή εξέδρα έκτελει διάτρηση στο βυθό γιά τή διάνοιξη νέου φρέατος φυσικού αερίου. Ή φωτογραφία είναι από τή Βόρεια Θάλασσα, που στο βυθό της, εκτός από φυσικό πετρέλαιο, αναλύθηκε και φυσικό αέριο σέ μεγάλες ποσότητες.

8.1.5 Τά αποθέματα είναι περιορισμένα.

Τό φυσικό πετρέλαιο είναι ή κυριότερη πρώτη ύλη γιά τήν παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων. Ειδικότερα, όπως φαίνεται από τόν πίνακα 8.1.1, περισσό-



Σχ. 8.1ι.

Διαφυγή φυσικού αερίου σε υποβρύχιο φρέαρ. Τό κοίτασμα του φυσικού αερίου της φωτογραφίας βρίσκεται σε βάθος 2500m κάτω από το βυθό της θάλασσας. Ή πίεσή του, όταν τό αέριο φθάσει στην επιφάνεια του βυθοῦ, εἶναι 80 at.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1.1

Ή συμμετοχή των κυριότερων ενεργειακών πηγών στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας

Ένεργειακή πηγή	Ποσοστό συμμετοχής
Προϊόντα του πετρελαίου	52%
Γαιάνθρακες	25%
Φυσικό αέριο	17%
Υδατοπτώσεις	3%
Πυρηνική ενέργεια	3%

τερο από τό μισό τής παραγομένης ενέργειας, υπό οποιαδήποτε μορφή, προέρχεται από τὰ προϊόντα τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου. Γιαυτό τό λόγο ἐξορύσσεται σέ τεράστιες ἰσοσότητες σέ διάφορες περιοχές τής γῆς καί κυρίως στή Σοβιετική Ἑνωση, στή Μέση Ἀνατολή καί στήν Ἀμερική. Ὅπως βλέπομε ὁμως στόν πίνακα 8.1.2, τὰ ἐκμεταλλεύσιμα ἀποθέματά του εἶναι σχετικά μικρά. Τά γνωστά πετρελαιοφόρα κοιτάσματα τῶν Η.Π.Α. π.χ. μέ τό σημερινό ρυθμό παραγωγῆς ἐπαρκοῦν μόλις γιά 8 χρόνια καί τοῦ Καναδά γιά 11 χρόνια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1.2

*Ἡ ἐτήσια παραγωγή καί τὰ ἐκμεταλλεύσιμα ἀποθέματα φυσικοῦ πετρελαίου
στίς κυριότερες πετρελαιοπαραγωγές χώρες*

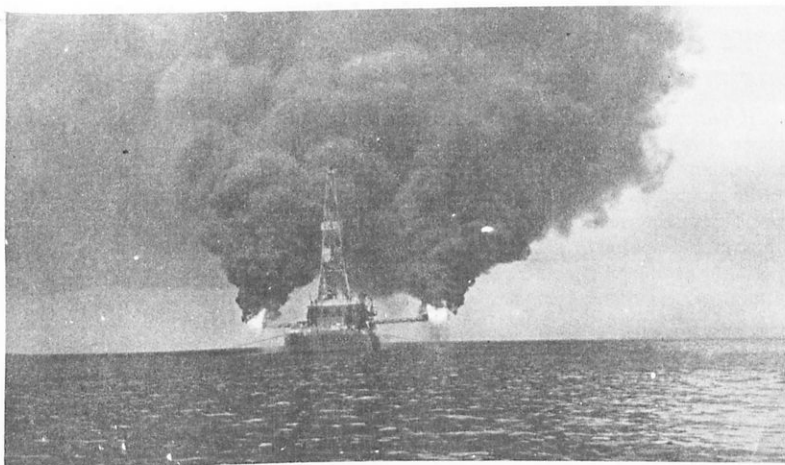
Χώρα	Ἐτήσια παραγωγή	Ἐκμεταλλεύσιμα ἀποθέματα
Σοβιετική Ἑνωση	580 ἑκατομμύρια τόννοι	9.000 ἑκατομμύρια τόννοι
Σαουδική Ἀραβία	490 ἑκατομμύρια τόννοι	22.000 ἑκατομμύρια τόννοι
Η.Π.Α.	450 ἑκατομμύρια τόννοι	3.600 ἑκατομμύρια τόννοι
Ἰράκ	170 ἑκατομμύρια τόννοι	4.200 ἑκατομμύρια τόννοι
Ἰράν	150 ἑκατομμύρια τόννοι	8.000 ἑκατομμύρια τόννοι
Βενεζουέλα	125 ἑκατομμύρια τόννοι	2.400 ἑκατομμύρια τόννοι
Κουβέιτ	120 ἑκατομμύρια τόννοι	9.300 ἑκατομμύρια τόννοι
Νιγηρία	110 ἑκατομμύρια τόννοι	2.400 ἑκατομμύρια τόννοι
Κίνα	105 ἑκατομμύρια τόννοι	2.700 ἑκατομμύρια τόννοι
Λιβύη	100 ἑκατομμύρια τόννοι	3.200 ἑκατομμύρια τόννοι
Καναδάς	85 ἑκατομμύρια τόννοι	900 ἑκατομμύρια τόννοι
Μεξικό	80 ἑκατομμύρια τόννοι	5.000 ἑκατομμύρια τόννοι
Μ. Βρεταννία	80 ἑκατομμύρια τόννοι	2.100 ἑκατομμύρια τόννοι

8.1.6 Οἱ ἔρευνες στήν Ἑλλάδα.

Στήν Ἑλλάδα γίνονται ἐπίμονες ἔρευνες γιά τήν ἀνακάλυψη κοιτασμάτων πετρελαίου στήν ξηρά καί στή θάλασσα, μέ μέτρια μέχρι τώρα ἐπιτυχία. Στή θαλάσσια περιοχή τοῦ Πρίνου, κοντά στή Θάσο, ἀνακαλύφθηκε ἕνα κοίτασμα μέ ἐκμεταλλεύσιμο ἀπόθεμα 25.000.000 τόννων φυσικοῦ πετρελαίου (σχ. 8.1α). Προγραμματίζεται ἡ διάνοιξη 18 φρεάτων μέ συνολική ἐτήσια παραγωγή 1.200.000 τόννων, πού θά καλύπτουν τό 10-12% τῶν ἀναγκῶν τής χώρας σέ προϊόντα πετρελαίου ἐπί 20-25 χρόνια. Μιά ἄλλη σειρά ἐρευνητικῶν γεωτρήσεων στό Κατάκολο τῆς Ἡλείας καί στήν περιοχή τοῦ ποταμοῦ Νέστου, ἀπέδειξε τήν ὑπαρξη κοιτασμάτων φυσικοῦ ἀερίου (σχ. 8.1β).

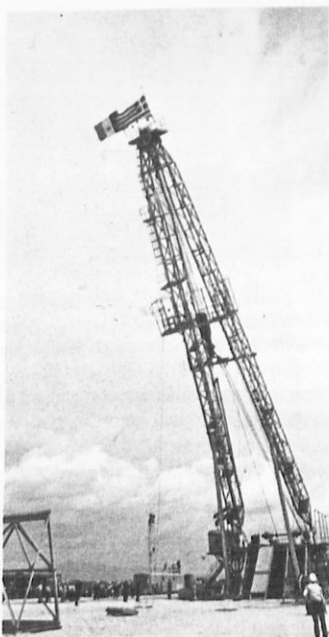
8.2 Ἀπόσταξη καί ἐξευγενισμός τοῦ πετρελαίου.

Στή μορφή πού ἐξάγεται τό φυσικό πετρέλαιο ἀπό τή γῆ, ὡς πολύπλοκο δηλαδή μίγμα διαφόρων συστατικῶν, εἶναι ἀκατάλληλο γιά οποιαδήποτε χρήση. Ἡ ἀξιοποίησή του κατά τόν καλύτερο τρόπο ἐξασφαλίζεται μέ τήν ὑποβολή του σέ μιά σειρά κατεργασιῶν μέ σκοπό τήν ἀπομάκρυνση τῶν ἀχρήστων καί βλαβερῶν προσμίξεων, τό διαχωρισμό καί τήν κατανομή τῶν συστατικῶν τοῦ σέ προϊόντα κατάλληλα γιά διάφορες χρήσεις (καύσιμα, λιπαντικά, ἀσφαλτος κλπ.), καί τή χημική μετατροπή ὀρισμένων συστατικῶν σέ ἄλλες χρησιμότερες μορφές διαφορετι-



Σχ. 8.1α.

Δοκιμή καύσεως πετρελαίου από ύποβρύχια γεώτρηση στη θαλάσσια περιοχή του Πρίνου. Τό κοίτασμα βρίσκεται σε βάθος 3000 m κάτω από τό βυθό τής θάλασσας.



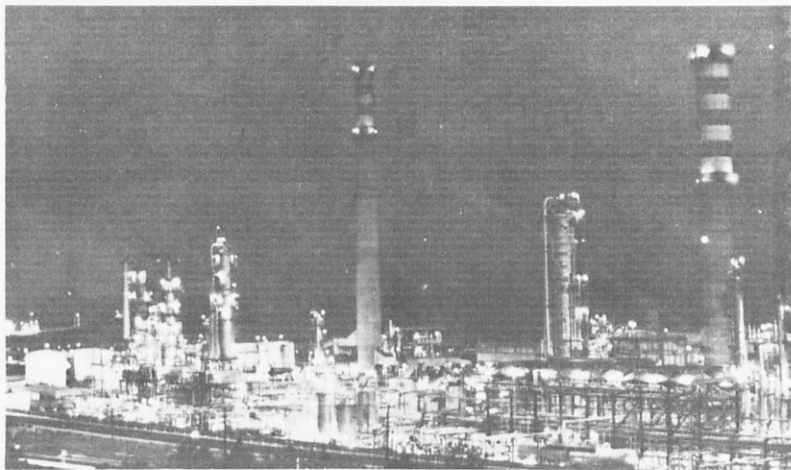
Σχ. 8.1β.

Συναρμολόγηση τού πύργου τού γεωτρύπανου γιά τήν αναζήτηση ύδρογονανθράκων (φυσικού πετρελαίου ή αερίου) στήν περιοχή τού ποταμού Νέστου.

κής μοριακής δομής. Οι κατεργασίες αυτές διεξάγονται σέ μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, πού όνομάζονται **διυλιστήρια πετρελαίου**.

8.2.1 Οι διεργασίες στά διυλιστήρια πετρελαίου.

Η όνομασία «διυλιστήριο», πού έχει δοθεί στίς εγκαταστάσεις κατεργασίας του φυσικού πετρελαίου είναι μάλλον άποτυχημένη, γιατί δημιουργεί τήν έντύπωση ότι εκεί τό πετρέλαιο διυλίζεται, δηλαδή διηθείται μέσα από φίλτρα, όπως στίς εγκαταστάσεις καθαρισμού του πόσιμου νερού πού γνωρίσαμε σέ προηγούμενο κεφάλαιο. Στήν πραγματικότητα, στά διυλιστήρια πετρελαίου άν και διεξάγονται διηθήσεις σέ όρισμένα προϊόντα, είναι πολύ μεγαλύτερη ή σημασία ενός πλήθους από άλλες φυσικές καί χημικές διεργασίες, όπως αποστάξεις, αναμίξεις, εκχυλίσσεις, διασπάσεις, συνθέσεις κλπ. Στο σχήμα 8.2α φαίνεται σέ φωτογραφία κατά τή νύκτα ένα μεγάλο έλληνικό διυλιστήριο.

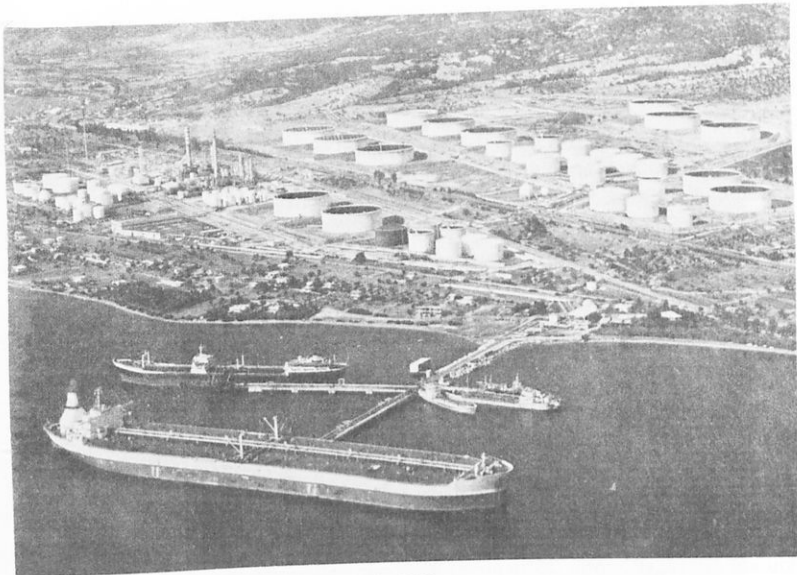


Σχ. 8.2α.

Νυκτερινή φωτογραφία των ύπαιθρίων βιομηχανικών συσκευών καί εγκαταστάσεων μεγάλου ελληνικού διυλιστηρίου πετρελαίου. Άνάμεσα στίς δύο καπνοδόχους, φωτισμένες γιά τήν ασφάλεια πτήσεως των άεροπλάνων, διακρίνεται ή στήλη απόσταξης του φυσικού πετρελαίου.

Τά διυλιστήρια κατασκευάζονται συνήθως κοντά στή θάλασσα, γιά νά είναι εύκολη ή τροφοδοσία τους μέ τό φυσικό πετρέλαιο, πού μεταφέρεται στίς περισσότερες περιπτώσεις μέ δεξαμενόπλοια, αλλά καί ή αποστολή των προϊόντων τους, συνήθως πάλι μέ δεξαμενόπλοια, στίς αγορές καταναλώσεώς τους. Ένα μεγάλο μέρος από τήν έκταση των διυλιστηρίων χρησιμοποιείται γιά τίς δεξαμενές αποθηκεύσεως τής πρώτης ύλης, δηλαδή του φυσικού πετρελαίου, κατ'ών διάφορων εξοιμων προϊόντων πού παράγονται από τήν κατεργασία του (σχ. 8.2β).

Ένα γενικό χαρακτηριστικό καί συγχρόνως πλεονέκτημα στά διυλιστήρια πετρελαίου, είναι ότι ή πρώτη ύλη καί όλα σχεδόν τά ενδιάμεσα καί τελικά προϊόντα είναι σέ ρευστή κατάσταση (ύγρ καί άέρια), πού συνεπάγεται τήν εύκολη διακίνη-



Σχ. 8.2β.

Ἡ συνολικὴ ἔκταση τοῦ διύλιστηρίου τοῦ σχήματος 8.2α.

Μπροστά εἶναι οἱ λιμενικὲς ἐγκαταστάσεις ἐκφορτώσεως καὶ φορτώσεως τῶν δεξαμενοπλοίων. Οἱ δεξαμενὲς ἀποθηκεύσεως, δεξιὰ καὶ πίσω στὴ φωτογραφία, ἔχουν συνολικὴ χωρητικότητα 2.200.000 τόννων. Τὸ συγκρότημα τοῦ κυρίως διύλιστηρίου διακρίνεται δύσκολα, στὴ μικρὴ ἔκταση τοῦ ἀριστεροῦ μέρους τῆς φωτογραφίας.

σὴ τους μέ σωληνώσεις. Ἀλλὰ χαρακτηριστικὰ εἶναι ὅτι οἱ διάφορες βιομηχανικὲς συσκευές εἶναι συνεχοῦς λειτουργίας καὶ οἱ ποσότητες τῶν προϊόντων πού κατεργάζονται εἶναι τεράστιες (ἐκατομμύρια τόνοι τό χρόνο).

Ἡ σύσταση τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου στὰ ὑπόγεια κοιτάσματα διαφέρει σέ μεγάλο βαθμὸ ἀπὸ τὴ μία περιοχὴ στὴν ἄλλη. Ἀκόμα καὶ σέ πετρελαιοπηγές πού ἀπέχουν μόλις 100-200 m μπορεῖ νά ἐξάγεται πετρέλαιο μέ μεγάλες ποιοτικὲς διαφορές. Ἔτσι, ἡ κατεργασία τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου διεξάγεται μέ ἕνα πλῆθος διαφορετικῶν μεθόδων, πού προσαρμόζονται κάθε φορά στὴν περιεκτικότητά καὶ τὸ εἶδος τῶν ὑδρογονανθράκων καὶ προσμίξεων πού περιέχει, ἀλλὰ καὶ στὸ εἶδος καὶ τὴ ποσότητες τῶν προϊόντων πού ἔχουν ζήτησιμ στὴν ἀγορά.

8.2.2 Ἀφαλάτωση καὶ ἀφυδάτωση.

Τὸ πρῶτο στάδιο κατεργασίας τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου εἶναι συνήθως ἡ ἀπομάκρυνση τοῦ χλωριούχου νατρίου καὶ τοῦ νεροῦ δηλαδή ἡ **ἀφαλάτωση** καὶ ἡ **ἀφυδάτωση**. Τὸ χλωριούχο νάτριο, πού ἡ περιεκτικότητά του στὸ πετρέλαιο φθάνει συχνά μέχρι 2% περίπου, ἀπομακρύνεται μέ πλύσιμ μέ γλυκὸ νερό. Ἀρχικὰ γίνεται ἀνάμιξιμ τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου μέ νερό, σέ ἀναλογία 5-10%, ὑπὸ πίεσιμ 5-10 at καὶ θερμοκρασία 100-150°C. Σχηματίζεται γαλάκτωμα ἀπὸ σταγόνες πετρελαίου

καί νερού καί τό χλωριούχο νάτριο, έγκαταλείποντας τό πετρέλαιο, έρχεται στή διάσπαρτη ύδατική φάση, δηλαδή στίς σταγόνες τοῦ νερού. Στή συνέχεια τό θερμό γαλάκτωμα μεταφέρεται σέ μεγάλα δοχεῖα πού ἔχουν στό ἔσωτερικό τους ἀναρτημένα ἠλεκτρόδια ὑπό ὑψηλή τάση. Το ἠλεκτρικό πεδίο πού ἀναπτύσσεται μεταξύ τῶν ἠλεκτροδίων προκαλεῖ τή συσσωμάτωση τῶν διασπάρτων σταγόνων τοῦ νεροῦ, χάρη στά ἠλεκτρικά τους φορτία, καί τό διαχωρισμό τους ἀπό τό πετρέλαιο. Τό ἀλατούχο νερό συγκεντρώνεται ἔτσι στό κάτω μέρος τῶν δοχείων καί ἀπομακρύνεται ἀπό τόν πυθμένα, ἐνῶ τό καθαρισμένο πετρέλαιο, μέ περιεκτικότητα τώρα κάτω ἀπό 0,02% NaCl καί 0,5% H₂O ὑπερχειλίζει στό πάνω μέρος τῶν δοχείων (σχ. 8.2γ).

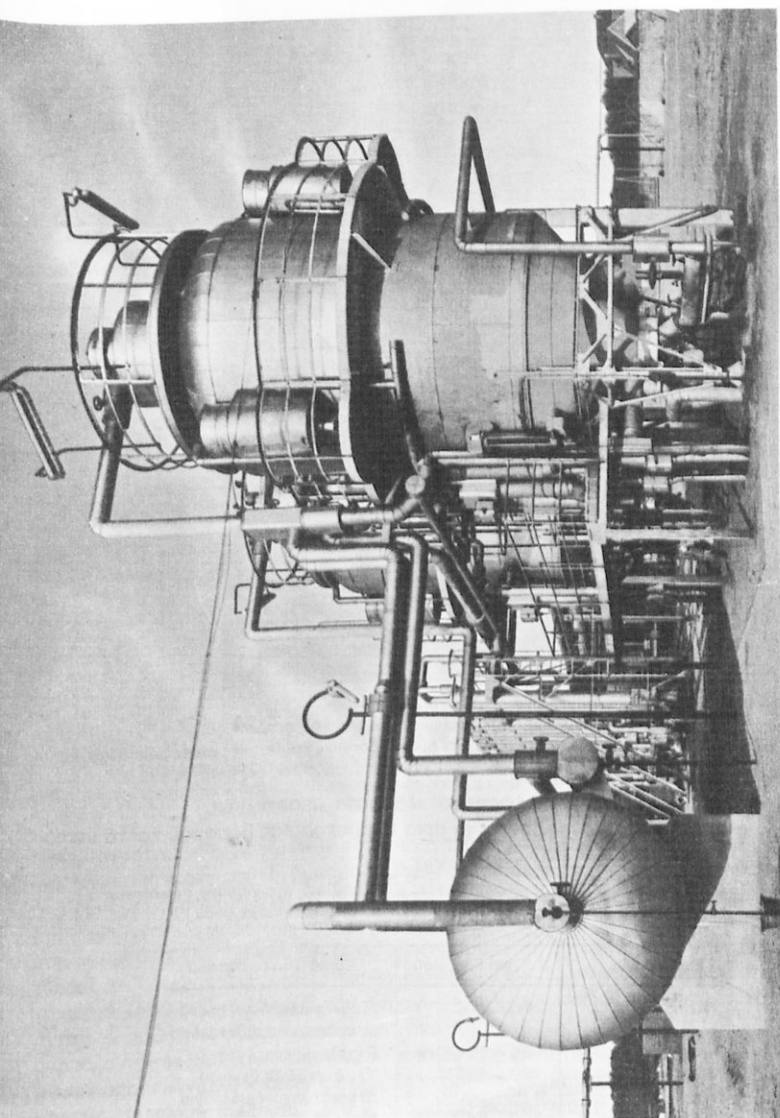
8.2.3 Κλασματική ἀπόσταξη.

Τίς δύο παραπάνω φυσικές διεργασίες, ἐκχύλιση καί ἠλεκτροστατικό διαχωρισμό, ἀκολουθεῖ μιά ἄλλη φυσική διεργασία διαχωρισμοῦ, ἡ **κλασματική ἀπόσταξη**, πού ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τήν κατανομή τῶν συστατικῶν τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου σέ συνήθως ἑξί διαφορετικά προϊόντα, ἀποτελούμενα ἀπό χημικές ενώσεις μέ γειτονικά σημεῖα βρασμοῦ. Στή συννεθέστερη μέθοδο, ὅπως ἐφαρμόζεται σέ πολλά διυλιστήρια, τό φυσικό πετρέλαιο προθερμαίνεται στούς 100°C, σέ ἐναλλακτες θερμότητας, ἀπό τά θερμά ὑπολείμματα τῆς ἀποστάξεως, καί στή συνέχεια θερμαίνεται στούς 300-340°C σέ σωληνωτούς λέβητες καί στέλνεται στή στήλη τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως (σχ. 8.2δ). Ἡ στήλη ἔχει συνήθως ὕψος 25-40 m περίπου καί ἀποτελεῖται ἀπό 35 περίπου ὀρόφους πού χωρίζονται ἀπό διάτρητους δίσκους.

Τό θερμό φυσικό πετρέλαιο, πού εἶναι περίπου τό μισό ἐξαιρωμένο λόγω τῆς θερμάνσεως στούς 300-340°C, εἰσάγεται στό 1/3 περίπου τοῦ ὕψους τῆς στήλης καί διαχωρίζεται. Οἱ ἀτμοί ἀνέρχονται πρὸς τοὺς ἀνώτερους ὀρόφους τῆς στήλης καί τό ὑγρό κατέρχεται πρὸς τοὺς κατώτερους. Ἡ στήλη δέν ἔχει ἐνιαία θερμοκρασία σέ ὅλο τῆς τό ὕψος, ἀλλά μέ ἐναλλάκτες θερμότητας διατηρεῖται ὁμαλή μεταβολή ἀπό τή θερμοκρασία περίπου 110°C στή κορυφή μέχρι τοὺς περίπου 300°C στή βάση τῆς. Καθώς οἱ ἀτμοί τῶν ἐξαεριωμένων συστατικῶν τοῦ πετρελαίου ἀνεβαίνουν πρὸς τά ἐπάνω, συναντοῦν τοὺς ὀρόφους πού ἔχουν θερμοκρασία ἀντίστοιχη μέ τό σημεῖο βρασμοῦ τους καί ὑγροποιοῦνται. Ἐπομένως τό ὑγρό πού συγκεντρώνεται στὸν κάθε ὀροφὸ τῆς στήλης ἀποτελεῖται ἀπὸ συστατικά μέ τό ἴδιο ἢ γειτονικά σημεῖα βρασμοῦ. Τά ὑγρά ἀνά ἑξί περίπου διαδοχικοὺς ὀρόφους ἐνώνονται καί ἐξάγονται ἀπὸ τή στήλη, ἀποτελώντας ἓνα **κλάσμα** τῆς ἀποστάξεως, δηλαδή ἓνα μίγμα συστατικῶν, κυρίως ὕδρογονανθράκων, μέ σημεῖα βρασμοῦ πού βρίσκονται σέ μιά ὀρισμένη περιοχὴ θερμοκρασιῶν.

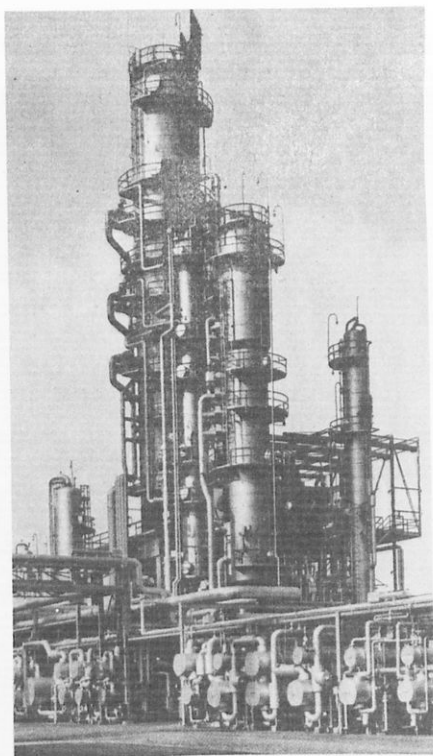
8.2.4 Τά προϊόντα τῆς ἀποστάξεως.

Στό παράδειγμα τοῦ σχήματος 8.2ε, μέ τόν τρόπο αὐτό τά συστατικά τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου διαχωρίζονται σέ ἑξί προϊόντα. Στά συστατικά, δηλαδή, πού ἔχουν πολὺ χαμηλὸ σημεῖο βρασμοῦ (κάτω ἀπὸ 30°C περίπου) καί ἐξάγονται τελικά σέ ἀέρια κατάσταση ἀπὸ τοὺς ἐναλλάκτες θερμότητας τῆς στήλης, σ'αὐτά συστατικά ὑψηλοῦ σχετικὰ σημείου βρασμοῦ (πάνω ἀπὸ 300-340°C), πού συγκεντρώνονται ὑγρά στή βάση τῆς στήλης σάν ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως, καί σ'αὐτά συστατικά πού τροφοδοτήθηκαν στήν στήλη σέ ἀέρια κατάσταση καί ὑγροποιήθηκαν στοὺς ὀρό-



Σχ. 8.2γ.

Εγκατάσταση πύσεως, αφαλατώσεως φυσικού πετρελίου, έτήσιας ικανότητας 1.200.000 τόννων. Άριστερά είναι ό έναλλάκτης θερμότητας για τή θέρμανση του μίγματος φυσικού πετρελίου-νερού και δεξιά είναι δύο κατακόρυφα δοχεία για τόν ήλεκτροστατικό διαχωρισμό. Ό διαχωρισμός, στα δοχεία αυτά, διεξάγεται σε δύο διαδοχικές βαθμίδες για τήν πληρέστερη απομάκρυνση του άλλου νερού.



Σχ. 8.26.

Στήλη κλασματικής αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου.
Δεξιά και πίσω από την κύρια στήλη εικονίζονται δύο μικρότερες βοηθητικές στήλες αποστάξεως και χαμηλά στο έδαφος είναι μία σειρά από εναλλάκτες θερμότητας.

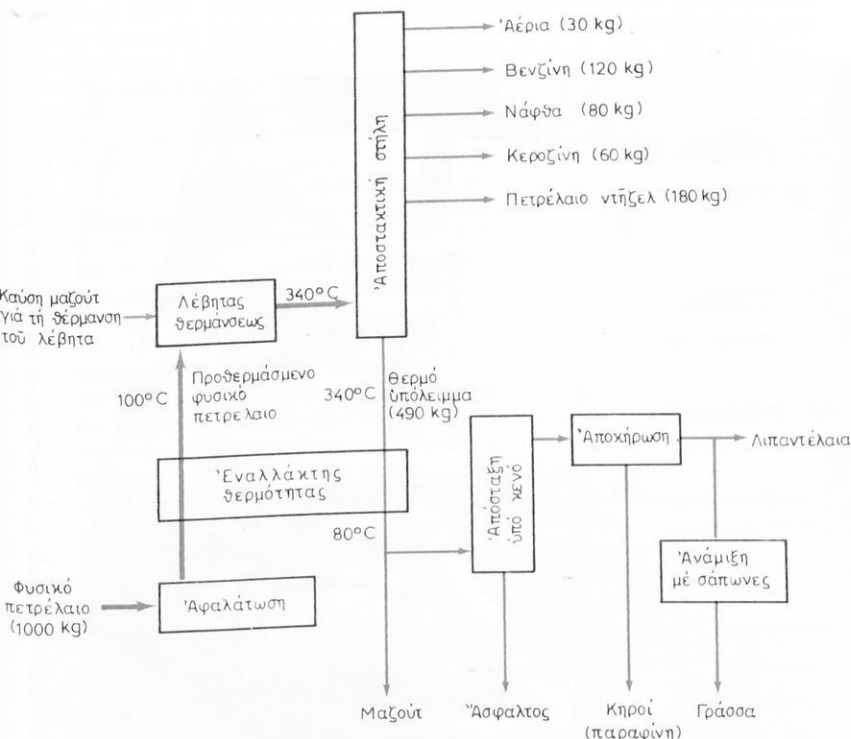
φους της σχηματίζοντας 4 διαφορετικά κλάσματα αποστάξεως.

Στόν πίνακα 8.2.1 αναγράφονται τά όρια θερμοκρασίας βρασμού καί τά κυριό-

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2.1

Παράδειγμα των ορίων της θερμοκρασίας βρασμού καί 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	Όκτάνιο μέχρι δεκάνιο
Κεροζίνη	175 – 200°C	Δεκάνιο μέχρι δωδεκάνιο
Πετρέλαιο ντίζελ	200 – 340°C	Δωδεκάνιο μέχρι εικοσάνιο
Υπόλειμμα	πάνω από 340°C	Διάφορες μεγαλομοριακές οργανικές ενώσεις

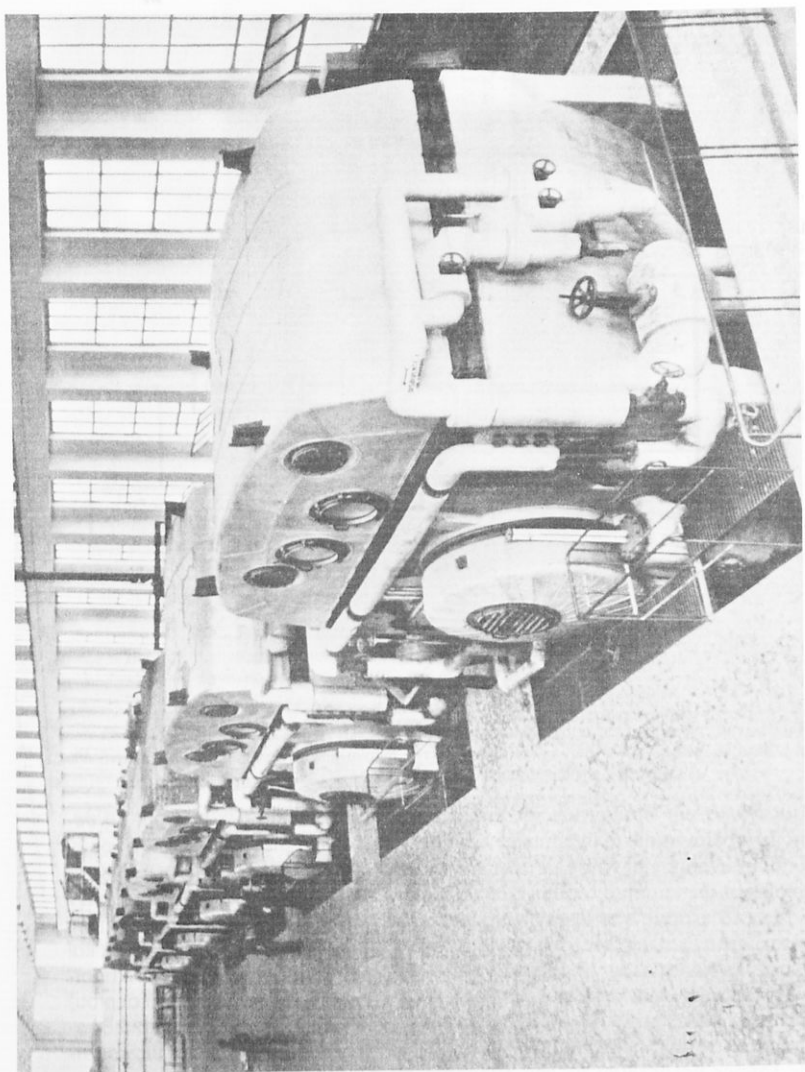


Σχ. 8.2ε.

Παράδειγμα διαγράμματος ροής υλικών στην αποστακτική στήλη ενός διυλιστηρίου.

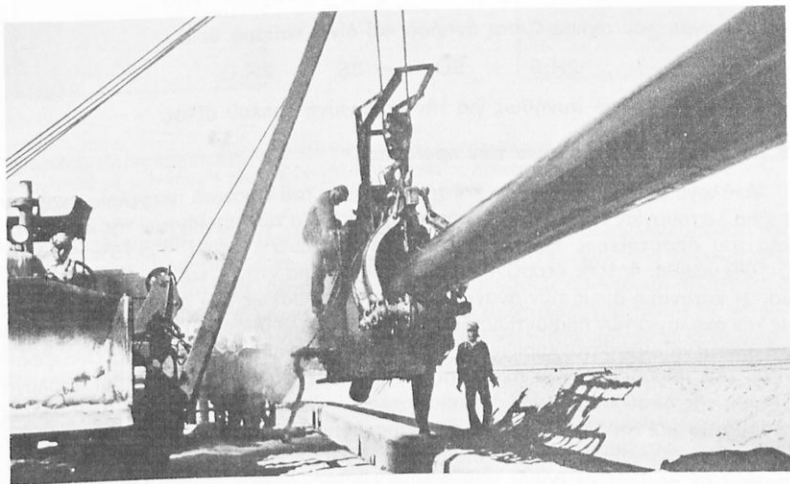
Η κατανάλωση καυσίμων στη στήλη και οι απώλειες της διεργασίας αντιστοιχούν περίπου στο 4% της άρχικης ποσότητας του φυσικού πετρελαίου.

τερα συστατικά των προϊόντων της απόσταξης του φυσικού πετρελαίου. Τά **άε-ρια**, από τά προϊόντα αυτά, υδροποιούνται εύκολα μέ μικρή πίεση καί κυκλοφορούν στό έμποριο υδροποιημένα σέ μεταλλικές φιάλες μέ τήν όνομασία **υγραέρια**. Χρησιμοποιούνται ως καύσιμο, καθώς καί ως πρώτη ύλη γιά τήν παραγωγή χημικών προϊόντων. Τό κλάσμα τής **βενζίνης** χρησιμοποιεΐται ως καύσιμο στους κινητήρες τών αυτοκινήτων καί ως διαλύτης τών διαφόρων ειδών λαδιού. Η **νάφθα** όπως καί τά άέρια, είναι πρώτη ύλη γιά τήν παραγωγή χημικών προϊόντων. Γενικά, τά προϊ-όντα πού παρασκευάζονται από συστατικά του πετρελαίου (ή του φυσικού αέριου) όνομάζονται **πετροχημικά** προϊόντα. Η **κεροζίνη** είναι τό καύσιμο τών άεριωθου-μένων άεροπλάνων. Μικρές ποσότητες κεροζίνης χρησιμοποιούνται καί ως καύσι-μο στίς λάμπες πετρελαίου μέ τήν όνομασία **φωτιστικό** πετρέλαιο. Τό **πετρέλαιο ντίζελ** είναι τό καύσιμο τών πετρελαιομηχανών έσωτερικής καύσεως (κινητήρες ντίζελ). Όνομάζεται επίσης **αερίελαιο**, γιατί είναι κατάλληλο γιά τήν παραγωγή



Σχ. 8.2στ.
Σειρά φίλτρων τυμπάνου για την αποκρήρωση λιπαντελαίων, με έτήσια δυναμικότητα 80.000 τόννους.

καυσίμων αερίων. Τό **υπόλειμμα** τής αποστάξεως χρησιμοποιείται ως καύσιμο σέ έστίες έξωτερικης καύσεως γιά τή θέρμανση καμίνων, μέ τήν όνομασία **μαζούτ** ή υποβάλλεται σέ νέα κατεργασία καί αποστάζεται σέ είδική στήλη υπό κενό (περίπου 0,1 at). Τά κλάσματα τής νέας αúτης αποστάξεως προορίζονται κυρίως γιά τήν παρασκευή τών **λιπαντελαίων** (λιπαντικά λάδια ή όρυκτέλαια) μετά τήν απομάκρυνση τών **κηρών**. Οί κηροί (παράφιν) είναι στερεοί ύδρογονάνθρακες, μέ 22 ως 28 άτομα άνθρακα στό μόριό τους. Άποχωρίζονται άπό τά λιπαντέλαια μέ ψύξη καί διήθηση καί χρησιμοποιούνται περίπου κατά 70% γιά τήν άδιαβροχοποίηση χαρτονιού, χαρτιού (λαδόχαρτο) καί ύφασμάτων, κατά 20% γιά τήν παρασκευή κεριών καί κατά 10% ως συστατικό τών βερνικιών. Ή διεργασία τού άποχωρισμού τών κηρών όνομάζεται **άποκήρωση** τών λιπαντελαίων καί διεξάγεται σέ φίλτρα τυμπάνου (σχ. 8.2στ). Τό διήθημα άποτελείται άπό ύδρογονάνθρακες μέ 20 ως 50 άτομα άνθρακα στό μόριό τους καί χρησιμοποιείται γιά τήν παρασκευή τών έλαφρών, μέσων καί βαριών τύπων τών λιπαντελαίων. Ήπίσης, μίγματα λιπαντελαίων μέ σαπούνι σχηματίζουν ήμιστερές λιπαντικές μάζες, τά **γράσσα**. Τό υπόλειμμα τής αποστάξεως υπό κενό είναι ή **άσφαλτος** (πίσσα), πού χρησιμοποιείται στήν επίστρωση τών δρόμων, στήν προστατευτική επικάλυψη κατά τής ύγρασίας στίς οίκοδομές, στήν άδιαβροχοποίηση τού χαρτιού (πισσόχαρτο) καί στήν προστασία τών χαλυβδίνων κατασκευών άπό τή διάβρωση (σχ. 8.2ζ). Άπό τό υπόλειμμα τής αποστάξεως άποχωρίζεται ήπίσης μία πολτώδης λευκή μάζα, ή **βαζελίνη**, πού ρευστοποιείται σέ θερμοκρασία 60°C περίπου. Χρησιμοποιείται γιά τήν παρασκευή φαρμακευτικών καί καλλυντικών προϊόντων άλλα καί ως λιπαντικό, π.χ. στίς στρόφιγγες τών γυάλινων συσκευών.

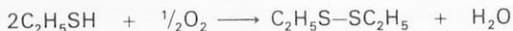


Σχ. 8.2ζ.

Ήπικάλυψη μέ άσφαλτο (πισσάρισμα) χαλυβδινής σωληνώσεως, γιά τήν προστασία τής άπό τή διάβρωση, πρίν τοποθετηθεί σέ ύπόγεια τάφρο.

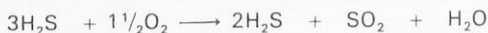
8.2.5 Οι άνεπιθύμητες θειούχες προσμίξεις.

Συχνά τα προϊόντα της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου περιέχουν άνεπιθύμητες προσμίξεις και κυρίως θειούχες ενώσεις που είναι δύσσομες και διαβρωτικές. Οι μερκαπτάνες, με γενικό τύπο RSH , μπορούν να οξειδωθούν και να μετατραπούν σε διθειούχες ενώσεις που δεν προκαλούν δυσοσμία. Η οξείδωση γίνεται με το όξυγόνο 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 ή 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 $400^\circ C$, σε πίεση 60 at με καταλύτη διοξείδια του κοβαλτίου και μολυβδαινίου. Στίς συνθήκες αυτές γίνεται διάσπαση των θειούχων οργανικών ενώσεων και το θείο που ελευθερώνεται αντιδρά με το υδρογόνο και σχηματίζει υδρόθειο. Στή συνέχεια το υδρόθειο καίγεται με μικρή ποσότητα οξυγόνου, όση ακριβώς αντιστοιχεί στην καύση του $1/3$ 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 ντίζελ 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 όρισμένα κλάσματα, κυρίως για τη βενζίνη και το πετρέλαιο ντίζελ. Όπως φαίνεται στο παράδειγμα του σχήματος 8.2η, μπορεί να πραγματοποιηθεί αξιολογή 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 ντίζελ, σε βάρος της κεροζίνης και του υπολείμματος της αποστάξεως. Στίς δύο περιπτώσεις αποστάξεως του παραδείγματος του σχήματος, αύξανεται η απόδοση του ίδιου φυσικού πετρελαίου από 12% σε 15% για το κλάσμα

Περίπτωση Α	Όρια θερμοκρασίας βρασμού των κλασμάτων	Περίπτωση Β
Αέρια 4%	30°	25°
Βενζίνη 12%	120°	Βενζίνη 15%
Νάφθα 8%	170°	140°
Κεροζίνη 9%	200°	160°
Πετρέλαιο ντίζελ 13%	300°	180°
Υπόλειμμα 54%		340°
		Πετρέλαιο ντίζελ 25%
		Υπόλειμμα 46%

Σχ. 8.2η.

Παράδειγμα της δυνατότητας μεταβολής στην αναλογία των προϊόντων της απόσταξης 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 ή **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 απόσταξης 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, όπως 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

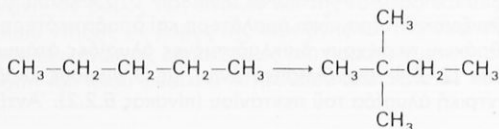
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2.2

Σύγκριση του αριθμού οκτανίου σε υδρογονάνθρακες με ευθύγραμμες και διακλαδωμένες αλυσίδες

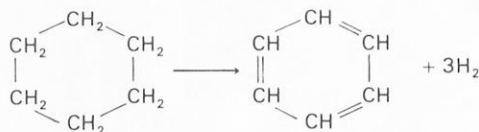
Όνομα	Χημικός τύπος	Αριθμός οκτανίου
Κανονικό έπτανιο	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	0
Κανονικό εξάνιο	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	25
Κανονικό πεντάνιο	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	62
Ίσοεξάνιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	91
Ίσοπεντάνιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$	92
Ίσοοκτάνιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100

των υδρογονανθράκων που αποτελούνται από ευθύγραμμες αλυσίδες ατόμων άνθρακα είναι σχετικά άσταθι, υφίστανται πρόωρη έκρηξη στο έσωτερικό 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 φανερό η πλεονεκτικότητα των υδρογονανθράκων με διακλαδισμένες αλυσίδες.

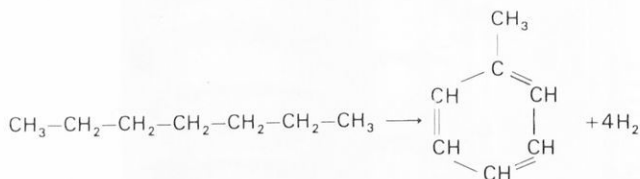
Η βελτίωση της βενζίνης με χημική τροποποίηση των μορίων της ονομάζεται **αναμόρφωση** και διεξάγεται με θέρμανση επί 10 ως 20 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία 500°C και πίεση 20 at, με καταλύτη λευκόχρυσο ή μολυβδαίνιο. Με την αναμόρφωση αυξάνεται ο αριθμός οκτανίου της βενζίνης κατά 20-30 βαθμούς, που οφείλεται στον ισομερισμό υδρογονανθράκων ευθύγραμμης αλυσίδας σε υδρογονάνθρακες διακλαδισμένης αλυσίδας, στη μετατροπή κυκλικών μη άρωματικών (ναφθενικών) υδρογονανθράκων σε άρωματικούς, καθώς και στην κυκλοποίηση ακύκλων υδρογονανθράκων. Παραδείγματα τέτοιων χημικών μεταβολών είναι ο ισομερισμός του κανονικού πεντανίου σε ισοπεντάνιο:



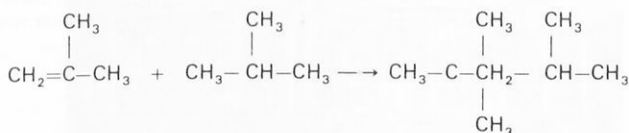
ή μετατροπή του κυκλοεξανίου σε βενζόλιο:



καί ή μετατροπή του κανονικού επτανίου σε τολουόλιο:

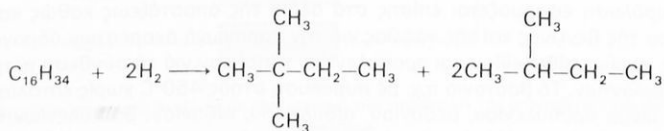


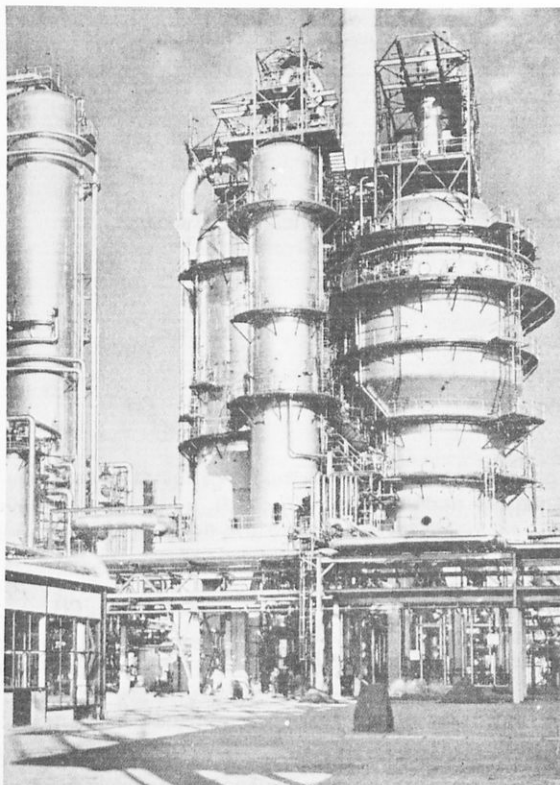
Ἀνάλογο ἀποτέλεσμα πραγματοποιεῖται καί μέ τήν **ἀλκυλίωση** τῶν ὑδρογονανθράκων, δηλαδή τήν προσθήκη τῆς ρίζας $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (ἀλκύλιο). Ἡ ἀντίδραση π.χ. ἰσοβουτυλενίου καί ἰσοβουτανίου, μέ καταλύτη θειικό ὀξύ ἢ ὑδροφθορικό ὀξύ, δίνει ἰσοοκτάνιο:



πού ἀντιστοιχεῖ στήν προσθήκη τῆς ρίζας τοῦ ἰσοβουτυλίου στό ἰσοβουτάνιο.

Ἡ διάσπαση τῶν μεγάλων μορίων τῶν ὑδρογονανθράκων στά βαριά κλάσματα καί στό ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου, γιά τή μετατροπή τους sé μικρότερα μόρια, πού ἀντιστοιχοῦν στά ἐλαφρότερα κλάσματα καί κυρίως στή βενζίνη, ὀνομάζεται **πυρόλυση** (πυροδιάσπαση). Διεξάγεται μέ θέρμανση στούς 450-800°C, sé πίεση 20-60 at, μέ προσθήκη συνήθως ὑδρογόνου καί μέ καταλύτη μίγμα ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου καί τοῦ πυριτίου. Γιά τή διεργασία αὐτή χρησιμοποιοῦνται συχνά ἀντιδραστήρες ρευστοστερεῆς κλίνης (σχ. 8.2θ). Μέ τόν τρόπο αὐτό π.χ. τό δεκαεξάνιο τοῦ πετρελαίου ντῆζελ μετατρέπεται κατά μεγάλο ποσοστό sé μίγμα ἰσοεξανίου καί ἰσοπεντανίου πού εἶναι συστατικά τῆς βενζίνης:



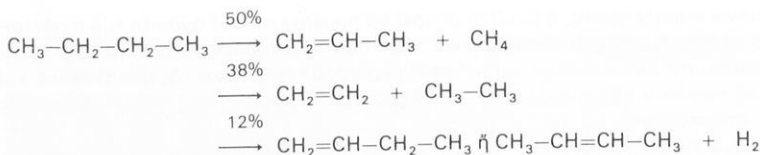


Σχ. 8.2θ.

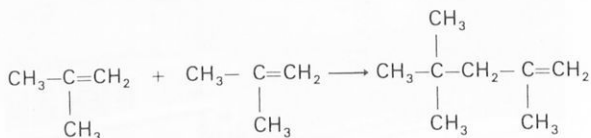
Καταλυτική πυρόλυση σέ αντιδραστήρα ρευστοστερεής κλίνης.

Οί μεγάλοι μοριακοί βάρους υδρογονάνθρακες εισέρχονται στό κάτω μέρος του αντιδραστήρα, συναντούν τήν κλίνη του καταλύτη καί διασπώνται σέ μικρότερα μόρια. Στή συνέχεια διαβιβάζονται στίς αποστακτικές στήλες πού διακρίνονται άριστερά από τόν αντιδραστήρα καί διαχωρίζονται σέ προϊόντα διαφόρων συστάσεων.

Ή πυρόλυση εφαρμόζεται επίσης στά άέρια τής αποστάξεως καθώς καί στά κλάσματα τής βενζίνης καί τής νάφθας γιά τήν παραγωγή άκορέστων υδρογονανθράκων, κυρίως αίθυλενίου καί προπυλενίου, χρησίμων γιά τή σύνθεση πετροχημικών προϊόντων. Τό βουτάνιο π.χ. μέ πυρόλυση στους 450°C χωρίς καταλύτη, δίνει ένα μίγμα προπυλενίου, μεθανίου, αίθυλενίου, αίθανίου, βουτυλενίων καί υδρογόνου από τίς παράλληλες αντιδράσεις διασπάσεως:



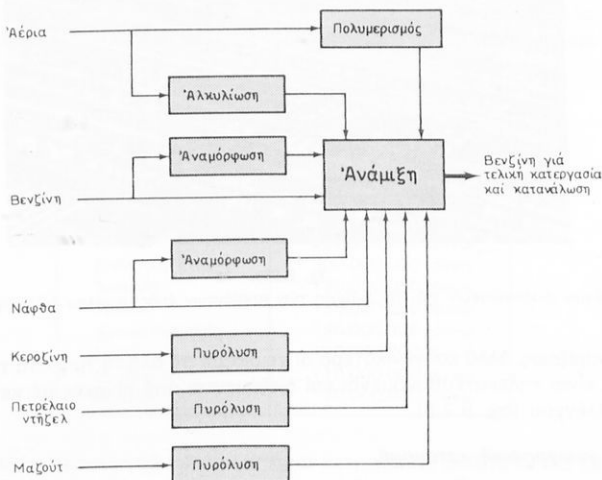
Μία ακόμη διεργασία που εφαρμόζεται στα άερια της αποστάξεως είναι ο **πολυμερισμός** των ακόρεστων υδρογονανθράκων τους για τον σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων. Τό Ισοβουτυλένιο π.χ. διμερίζεται με καταλύτη θειικό όξύ ή φωσφορικό όξύ και μετατρέπεται σε Ισοοκτένιο:



που είναι επίσης συστατικό της βενζίνης.

8.2.8 Τά τελικά προϊόντα.

Με κατάλληλη ανάμιξη των προϊόντων της αποστάξεως και του έξευγενισμού (πυρόλυση, αναμόρφωση κλπ.) του φυσικού πετρελαίου σχηματίζονται τά τελικά προϊόντα που στέλλονται στην κατανάλωση (σχ. 8.2i) Έτσι, όπως είδαμε στα πα-

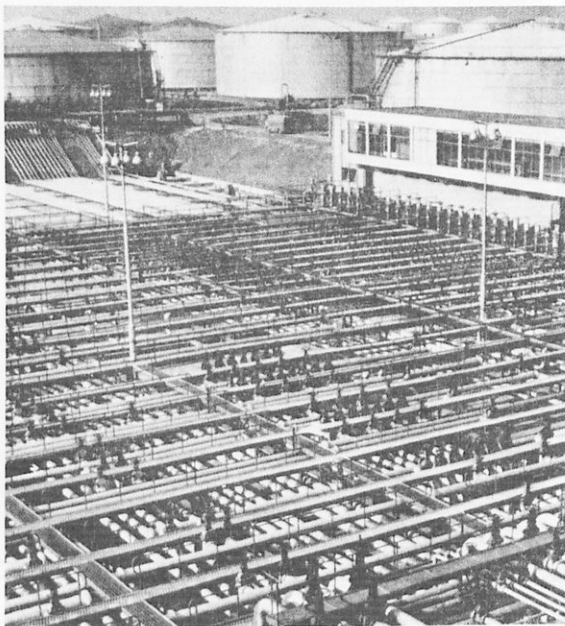


Σχ. 8.2i.

Δυνατότητες παρασκευής βενζίνης με έξευγενισμό των προϊόντων της αποστάξεως του φυσικού πετρελαίου.

ραπάνω παραδείγματα, ή βενζίνη μπορεί να προέρχεται από ανάμιξη του αντίστοιχου κλάσματος της απόσταξης και της νάφθας, αναμορφωμένων ή όχι, με τα προϊόντα της αλκυλιώσεως και του πολυμερισμού των αερίων της απόσταξης, και με τα προϊόντα της πυρολύσεως των βαρυτέρων κλασμάτων ή του υπολείμματος της απόσταξης.

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 μία κεντρική σωλήνωση. Μία τέτοια εγκατάσταση αναμίξεως φαίνεται στο σχήμα 8.2ια. Στα σύγχρονα διυλιστήρια, ή ρύθμιση των συστη-



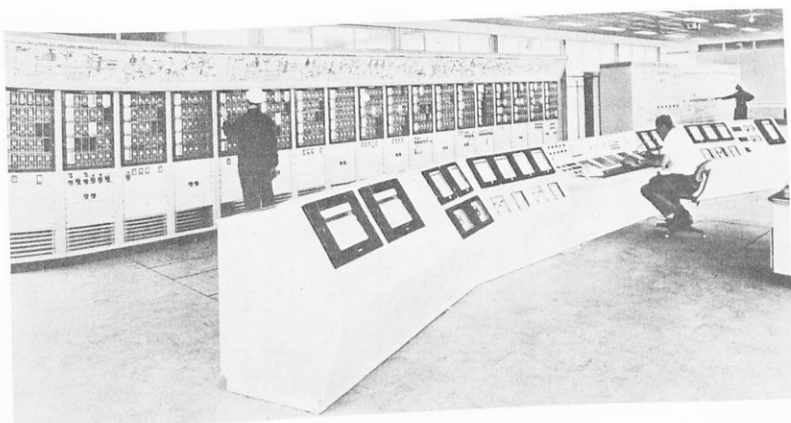
Σχ. 8.2ια.

Πλέγμα σωληνώσεων για την ανάμιξη των προϊόντων ενός μεγάλου διυλιστηρίου.

μάτων αναμίξεως, αλλά και γενικότερα οι χειρισμοί σε όλα τα τμήματα της εγκατάστασης είναι τηλεκατευθυνόμενοι και διεξάγονται από πίνακες σε κεντρικές αίθουσες έλεγχου (σχ. 8.2ιβ).

8.2.9 Η γεωγραφική κατανομή.

Τά περισσότερα διυλιστήρια πετρελαίου είναι συγκεντρωμένα στις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες, που αποτελούν και τις μεγαλύτερες αγορές καταναλώσεως των προϊόντων της απόσταξης και κατεργασίας του φυσικού πετρελαίου. Γιαυτό



Σχ. 8.2ιβ.

Τό κέντρο έλέγχου καί ρυθμίσεως τής λειτουργίας όλων των έγκαταστάσεων σέ ένα σύγχρονο μεγάλο διύλιστήριο ικανότητας έτήσιας κατεργασίας 10.000.000 τόννων φυσικού πετρελαίου.

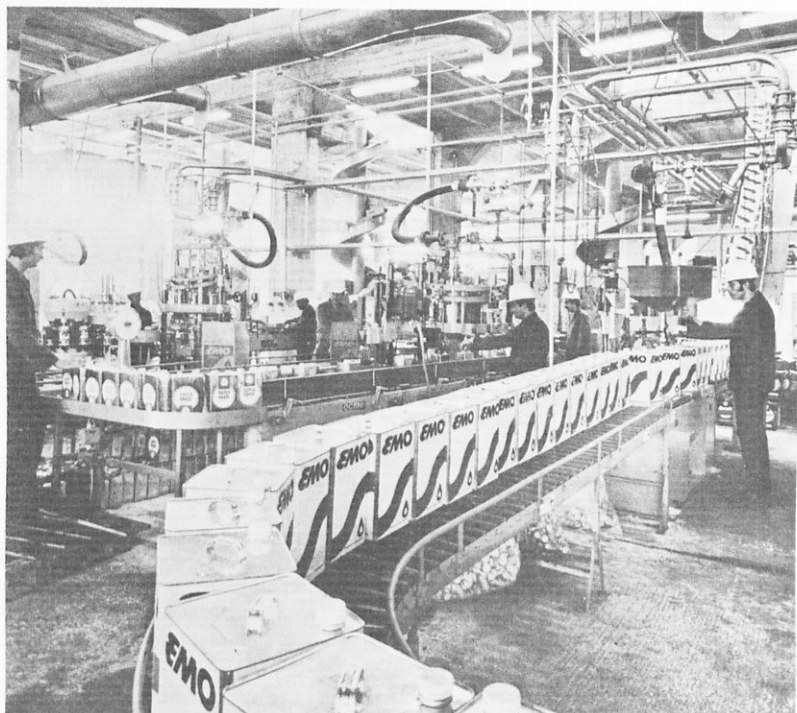
τό λόγο καμιά από τίς λιγότερο αναπτυγμένες πετρελαιοπαραγωγές χώρες του πίνακα 8.1.2, όπως ή Σαουδική Άραβία, τό Ίράκ, τό Ίράν, ή Βενεζουέλα κλπ., δέν έχει διυλιστήρια ανάλογης δυναμικότητας πρός τήν πετρελαιοπαραγωγή τους. Άντίθετα, όπως βλέπομε στον πίνακα 8.2.3, μεγάλες έγκαταστάσεις διυλιστηρίων υπάρχουν σέ χώρες μέ καθόλου ή άσήμαντη παραγωγή φυσικού πετρελαίου αλλά μέ ύψηλή βιομηχανική ανάπτυξη, όπως ή Ίαπωνία, ή Ίταλία, ή Δυτική Γερμανία καί ή Γαλλία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2.3

Οι χώρες μέ τίς μεγαλύτερες έγκαταστάσεις διύλιστηρίων πετρελαίου

Χώρα	Συνολική έτήσια δυναμικότητα
Η.Π.Α.	600.000.000 τόννοι
Σοβιετική Ένωση	300.000.000 τόννοι
Ίαπωνία	170.000.000 τόννοι
Ίταλία	150.000.000 τόννοι
Δυτική Γερμανία	130.000.000 τόννοι
Γαλλία	120.000.000 τόννοι
Μ. Βρετανία	110.000.000 τόννοι
Καναδάς	70.000.000 τόννοι

Στήν Έλλάδα λειτουργούν 4 διυλιστήρια πετρελαίου, από τά όποια τά 3 είναι στην περιοχή τής Έλευσίνας καί τό τέταρτο στή Θεσσαλονίκη. Ή συνολική έτήσια δυναμικότητα των τεσσάρων αυτών διυλιστηρίων φθάνει τά 20.000.000 τόννους (σχ. 8.2ιγ). Ή δυναμικότητα αυτή είναι περίπου διπλάσια από τήν έσωτερική κατανάλωση τής χώρας.



Σχ. 8.2ιγ.

Τό τμήμα της συσκευασίας λιπαντελαίων σέ ένα ελληνικό διυλιστήριο.

8.3 Οι πρώτες ύλες της πετροχημείας.

Τό μεγαλύτερο μέρος από τά προϊόντα πού έξάγονται από τό φυσικό πετρέλαιο χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Συγκεκριμένα, αν αφαιρέσουμε τίς απώλειες τής κατεργασίας, ή συνολική ποσότητα του καύσιμου υγραερίου, τής βενζίνης, τής κερωζίνης, του πετρελαίου νήζελ καί του καύσιμου μαζούτ, αντίστοιχεί περίπου στό 82% τής ποσότητας του φυσικού πετρελαίου πού κατεργάζονται τά διυλιστήρια. Ένα άλλο σημαντικό μέρος από τά προϊόντα του πετρελαίου, περίπου τό 12% χρησιμοποιείται όπως παράγεται στά διυλιστήρια, δηλαδή χωρίς άλλη ουσιαστική κατεργασία, σέ διάφορες εφαρμογές πού δέν προϋποθέτουν τήν καύση του. Στήν κατηγορία αυτή ανήκουν τά λιπαντέλαια, ή ασφαλτος, οι κηρύ, οι διαλύτες.

Τό υπόλοιπο 6% από τά προϊόντα του πετρελαίου χρησιμοποιείται από τήν πετροχημική βιομηχανία καί μετατρέπεται σέ **πετροχημικά προϊόντα**. Μέ τήν ονομασία αυτή χαρακτηρίζονται τά οργανικά χημικά προϊόντα, τά όποια ως αποκλειστική ή ως κύρια πρώτη ύλη γιά τήν παραγωγή τους έχουν χημικές ενώσεις πού προέρχονται από τήν κατεργασία του πετρελαίου ή ακόμη καί άλλων άνθρακούχων ό-

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3.1

Τά κυριότερα πετροχημικά προϊόντα και ή συμμετοχή του πετρελαίου στις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους

Προϊόντα	Παγκόσμια έτησια παραγωγή	Συμμετοχή του πετρελαίου
Πλαστικά	50.000.000 τόννοι	85%
Συνθετικά άπορρυπαντικά	15.000.000 τόννοι	90%
Συνθετικό καουτσούκ	10.000.000 τόννοι	90%
Συνθετικά νήματα	8.000.000 τόννοι	90%
Έκρηκτικά, χρώματα κλπ.	7.000.000 τόννοι	μέχρι 100%

ρυκτών (φυσικό αέριο, γαιάνθρακες). Στόν πίνακα 8.3.1 άναγράφονται οί κυριότερες κατηγορίες τών πετροχημικών προϊόντων. "Αν καί τό ποσοστό 6% φαίνεται μικρό σέ σχέση μέ τίς άλλες χρήσεις του πετρελαίου, τά πετροχημικά προϊόντα κυριαρχοϋν στήν άγορά άφοϋ άποτελοϋν τό 90% του συνόλου τών προϊόντων τής όργανικής χημικής βιομηχανίας καί συγχρόνως περισσότερο άπό τό μισό τής συνολικής παραγωγής χημικών προϊόντων στόν κόσμο.

Οί σημαντικότερες πρώτες ύλες γιά τήν παραγωγή τών πετροχημικών προϊόντων είναι τό αϊθυλένιο, τό προπυλένιο καί τό βενζόλιο. Μικρότερης σχετικά σημασίας είναι τό μεθάνιο, τό άκετυλένιο, τά άκόρεστα παράγωγα του βουτανίου (βουτυλένια, βουταδιένιο) καί όρισμένοι άρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως τό τολουόλιο (μεθυλοβενζόλιο) καί τά ξυλόλια (διμεθυλοβενζόλια).

8.3.1 Τό αϊθυλένιο.

Τό **αϊθυλένιο** είναι ή κυριότερη πρώτη ύλη τής πετροχημικής βιομηχανίας. Παρασκευάζεται μέ πυρόλυση τών διαφόρων έλαφρών καί μέσων κλασμάτων του πετρελαίου (άέρια, βενζίνη, νάφθα) σέ σωληνωτούς αντίδραστήρες σέ θερμοκρασία 450-800°C. Κατά τίς πυρολύσεις πραγματοποιοϋνται ταυτόχρονα διάφορες διασπάσεις τών κορεσμένων υδρογονανθράκων, πού περιέχονται στα παραπάνω κλάσματα του πετρελαίου. Π.χ. ή πυρόλυση του αϊθανίου, του προπανίου καί του βουτανίου, δίνει, έκτός άπό αϊθυλένιο, τούς άκόρεστους υδρογονάνθρακες προπυλένιο, βουτυλένιο καί βουταδιένιο, καθώς έπίσης μεθάνιο καί υδρογόνο, μέ αντιδράσεις όπως οί παρακάτω:



Στίς ύψηλές θερμοκρασίες τής πυρόλύσεως, τό αϊθυλένιο πού σχηματίσθηκε μπορεί νά άντιδράσει μέ τά άλλα προϊόντα, μέ άποτέλεσμα τή μείωση τής άποδό-

σεως της πυρολύσεως. Αυτό αποφεύγεται με την έμφύσηση στον αντιδραστήρα μεγάλης ποσότητας ύδρατμου, πού προκαλεί την άραιωση του μίγματος, και με την ταχεία διόδο των αντιδρώντων σωμάτων από τον αντιδραστήρα, ώστε να μη μείνουν στίς υψηλές θερμοκρασίες για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από 1 sec περίπου. Έπακολουθεί απότομη ψύξη στους 40°C και διαχωρισμός των διαφόρων προϊόντων της πυρολύσεως με διαδοχικές αποστάξεις υπό ψύξη και πίεση και με έκχυλίσεις.

8.3.2 Τό προπυλένιο, τά βουτυλένια, τό βουταδιένιο.

Τό **προπυλένιο**, καθώς και τά Ισομερή **βουτυλένια** και τό **βουταδιένιο**, παράγονται συγχρόνως με τό αϊθυλένιο κατά τίς παραπάνω πυρολύσεις. Με κατάλληλη ρύθμιση των συνθηκών της πυρολύσεως, και κυρίως της θερμοκρασίας, προκαλείται αύξηση της αποδόσεως στο ένα ή τό άλλο προϊόν, σέ βάρος των υπολοίπων. Συνήθως, ή αύξηση της θερμοκρασίας εϋνοεί την παραγωγή αϊθυλενίου. Στόν πίνακα

8.3.2 βλέπομε τή διαφορετική σύσταση των προϊόντων πυρολύσεως της νάφθας, ανάλογα με τή θερμοκρασία διεξαγωγής της. Συχνά επίσης ή κατεύθυνση της πυρολύσεως επηρεάζεται με τή χρησιμοποίηση καταλυτών. Π.χ. ή παρουσία αλουμίνας εϋνοεί την πυρόλυση του βουτανίου προς βουταδιένιο και όχι προς βουτυλένια ή ελαφρότερους υδρογονάνθρακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3.2

*Τά προϊόντα της πυρολύσεως της νάφθας
σε σχετικά χαμηλότερη και υψηλότερη θερμοκρασία*

Προϊόντα	Θερμοκρασία πυρολύσεως	
	700°C	850°C
Αϊθυλένιο	19%	32%
Προπυλένιο	15%	13%
Βουτυλένια και βουταδιένιο	11%	8%
Μεθάνιο, αϊθάνιο 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 σέ σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 8 ως 10 λεπτά) ο καταλύτης καλύπτεται με ένα στρώμα άνθρακα, πού σχηματίζεται από την πλήρη διάσπαση μιάς μικρής ποσότητας βουτανίου:



μέ αποτέλεσμα τή διακοπή της καταλυτικής δράσεως. Η δυσκολία αυτή αντιμετωπίζεται με την έγκατάσταση τριών παραλλήλων όμοιων αντιδραστήρων πού λειτουργούν έναλλακτικά. Δηλαδή, μόλις άρχισεί ή άδρανοποίηση του καταλύτη από την απόθεση του άνθρακα στον πρώτο αντιδραστήρα, τό βουτάνιο διαβιβάζεται και πυρολύεται στον δεύτερο, ενώ στον πρώτο διοχετεύεται θερμός άερας μέχρι

τὴν πλήρη καύση τοῦ ἀνθρακὰ καὶ τὴν ἀναγέννηση τοῦ καταλύτη. Στὸ διάστημα ὁμῶς αὐτὸ ἔχει ἀδρανοποιηθεῖ ὁ καταλύτης τοῦ δευτέρου ἀντιδραστήρα. Διακόπτεται λοιπὸν ἡ διαβίβαση τοῦ βουτανίου ἀπὸ τὸ δεύτερο ἀντιδραστήρα καὶ ἡ πυρόλυση γίνεται στὸν τρίτο ἀντιδραστήρα, ἐνῶ τώρα ὁ θερμὸς ἀέρας διοχετεύεται γιὰ τὴν ἀναγέννηση τοῦ καταλύτη στὸ δεύτερο ἀντιδραστήρα. Παράλληλα, στὸν πρῶτο ἀντιδραστήρα γίνεται ἐμφύσηση ὑδρατμοῦ ποῦ τὸν καθαρίζει ἀπὸ τὰ καυσαέρια τῆς καύσεως τοῦ ἀνθρακὰ μὲ τὸν ἀέρα. Ἔτσι, μόλις ἀρχίσει ἡ ἀδρανοποίηση τοῦ καταλύτη στὸν τρίτο ἀντιδραστήρα, ὁ πρῶτος ἔχει γίνει πάλι ἔτοιμος γιὰ νὰ δεχθεῖ τὸ βουτάνιο καὶ νὰ συνεχίσει τὴ διεργασία τῆς πυρολύσεως, ἐνῶ συγχρόνως θὰ καθαρίζεται ὁ δεύτερος ἀντιδραστήρας.

Ἡ κατανόηση τῆς διαδοχῆς τῶν παραπάνω φάσεων τῆς λειτουργίας τῶν ἀντιδραστήρων πυρολύσεως βουτανίου, ὥστε νὰ μὴ διακόπτεται ἡ παραγωγή βουταδιενίου, εἶναι εὐκόλη μὲ τὴ βοήθεια τοῦ σχήματος 8.3α. Ὑστερα ἀπὸ τίς 4 φάσεις ποῦ περιγράψαμε ἀκολουθεῖ ἡ πέμπτη φάση μὲ τὴ διεξαγωγή τῆς πυρολύσεως στὸ δεύτερο ἀντιδραστήρα. Στὴ συνέχεια, ἡ πυρόλυση διεξάγεται στὸν τρίτο ἀντιδραστήρα, ὅπως ἀκριβῶς καὶ στὴν τρίτη φάση κλπ.

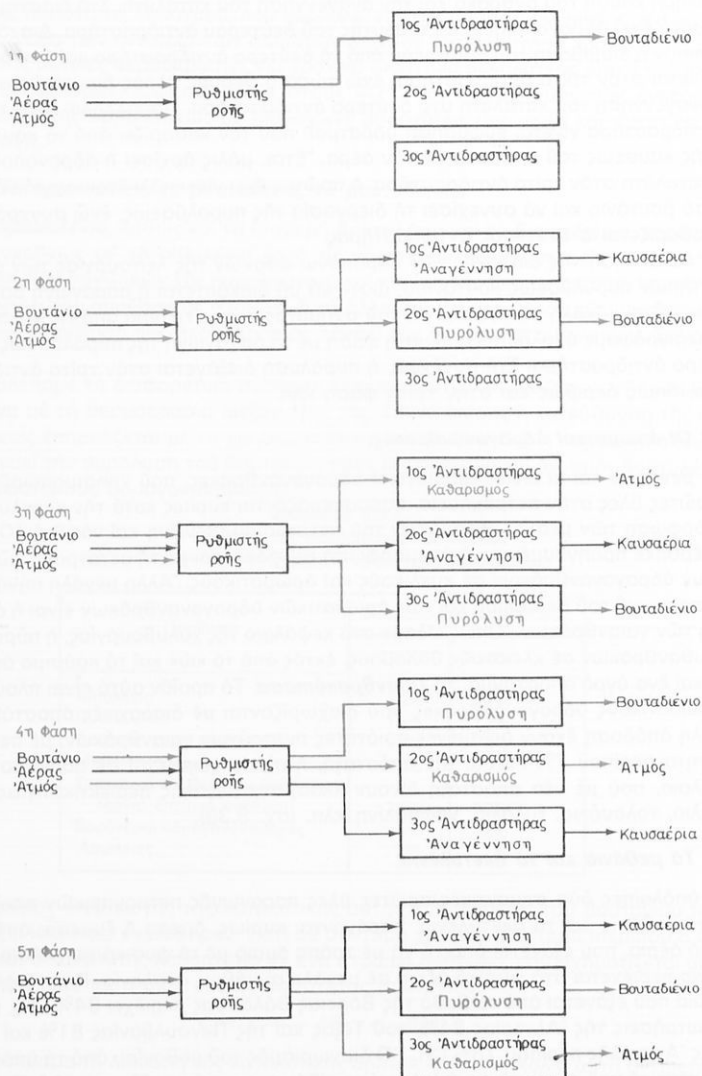
8.3.3 Οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες.

Τὸ **βενζόλιο** καὶ οἱ ἄλλοι ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες, ποῦ χρησιμοποιοῦνται ὡς πρῶτες ὕλες στὴν πετροχημεία, παρασκευάζονται κυρίως κατὰ τὴν καταλυτικὴ ἀναμόρφωση τῶν μέσων κλασμάτων τοῦ πετρελαίου (βενζίνη καὶ νάφθα). Ὅπως ἀναφέρθηκε προηγουμένως, ἡ ἀναμόρφωση συνοδεύεται μὲ τὴ μετατροπὴ τῶν ἀκυκλικῶν ὑδρογονανθράκων σέ κυκλικούς καὶ ἀρωματικούς. Ἄλλη μεγάλη πηγὴ γιὰ τὴν παραγωγή τοῦ βενζολίου καὶ τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων εἶναι ἡ ἀπόσταξη τῶν γαιανθράκων. Ὅπως εἶδαμε στὸ κεφάλαιο τῆς χαλυουργίας, ἡ πύρωση τῶν λιθανθράκων σέ κλειστοὺς θαλάμους, ἐκτός ἀπὸ τὸ κῶκ καὶ τὰ καύσιμα ἀέρια δίνει καὶ ἕνα ὑγρὸ ἀπόσταγμα, τὴ **λιθανθρακόπσσα**. Τὸ προϊόν αὐτὸ εἶναι πλούσιο σέ ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακες ποῦ διαχωρίζονται μὲ διαδοχικὲς ἀποστάξεις. Μεγάλῃ ἀπόδοση ἔχουν ὀρισμένες ποιότητες πισσούχων γαιανθράκων, μὲ περιεκτικότητά περίπου 7% πίσσα. Μὲ ἀπόσταξη, ἡ πίσσα χωρίζεται σέ ἀσφαλτο καὶ πισσέλαια, ποῦ μὲ νέα ἀπόσταξη δίνουν κλάσματα μεγάλης περιεκτικότητος σέ βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο, ναφθαλίνη κλπ. (σχ. 8.3β).

8.3.4 Τὸ μεθάνιο καὶ τὸ ἀκετυλένιο.

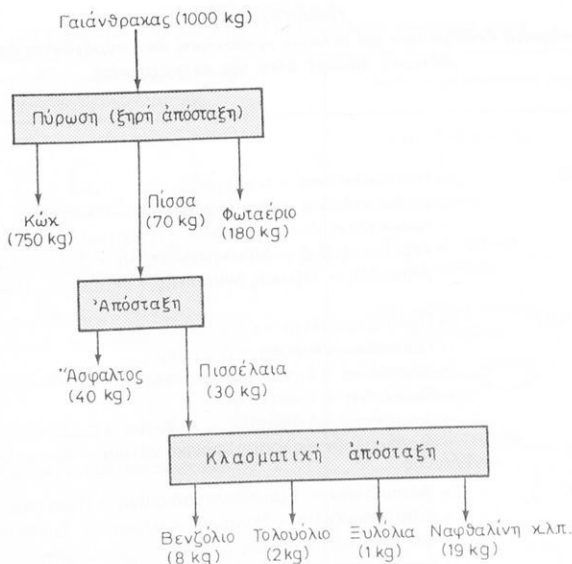
Οἱ ὑπόλοιπες δύο σημαντικὲς πρῶτες ὕλες παραγωγῆς πετροχημικῶν προϊόντων, τὸ μεθάνιο καὶ τὸ ἀκετυλένιο, παράγονται κυρίως, ἄμεσα ἢ ἔμμεσα, ἀπὸ τὸ φυσικὸ ἀέριο, ποῦ ἐξάγεται ἀπὸ τὴ γῆ μὲ τρόπο ὅμοιο μὲ τὸ φυσικὸ πετρέλαιο. Τὸ **μεθάνιο** περιέχεται στὸ φυσικὸ ἀέριο σέ μεγάλη συνήθως ἀναλογία. Π.χ. τὸ φυσικὸ ἀέριο ποῦ ἐξάγεται ἀπὸ τὸ βυθὸ τῆς Βόρειας Θάλασσας περιέχει 94% CH₄, ἀπὸ τίς γεωτρήσεις τῆς Ἀλγερίας 84%, τοῦ Τέξας καὶ τῆς Πενσυλβανίας 81% καὶ τῆς Μέσης Ἀνατολῆς περίπου 76% CH₄. Ὁ διαχωρισμὸς τοῦ μεθανίου ἀπὸ τὰ ὑπόλοιπα συστατικὰ τοῦ φυσικοῦ αἰθάνιο (κυρίως αἰθάνιο, προπάνιο, ἄζωτο καὶ διοξείδιο τοῦ ἀνθρακὰ) γίνεται εὐκόλα μὲ διάφορες φυσικὲς μεθόδους, ὅπως ἡ ψύξη, ἡ συμπίεση καὶ ἡ προσρόφηση.

Ἡ μεγαλύτερη ποσότητα τοῦ **ἀκετυλενίου** παράγεται μὲ πυρόλυση τοῦ μεθανίου:



Σχ. 8.3α.

Πρόγραμμα έναλλακτικής λειτουργίας των τριών αντιδραστήρων πυρόλυσης, σε μιά εγκατάσταση συνεχούς παραγωγής βουταδιενίου με καταλυτική πυρόλυση βουτανίου.



Σχ. 8.3β.

Διάγραμμα ροής υλικών κατά την παραγωγή βενζολίου και άλλων άρωματικών υδρογονανθράκων από πισσούχο γαϊάνθρακα.



σε θερμοκρασία 1400-1600°C. Η θέρμανση γίνεται με ηλεκτρικό τόξο ή με καύση ενός μέρους του μεθανίου:



καί τό προϊόν ψύχεται ταχύτατα στους 200°C, γιά νά μή διασπασθεί τό άκετυλένιο πού σχηματίσθηκε. Συγκεκριμένα, τά άέρια παραμένουν στην περιοχή τών ύψηλών θερμοκρασιών του σωληνωτού αντιδραστήρα γιά χρονικό διάστημα μικρότερο από 0,05 sec καί στή συνέχεια τό προϊόν καταιονίζεται με ψυχρό νερό ή πετρέλαιο. Τά προϊόντα περιέχουν περίπου 8-12% άκετυλένιο.

8.3.5 Τά πετροχημικά προϊόντα.

Από τίς πρώτες ύλες τής πετροχημείας, πού αναφέρθηκαν παραπάνω, παράγεται μιά πολύ μεγάλη ποικιλία ένδιαμέσων προϊόντων καί τελικών πετροχημικών προϊόντων. Ένα μέρος από τά προϊόντα αυτά αναγράφεται στο πίνακα 8.3.3. Στίς επόμενες παραγράφους θά εξετάσουμε τίς βιομηχανικές μεθόδους γιά τήν παραγωγή τών κυριότερων 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 → Αίθυλοβενζόλιο → Στυρόλιο → Πλαστικά, Συνθετικό καουτσούκ → Αίθυλενοξείδιο → Αίθυλενογλυκόλη → Έκρηκτικά, Πολυμερή → Αιθανόλη → Όξικός άνυδρίτης → Φάρμακα, Ήμισυνθετικές ίνες
2. ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ	→ Πολυπροπυλένιο → Πλαστικά → Προπυλενογλυκόλη → Πολυμερή → Ίσοπρένιο → Συνθετικό καουτσούκ → Γλυκερίνη → Έκρηκτικά → Ίσοπροπυλική αλκοόλη → Ακετόνη → Διαλύτες → Δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο → Απορρυπαντικά
3. ΒΕΝΖΟΛΙΟ	→ Άδιπικό όξύ → Έξαμεθυλενοδιαμίνη → Πλαστικά → Αίθυλοβενζόλιο → Στυρόλιο → Πλαστικά, Συνθετικό καουτσούκ → Φαινόλη → Συνθετικές ρητίνες → Βενζολοσουλφονικό όξύ → Φάρμακα → Άνιλίνη → Χρώματα → Δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο → Απορρυπαντικά
4. ΜΕΘΑΝΙΟ	→ Μεθανόλη → Πλαστικά → Φωσγένιο → Τολουολοδιισοκυανικός έστερας → Πολυμερή → Αιθάλη → Χρώματα, Έλαστικά → Υδρογόνο → Άμμωνία → Λιπάσματα, Έκρηκτικά → Άκφυλένιο
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 έλαστικά και τα συνθετικά νήματα έχουν τό κοινό χαρακτηριστικό ότι αποτελούνται από μεγάλα **πολυμερή** μόρια. Τα μόρια αυτά σχηματίζονται με τη χημική σύνδεση, δηλαδή τόν **πολυμερισμό**, πολλών μικροτέρων **μονομερών** μορίων. Έκτός όμως από τα παραπάνω τεχνητά σώματα, πολλές από τις στερεές 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

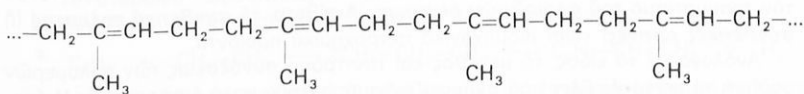
Τά κυριότερα είδη συνθετικών πετροχημικών ελαστικών υλών

Δομική ομάδα του πολυμερούς μορίου στο συνθετικό ελαστικό	Αντίστοιχα μονομερή μόρια
$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ πολυϊσοπρένιο	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ϊσοπρένιο
$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ πολυβουταδιένιο	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ βουταδιένιο
$\dots - \text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ νεοπρένιο	$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$ χλωροπρένιο
$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ συμπολυμερές στυρολίου-βουταδιενίου	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ στυρόλιο
	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ βουταδιένιο
$\begin{array}{c} \dots - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \dots \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \end{array}$ πολυουρεθάνη	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NCO} \end{array}$ 2,4-τολουολοδιισοκυανικός έστέρας
	$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ αίθυλενογλυκόλη

σμό μικρότερων μορίων. Τέτοια φυσικά πολυμερή υλικά είναι τό καουτσούκ, τό ξύλο, τό δέρμα, τό μαλλί κλπ.

8.4.1 Πολυμερή συμπικνώσεως καί πολυμερή προσθήκης.

“Ας πάρουμε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών πολυμερών γιά νά δοῦμε τούς κυριότερους τρόπους σχηματισμοῦ τῶν μορίων τους, πού ἐφαρμόζονται καί στή βιομηχανική παρασκευή τῶν συνθετικῶν πολυμερῶν. Τά μόρια τοῦ **φυσικοῦ καουτσούκ** ἔχουν τή μορφή μεγάλης ἀλυσίδας μέ περισσότερα ἀπό χίλια άτομα ἄνθρακα καί χημικό τύπο,



μέ περιοδική ἐπανάληψη τῆς ὁμάδας $\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \end{array}$$

Στή δομική αὐτή μονάδα τά άτομα ἔχουν τήν ἴδια τοποθέτηση ὅπως στό μό-

ριο του μεθυλοβουταδιενίου-1,3, πού έχει τό χημικό τύπο $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

|
 CH_3

Έπομένως τό μονομερές του καουτσούκ είναι τό μεθυλο-βουταδιένιο-1,3, πού είναι γνωστότερο μέ τήν έμπειρική όνομασία Ισοπρένιο. Μπορούμε λοιπόν νά πούμε ότι τό φυσικό καουτσούκ σχηματίζεται από τό Ισοπρένιο μέ αντιδράσεις προσθήκης στους διπλούς δεσμούς, πού έχουν ως αποτέλεσμα τή μετάθεση καί μείωση του πλήθους των διπλών δεσμών. Γενικότερα, τά πολυμερή πού σχηματίζονται από άκόρεστους ύδρογονάθρακες ή παράγωγά τους, μέ αντιδράσεις στους διπλούς δεσμούς, όνομάζονται **πολυμερή προσθήκης**.

Μιά άλλη κατηγορία πολυμερών είναι τά **πολυμερή συμπυκνώσεως**, πού σχηματίζονται από τή χημική σύνδεση όμοιων ή διαφορετικών μορίων, μέ ταυτόχρονη άφαίρεση μορίων νερού ή άλλων μικρών μορίων ή μέ άνακατάταξη των ατόμων στά μόρια. Παράδειγμα φυσικών πολυμερών συμπυκνώσεως είναι ή **κυτταρίνη** καί τά άλλα **σάκχαρα** (ή **υδατάνθρακες**). Η κυτταρίνη, συγκεκριμένα, πού είναι τό κύριο συστατικό του ξύλου καί όλων των φυτικών Ιστών, έχει έμπειρικό τύπο $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, ή, άκριβέστερα, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ μέ τρία έλεύθερα ύδροξύλια ανά ομάδα καί άντιστοιχεί στον πολυμερισμό ν μορίων γλυκόζης μέ άφαίρεση ν μορίων νερού. Η κατανόηση του μηχανισμού του πολυμερισμού συμπυκνώσεως είναι πιό εύκολη στην απλούστερη περίπτωση τής μαλτόζης, πού είναι τό διμερές τής συμπυκνώσεως τής γλυκόζης. Τό μόριο τής γλυκόζης έχει πέντε έλεύθερα ύδροξύλια. Ένα ύδροξύλιο από ένα μόριο γλυκόζης συνδυάζεται μέ ένα ύδροξύλιο από ένα άλλο μόριο γλυκόζης καί μέ τήν άπόσπαση ενός μορίου νερού σχηματίζεται ή μαλτόζη



στην όποία τά δύο μόρια γλυκόζης ένώνονται μέσω ενός ατόμου όξυγόνου. Γιά τό σχηματισμό τής κυτταρίνης άπαιτείται ή πολυσυμπύκνωση, μέ άνάλογο τρόπο, χιλίων περίπου μορίων γλυκόζης σέ μορφή άλυσίδας



πού άποδίδεται από τόν τύπο $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$.

8.4.2 Φυσικά πολυμερή, συνθετικά πολυμερή, τεχνητές ύλες.

Τά φυσικά πολυμερή σχηματίζονται φυσιολογικά στους φυτικούς καί ζωικούς όργανισμούς ή παράγονται από αυτούς τεχνητά μέ ανθρώπινη έπέμβαση. Π.χ. ό χυμός του καουτσουκόδενδρου καί τό ρετσίνι (ρητίνη) του πεύκου συλλέγονται μέ τόν τραυματισμό του φλοιού των δέντρων. Αντίθετα, τά **συνθετικά πολυμερή** (ή **συνθετικές ρητίνες**) είναι βιομηχανικά πετροχημικά προϊόντα.

Ανάλογα μέ τό είδος, τό μέγεθος καί τόν τρόπο συνδέσεως των πολυμερών μορίων, οι **τεχνητές ύλες** πού σχηματίζονται άποκτούν πολύ διαφορετικές Ιδιότητες. Μπορούν π.χ. νά είναι σκληρές, όπως τό γυαλί, μαλακές όπως τό δέρμα ή άνθεκτικές όπως τά μέταλλα κλπ. Έτσι οι ύλες αυτές αντικαθιστούν συχνά μέ έπιτυχία πολλές φυσικές οργανικές πρώτες ύλες ή άνόργανα βιομηχανικά προϊόντα όπως τό καουτσούκ, τό ξύλο, τό βαμβάκι, τό μαλλί, τό μετάξι, τό δέρμα, τό γυαλί, τό γύψο, τά μέταλλα κλπ. Σέ πολλές περιπτώσεις τά τεχνητά σώματα, πού κατασκευά-

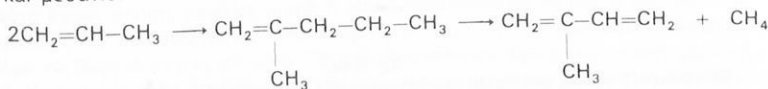
ζονται από πετροχημικές πρώτες ύλες, αποτελούν τέλειες απομιμήσεις των αντίστοιχων φυσικών προϊόντων, ενώ άλλοτε μπορούν να έχουν ανώτερες ιδιότητες ή και έντελως διαφορετικές.

Από τεχνική άποψη, τα συνθετικά πολυμερή μειονεκτούν συνήθως σε δύο ιδιότητες. 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 εύκολία της διαμορφώσεως σε διάφορα σχήματα και το φθινό συνήθως κόστος παραγωγής.

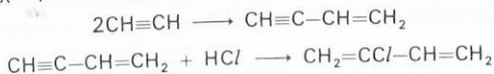
Δύο σημαντικές ιδιότητες που βρίσκει συχνά στις τεχνητές ύλες και που οφείλονται στο μεγάλο μέγεθος των πολυμερών μορίων, είναι η **ελαστικότητα** και η **πλαστικότητα**. Η διαφορά των δύο ιδιοτήτων είναι στη συμπεριφορά των σωμάτων ύστερα από την εφαρμογή μιας δυνάμεως που παραμόρφωσε το σχήμα και τον όγκο τους. Όταν απομακρυνθεί η δύναμη, τα **ελαστικά** σώματα επανέρχονται στον αρχικό τους σχήμα και όγκο, ενώ στα **πλαστικά** σώματα η παραμόρφωση είναι μόνιμη και τα σώματα διατηρούν τη νέα τους μορφή.

8.4.3 Τα τεχνητά ελαστικά υλικά.

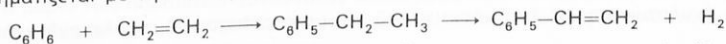
Το κυριότερο τεχνητό ελαστικό υλικό είναι το **συνθετικό καουτσούκ**, που έχει αντικαταστήσει το φυσικό καουτσούκ σε ποσοστό 70% περίπου της συνολικής κατανάλωσης. Στον πίνακα 8.4.1 αναγράφονται τα πολυμερή μόρια των κυριότερων ειδών τεχνητού ελαστικού πετροχημικής προελεύσεως. Τα πολυμερή αυτά προέρχονται 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 άκετυλένιο, που μετατρέπεται με διμερισμό σε μονοβινυλοακετυλένιο. Αντιδρώντας στη συνέχεια το μονοβινυλοακετυλένιο με υδροχλωρίο δίνει χλωροπρένιο:



Το styrόλιο παρασκευάζεται με αφυδρογόνωση του αίθυλοβενζολίου που σχηματίζεται με την αντίδραση βενζολίου και αίθυλενίου:



Η αφυδρογόνωση του αίθυλοβενζολίου είναι μία έντονα ενδόθερμη αντίδραση που συνοδεύεται με αύξηση του όγκου λόγω του σχηματισμού αερίων προϊόντων. Γιαυτό η διεξαγωγή της ευννοείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις.

Ο 2,4-τολουολοδιισοκυανικός έστέρας παρασκευάζεται με αντίδραση του φωσγενίου (COCl_2) και της 2,4-τολουολοδιαμίνης. Από τα δύο αυτά ενδιάμεσα

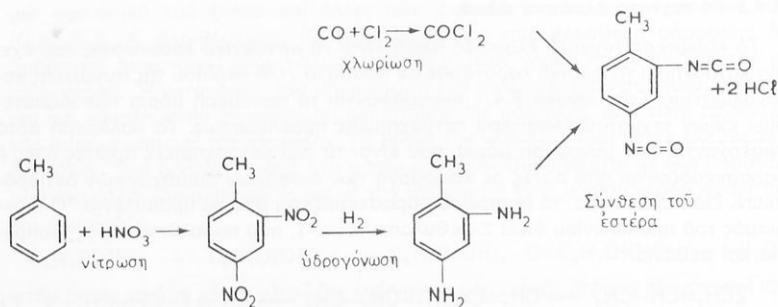
προϊόντα, τό πρώτο, δηλαδή τό φωσγένιο, παράγεται συνήθως από τό μεθάνιο ή άλλους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου μέ καταλυτική μερική καύση,



ή μέ αντίδραση μέ ύδρατμό,



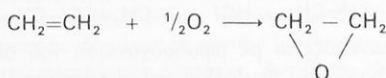
πού δίνουν ύδραέριο, από τό όποιο αποχωρίζεται τό μονοξείδιο του άνθρακα και χλωριώνεται. 'Η 2,4-τολουολοδιαμίνη παρασκευάζεται από τό τολουόλιο, πού, όπως είδαμε, παράγεται μαζί μέ άλλους άρωματικούς υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, ξυλόλια κλπ.) κατά τήν καταλυτική αναμόρφωση των κλασμάτων του πετρελαίου ή τήν απόσταξη τής πίσσας των γαιανθράκων. 'Η νίτρωση του τολουολίου μέ μίγμα πυκνού νιτρικού και θειικού όξέος δίνει 2,4-δινιτροτολουόλιο, πού μετατρέπεται στην αντίστοιχη διαμίνη μέ καταλυτική ύδρογόνωση. Στο σχήμα 8.4α φαίνεται τό σύνολο των χημικών μεταβολών στις διαδοχικές διεργασίες γιά τήν παραγωγή του 2,4-τολουολοδιισοκυανικού έστέρα.



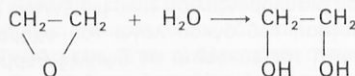
Σχ. 8.4α.

Οι διαδοχικές χημικές μεταβολές των πετροχημικών πρώτων ύλων γιά τήν σύνθεση του 2,4-τολουολοδιισο-κυανικού έστέρα, ενδιάμεσου προϊόντος γιά τήν παραγωγή τής πολυουρεθάνης.

'Η αίθυλενογλυκόλη, τέλος, παρασκευάζεται από τό αίθυλενιο. 'Η καταλυτική όξείδωση του αίθυλενίου δίνει αίθυλενοξείδιο,

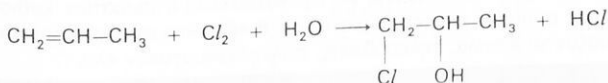


πού ένυδατώνεται μέ ένα μόριο νερού και μετατρέπεται σε αίθυλενογλυκόλη:

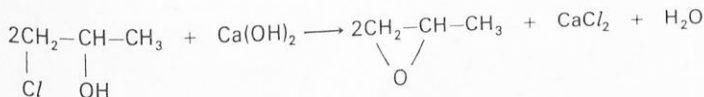


Συχνότερα, γιά τήν παραγωγή τής πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται άνώτερες

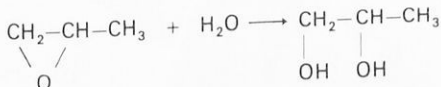
δισθενείς αλκοόλες, όπως ή προπυλενογλυκόλη. Πρώτη ύλη για την παρασκευή της προπυλενογλυκόλης είναι τό προπυλένιο, μέ ένδιάμεσα προϊόντα τήν προπυλενοχλωρυδρίνη καί τό προπυλενοξείδιο. Τό προπυλένιο αντίδρα εύκολα μέ χλώριο καί νερό σέ θερμοκρασία 50°C καί δίνει προπυλενοχλωρυδρίνη,



πού θερμαίνεται μέ ύδροξείδιο τοῦ ασβεστίου καί μετατρέπεται σέ προπυλενοξείδιο,



καί μέ ένυδάτωση μέ ένα μόριο νερού, όπως καί στήν περίπτωση τής αϊθυλενογλυκόλης, δίνει τήν προπυλενογλυκόλη:

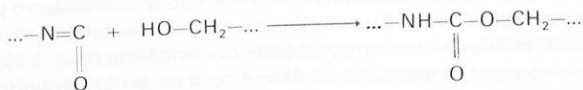


8.4.4 Τό συνθετικό καουτσούκ.

Τά διάφορα είδη τοῦ συνθετικοῦ καουτσούκ ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπό τά τέσσερα πρώτα ἀπό τά πολυμερή μόρια τοῦ πίνακα 8.4.1. Ὅπως βλέπομε, τά πολυμερή αὐτά ἔχουν πλήρη, μεγάλη, μικρή ἢ καμιά ὁμοιότητα μέ τό μόριο τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ. Τό πολυϊσοπρένιο εἶναι πλήρης ἀπομίμηση τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ καί ἔχει τίς ίδιες ιδιότητες μέ αὐτό. Τό πολυβουταδιένιο ἔχει ἀπλούστερη μοριακή δομή. Χρησιμοποιεῖται συνήθως γιά τήν παρασκευή μιγμάτων μέ φυσικό ἢ συνθετικό καουτσούκ γιατί αὐξάνει τήν ἀντοχή τους στή θερμότητα. Μεγαλύτερη ἀντοχή στή θερμότητα καί στήν ὀξείδωση ἔχει τό νεοπρένιο (πολυχλωροπρένιο) πού εἶναι ἀφλεκτο ὕλικό. Τό συμπολυμερές στυρολίου-βουταδιενίου, γνωστότερο μέ τά ἀρχικά SBR (Styrene Butadiene Rubber), εἶναι τό φηνότερο ἀπό τά συνθετικά καουτσούκ καί ἀποτελεῖ τή συνηθισμένη πρώτη ὕλη γιά τήν κατασκευή τῶν ἐλαστικῶν τροχῶν τῶν αὐτοκινήτων.

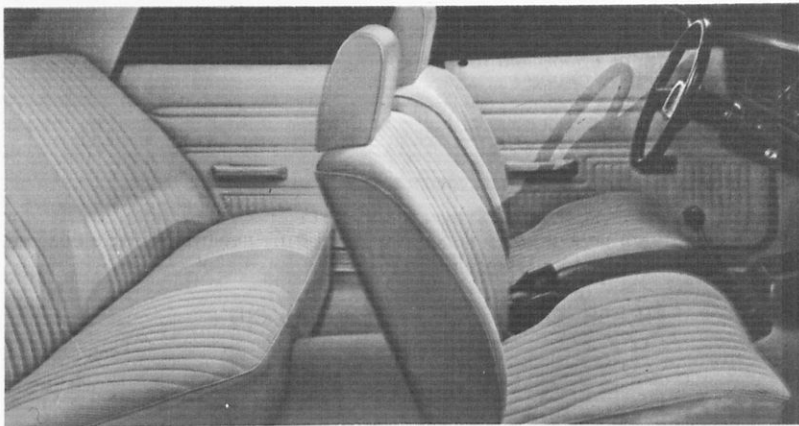
8.4.5 Ἡ πολυουρεθάνη.

Τά μόρια τῶν παραπάνω συνθετικῶν καουτσούκ εἶναι πολυμερή ἢ συμπολυμερή προσθήκης. Ἡ πολυουρεθάνη, ἀντίθετα, εἶναι συμπολυμερές συμπυκνώσεως μέ ἀνακατάταξη ἀτόμων ὕδρογόνου:



καί ὁ σκελετός τῆς ἀλυσίδας τοῦ πολυμεροῦς μορίου ἀποτελεῖται ὄχι μόνο ἀπό ἄ-

τομα άνθρακα, όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, αλλά και από άτομα αζώτου και οξυγόνου. 'Η όνομασία του πολυμερούς οφείλεται στην επανάληψη της ομάδας της ούρεθάνης ($-\text{NHCOO}-$). '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 παπουτσιών κλπ.



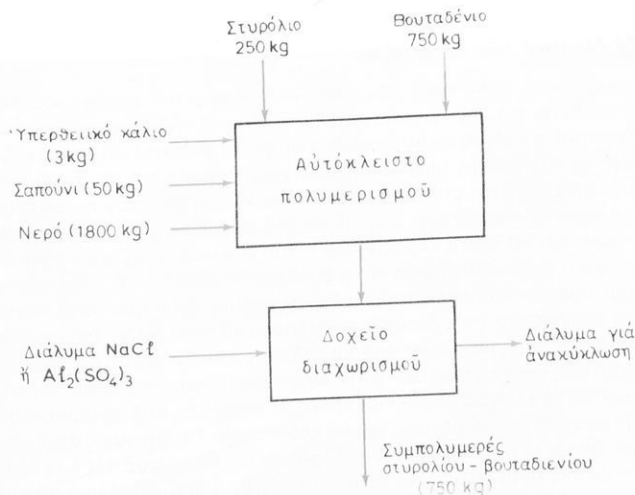
Σχ. 8.4β.

Τό μαλακό υπόστρωμα των καθισμάτων στα αυτόκίνητα κατασκευάζεται συνήθως από πολυουρεθάνη που περιέχει πολλούς πόρους, σαν να είναι στερεός άφρος.

8.4.6 'Η διεξαγωγή του πολυμερισμού.

"Υστερα από την παρασκευή των μονομερών μορίων, τό επόμενο στάδιο για την παραγωγή του συνθετικού καουτσούκ είναι ο πολυμερισμός των μονομερών. Συνήθως ο πολυμερισμός διεξάγεται με τά μονομερή είτε σε κατάσταση διαλύματος σε ύδρογονάνθρακες 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 ύδρόψυκτο αυτόκλειστο από άνοξειδωτο 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 τά συμπολυμερή μόρια αποκτήσουν τό επιθυμητό μοριακό βάρος, διακόπεται ή συνέχιση του πολυμερισμού και σταθεροποιείται τό μέγεθός τους με τη προσθήκη ουσιών που καταστρέφουν τόν καταλύτη, όπως ή ύδροκινόνη. Στη συνέχεια τό μίγμα μεταφέρεται σε άλλο δοχείο και γίνεται ανάμιξη με διάλυμα χλωριούχου νατρίου ή θειικού άργιλίου για ή θρόμβωση και παραλαβή του



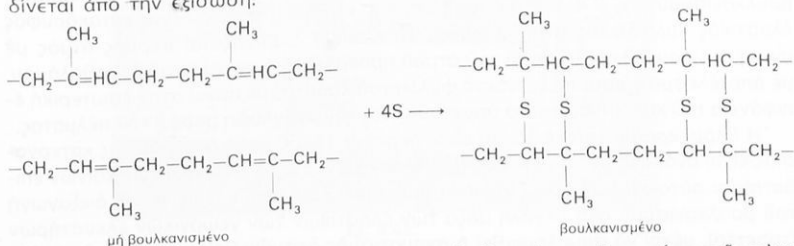
Σχ. 8.4γ.

Διάγραμμα ροής υλικών για την παραγωγή συμπολυμερούς στυρολίου-βουταδιενίου.

συμπολυμερούς σέ στερεή μορφή, ενώ οι ποσότητες των μονομερών που δέν άν-τέδρασαν, διαχωρίζονται μέ συμπίεση καί απόσταξη για νά ανακυκλωθοῦν στό αὐτόκλειστο τοῦ συμπολυμερισμοῦ.

Γιά τήν ἀπόκτηση συνεκτικότητας καί ἐλαστικότητας, πρέπει νά δημιουργηθοῦν στό συνθετικό καουτσούκ, ὅπως ἄλλωστε καί στό φυσικό καουτσούκ, δεσμοί δια-συνδέσεως μεταξύ τῶν πολυμερῶν μορίων, ὥστε νά μή διαρρέει ἡ μάζα τοῦ ὑλι-κοῦ. Αὐτό ἐξασφαλίζεται μέ τήν παρεμβολή ἀτόμων θείου, πού τό καθένα τους ἐ-νώνεται μέ δύο γειτονικά πολυμερή μόρια, ἀντιδρώντας μέ τοὺς διπλοὺς δεσμοὺς-τους, καί τά συγκρατεῖ μεταξύ τους. Ἡ ἀντίστοιχη κατεργασία ὀνομάζεται **βουλκα-νισμός ἢ θείωση** τοῦ καουτσούκ καί διεξάγεται σέ θερμοκρασία 140-160°C μέ προσθήκη θείου σέ ἀναλογία 3-5%.

Στὴν περίπτωση τοῦ βουλκανισμοῦ π.χ. τοῦ πολυῖσοπρενίου, ἡ διασύνδεση τῶν πολυμερῶν μορίων καί ἡ ἐνσωμάτωση ἀτόμων θείου στό βουλκανισμένο προϊόν, δίνεται ἀπὸ τήν ἐξίσωση:



“Ὅπως ἀσφαλῶς θά παρατηρήσατε, ἡ γραφή τῶν πολυμερῶν μορίων τοῦ πολυ-ισοπρενίου στὴν παραπάνω ἐξίσωση εἶναι κάπως τροποποιημένη, σέ σχέση μέ ἐ-κείνη πού γνωρίσαμε στὶς προηγούμενες παραγράφους. Αὐτό ἐγίνε βέβαια γιὰ τὴ διευκόλυνση τῆς παρουσιάσεως τῶν δεσμῶν διασυνδέσεως.

8.4.7 Τά ελαστικά τῶν αὐτοκινήτων.

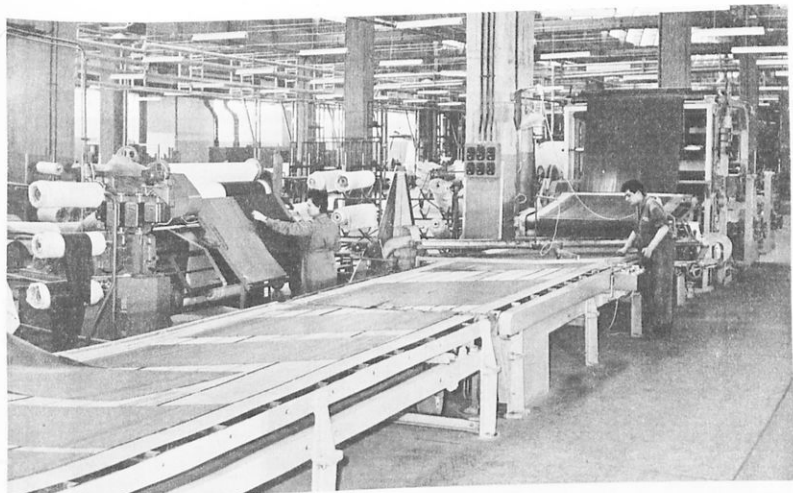
Οἱ μεγαλύτερες ποσότητες τῶν διαφόρων εἰδῶν τοῦ συνθετικοῦ καουτσούκ χρησιμοποιοῦνται γιὰ τὴν κατασκευὴ ἐλαστικῶν γιὰ τοὺς τροχοὺς τῶν αὐτοκινήτων (ἐπίσωτρα), σὲ μίγμα μὲ ἴση σχεδόν ποσότητα φυσικοῦ καουτσούκ. Σὲ μεγάλα ζυμωτήρια μὲ κυλίνδρους (μπένμπουρυ) γίνεται ἀνάμιξη τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ, τοῦ συμπολυμεροῦς στυρολίου-βουταδιενίου καὶ μικροτέρων ποσοτήτων ἄλλων εἰδῶν συνθετικοῦ καουτσούκ, μαζί μὲ θεῖο ἢ θειοῦχες ὀργανικές ἐνώσεις γιὰ τὸ βουλκανισμό, ἐπὶ 10 λεπτά περίπου. Στὸ μίγμα γίνεται ἐπίσης προσθήκη διαφόρων ἐπιταχυντῶν τοῦ βουλκανισμοῦ, ἀντιοξειδωτικῶν οὐσιῶν γιὰ τὴν προστασία τοῦ καουτσούκ ἀπὸ τὴν ἐπίδραση τοῦ ὀξυγόνου, καθὼς καὶ σημαντικῆς ποσότητος αἰθάλης γιὰ τὴν ἐνίσχυση τῆς ἀντοχῆς τοῦ ἐλαστικοῦ στὴν τριβή. Στὴ συνέχεια, τὸ ὁμοιογενοποιημένο μίγμα περνᾷ ἀπὸ κυλίνδρους πού τὸ μετατρέπουν σὲ φύλλα.

Τὰ ἐλαστικά, γιὰ νὰ ἀντέχουν στὴν ἐσωτερικὴ πίεση τοῦ ἀέρα καὶ στὴν τριβὴ τοῦ τροχοῦ μὲ τὸ ἔδαφος, εἶναι ἐνισχυμένα μὲ στρώσεις ἀπὸ χαλύβδινα σύρματα ἢ ἀπὸ ὑφάσματα μὲ ἴνες ἐμποτισμένες μὲ καουτσούκ. Οἱ στρώσεις αὐτές ὀνομάζονται «λινά», ἂν καὶ οἱ ἴνες τους δὲν ἀποτελοῦνται ποτέ ἀπὸ φυσικὴς ἴνες λιναριοῦ ἀλλὰ ἀπὸ τεχνητὲς ἀνθεκτικὲς ἴνες νάυλον ἢ ρεγίον ἢ ἀπὸ μεταλλικὰ σύρματα. Εἰδικότερα, τὰ χαλύβδινα σύρματα εἶναι ἐπιχαλκωμένα στὴν ἐπιφάνεια γιὰ τὴν καλύτερη πρόσφυση τοῦ καουτσούκ καὶ γιὰ νὰ μὴ σκουριάσει ὁ χάλυβας μὲ τὴν ἐπίδραση τῆς ὑγρασίας καὶ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρα.

Τὰ σύρματα ἢ τὸ ὑφασμα, σὲ μορφή ταινίας μεγάλου μήκους, διαβρέχονται μὲ τῆγμα θερμοῦ καουτσούκ, ἐμποτίζονται (γομᾶρονται) καὶ στὴ συνέχεια κόβονται ἀπὸ τὴν ταινία τὰ λινὰ σὲ καθορισμένες διαστάσεις (σχ. 8.4δ). Τὰ ἐλαστικά κατασκευάζονται συνήθως μὲ 2 ὡς 4 στρώσεις λινῶν. Ἀνάλογα μὲ τὸν τρόπο τοποθετήσεως τῶν διαδοχικῶν στρώσεων, τὰ ἐλαστικά ὀνομάζονται «διασταυρούμενα» ἢ «ἀκτινωτά» (ράντια).

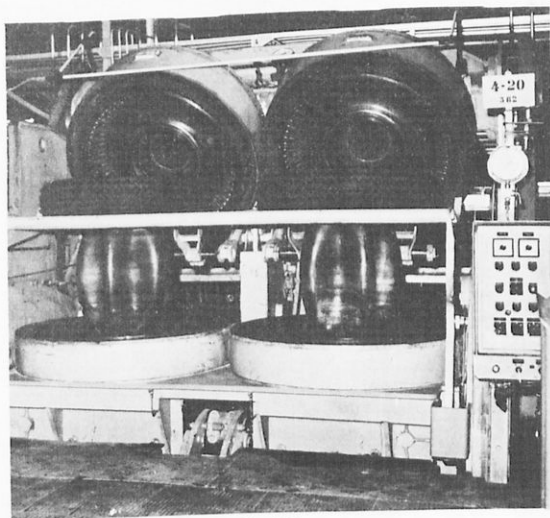
Εἰδικευμένοι ἐργάτες συναρμολογοῦν τίς στρώσεις τῶν λινῶν σὲ κυλινδρικό σχῆμα βαρελιοῦ καὶ προσθέτουν στὴν ἐπιφάνειά του τὰ φύλλα τοῦ ὁμοιογενοποιημένου μίγματος τοῦ καουτσούκ, πού θὰ σχηματίσουν τελικὰ, στὴν ἐπόμενη φάση, τὸ ἀνάγλυφο πέλμα (τακούνι) τοῦ ἐλαστικοῦ. Στὴν τελικὴ αὐτὴ φάση τῆς κατασκευῆς τοῦ ἐλαστικοῦ γίνεται ταυτόχρονα ἡ διαμόρφωση καὶ ὁ βουλκανισμὸς του. Τὸ κυλινδρικό κατασκευάσμα ἀπὸ τὰ συναρμολογημένα λινὰ καὶ τὰ φύλλα τοῦ καουτσούκ τοποθετεῖται σὲ θερμαινόμενα καλούπια, πού ὀνομάζονται κλίβανοι βουλκανισμοῦ (σχ. 8.4ε). Στὸ ἐσωτερικὸ τοῦ κλίβανου ὑπάρχει ἓνας κατακόρυφος ἐλαστικὸς κυλινδρικός ἀτμοθάλαμος, στὸν ὁποῖο διαβιβάζεται θερμὸς ἀτμὸς μὲ πίεση περίπου 10 at. Ἡ πίεση τοῦ ἀτμοῦ προκαλεῖ τὴν διαστολὴ τοῦ ἀτμοθαλάμου, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ συμπιέζονται τὰ φύλλα τοῦ καουτσούκ πᾶν στὴν ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια τοῦ καλουπιῦ καὶ νὰ ἀποκοτῶν ἔτσι τὴν ἀνάγλυφη μορφή τοῦ πέλματος.

Ἡ θερμοκρασία τοῦ κλίβανου εἶναι περίπου 150°C καὶ ἡ διάρκεια τῆς καταγραφῆς εἶναι ἀνάλογη μὲ τὸ μέγεθος τῶν ἐλαστικῶν. Γιὰ τὰ ἐλαστικά τῶν κοινῶν ἐπιβατηγῶν αὐτοκινήτων ἀρκεῖ χρονικὸ διάστημα 20 λεπτῶν, ἐνῶ π.χ. ἡ διεξαγωγὴ τοῦ βουλκανισμοῦ στὴ μεγάλη μάζα τῶν ἐλαστικῶν τῶν γεωργικῶν ἑλκυστήρων (τρακτέρ), μέχρι νὰ συμπληρωθεῖ ὁ σχηματισμὸς δεσμῶν θείου μετὰ τῶν πολυμερῶν μορίων, ἀπαιτεῖ παραμονὴ στὸν κλίβανο ἐπὶ 1-2 ὥρες περίπου (σχ. 8.4στ). Ὑστερα ἀπὸ τὴν συμπλήρωση τοῦ βουλκανισμοῦ, διακόπτεται ἡ διαβίβαση τοῦ ἀτμοῦ στὸν κλίβανο, χωρίζεται τὸ καλούπι σὲ δύο τμήματα καὶ ἀποσύρεται τὸ ἔτοιμο ἐλαστικό, πού ὑποβάλλεται σὲ ποιοτικὸ ἔλεγχο καὶ στέλνεται στὴν ἀγορά.



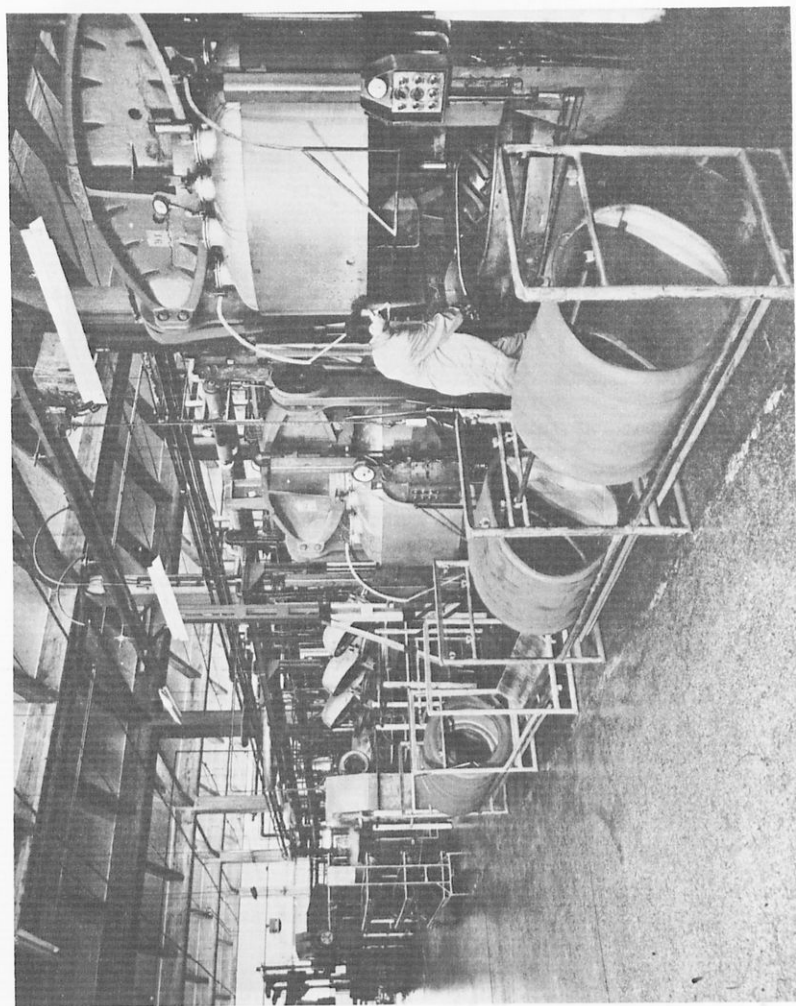
Σχ. 8.4δ.

Τό τμήμα κοπής των «λινών» σέ ελληνικό εργοστάσιο παραγωγής ελαστικών αυτοκινήτων.
 Η γομωμένη ταινία πού διακρίνεται στό βάθος έχει μήκος 250 m περίπου καί πλάτος 145 cm.



Σχ. 8.4ε.

Δύο άνοιχτοί κλίβανοι βουλκανισμού γιά τήν παραγωγή ελαστικών αυτοκινήτων.
 Διακρίνονται τά πάνω μέρη τών καλουπιών, τά δύο έτοιμα βουλκανισμένα ελαστικά καί, χαμηλότερα,
 οι έσωτετικο κυλινδρικοί άτμοθάλαμοι πού προκαλούν τή συμπίεση τοῦ καουτσούκ στήν έπιφάνεια
 τών καλουπιών.



Σχ. 8.4στ.

Βουλκανισμός μεγάλων ελαστικών, διαμέτρου 180 cm, για τροχούς γεωργικών ελκυστήρων σε εργοστάσιο κοντά στην Πάτρα. Έμπρός βλέπουμε τα συναρμολογημένα λινά με τα φύλλα του καουτσούκ, σε σχήμα βαρελιού, πριν από το βουλκανισμό.

8.4.8 Θερμοπλαστικά και Θερμοστατικά.

Εκτός από τις τεχνητές ελαστικές ύλες, που εξετάσθηκαν παραπάνω, ή άλλη μεγάλη κατηγορία των τεχνητών υλών από πολυμερή μόρια πετροχημικής προελεύσεως είναι τα **πλαστικά**.

Η χαρακτηριστική ιδιότητα των πλαστικών πολυμερών είναι ή δυνατότητα διαμορφώσεώς τους στο σχήμα διαφόρων άνθεκτικών άντικειμένων, με τήν εφαρμογή θερμάνσεως και συμπίεσεως. Ανάλογα με τή θερμική τους συμπεριφορά και τή διατήρηση ή τήν απώλεια τής πλαστικότητά τους, τα πολυμερή πλαστικά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: στα θερμοπλαστικά και στα θερμοστατικά (ή θερμοσκληραινόμενα) υλικά.

Οι **θερμοπλαστικές** ύλες, που σχηματίζονται συνήθως με πολυμερισμό προσθήκης, μαλακώνουν, γίνονται εύπλαστες και τήκονται κάθε φορά που θερμαίνονται και ύστερα, με τή ψύξη, σκληραίνουν. Δηλαδή, ή θερμική κατεργασία δέν καταστρέφει τόν πλαστικό τους χαρακτήρα. Αντίθετα, οι **θερμοστατικές** (ή θερμοσκληραινόμενες) ύλες, που σχηματίζονται, συνήθως, με πολυμερισμό συμπυκνώσεως, χάνουν οριστικά τήν πλαστικότητά τους και άποκτούν μόνιμη μορφή με τήν ψύξη ύστερα από θέρμανση σε όρισμένη θερμοκρασία. Δέν είναι δηλαδή δυνατή μιά νέα μορφοποίησή τους με επανάληψη τής θερμάνσεως.

Η απώλεια τής πλαστικότητας των θερμοστατικών υλών όφείλεται στη δημιουργία, με τή θέρμανση, χημικών δεσμών που διασυνδέουν τά πολυμερή μόρια, όπως στην περίπτωση του βουλκανισμού του καουτσούκ. Λόγω των δεσμών αυτών, ένα άντικείμενο από θερμοστατικό πλαστικό (μιά τσατσάρα, ένα κομμάτι υφάσματος κλπ) μπορεί να θεωρηθεί ότι όλόκληρο αποτελείται από ένα μόνο ένιαίο μόριο. Όστε ή θέρμανση των θερμοστατικών πολυμερών είναι μιά χημική διεργασία, ενώ στα θερμοπλαστικά, που δέν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί με τή θέρμανση, ή διεργασία είναι φυσική.

Στόν πίνακα 8.4.2 αναγράφονται έξι από τά κυριότερα πετροχημικά πλαστικά υλικά. Τά τέσσερα πρώτα είναι θερμοπλαστικά και τά δύο τελευταία θερμοστατικά, στα όποια οι δεσμοί διασυνδέσεως γίνονται με άντιδράσεις στους διπλούς δεσμούς των πολυμερών μορίων.

8.4.9 Οι πρώτες ύλες των πλαστικών.

Όπως και στην περίπτωση των τεχνητών ελαστικών υλών, ή παραγωγή των άντικειμένων από πλαστικές ύλες ακολουθεί τρία κύρια διαδοχικά στάδια. Τήν παρασκευή των μονομερών υλικών, τόν πολυμερισμό τους και τή μορφοποίηση των πολυμερών. Συχνά, τά δύο πρώτα ή τά δύο τελευταία στάδια συγχωνεύονται σε μία κοινή διεργασία.

Από τά μονομερή του πίνακα 8.4.2, τό αίθυλένιο και τό προπυλένιο είναι τά ίδια, όπως γνωρίζομε, πετροχημικές πρώτες ύλες. Η παρασκευή του βινυλοχλωριδίου με διάφορες μεθόδους από αίθυλένιο, άκετυλένιο, χλώριο, ύδροχλώριο και όξυγόνο έχει περιγραφεί στην παράγραφο 1.5.2. Επίσης αναφέρθηκε παραπάνω ή παρασκευή του στυρολίου από βενζόλιο και αίθυλένιο και τής αίθυλενογλυκόλης από αίθυλένιο.

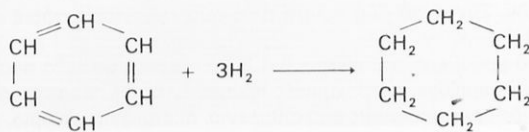
Η έξαμεθυλενοδιαμίνη και τό άδιπικό όξύ είναι προϊόντα του κυκλοεξανίου που

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.2

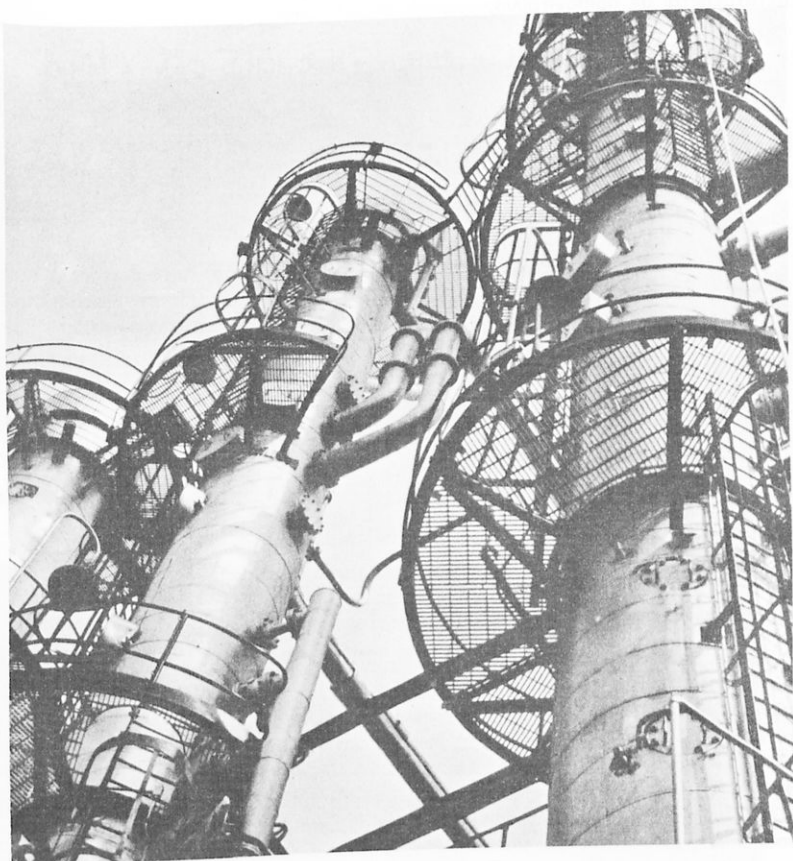
Παραδείγματα από τα κυριότερα πετροχημικά πλαστικά

Δομική ομάδα του πολυμερούς μορίου	Αντίστοιχα μονομερή μόρια
$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ πολυαιθυλένιο	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ αιθυλένιο
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$ πολυπροπυλένιο	$\text{CH}_2=\text{CH---CH}_3$ προπυλένιο
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ $\quad\quad\quad\text{Cl}$ πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ βινυλοχλωρίδιο
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ $\quad\quad\quad\text{C}_6\text{H}_5$ πολυστυρόλιο ή πολυστυρένιο	$\text{CH}_2=\text{CH---}$  στυρόλιο ή στυρένιο
$\text{---NH---(CH}_2)_6\text{---NH---C(=O)---(CH}_2)_4\text{---C(=O)---}$ πολυαμίδιο (νάυλον 66)	$\text{NH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$ έξαμεθυλενοδιαμίνη
	$\text{HO---C(=O)---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C(=O)---OH}$ άδιπικό όξύ
$\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ πολυεστέρας	HO---C(=O)---  ---C(=O)---OH τερεφθαλικό όξύ
	$\text{CH}_2\text{OH---CH}_2\text{OH}$ αιθυλενογλυκόλη

παρασκευάζεται με υδρογόνωση του βενζολίου με καταλύτη νικέλιο:

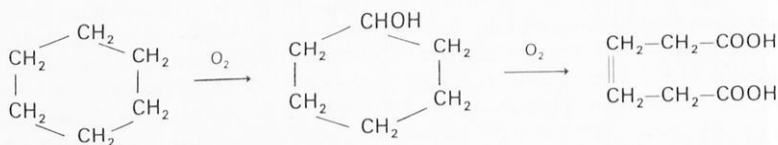


ή αποχωρίζεται με κλασματική απόσταση από το μίγμα των υδρογονανθράκων της βενζίνης (σχ. 8.4ζ). Αρχικά γίνεται καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε δύο στάδια, με ένδιάμεσο προϊόν την κυκλοεξανόλη, και παρασκευάζεται το άδιπικό όξύ,



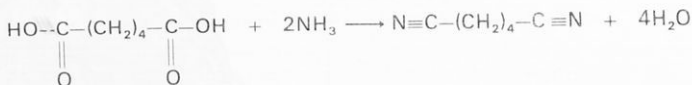
Σχ. 8.4ζ.

΄Αποστακτικές στήλες για τόν πλήρη διαχωρισμό τών υδρογονανθράκων από τά διάφορα κλάσματα τού φυσικού πετρελαίου.



πού είναι συγχρόνως ή μία από τίς δύο πρώτες ύλες για τήν παραγωγή τού νάυλον καί ένδιάμεσο προϊόν για τήν παρασκευή τής άλλης πρώτης ύλης, δηλαδή τής έξα-μεθυλενοδιαμίνης. Για τήν παρασκευή της, τό άδιπικό όξύ άντιδρά μέ άμμωνία καί

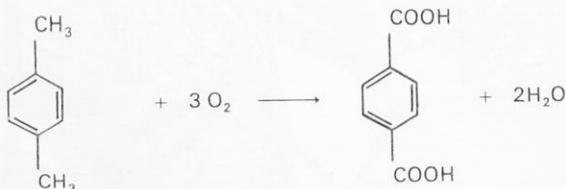
μετατρέπεται σέ άδιπονιτρίλιο,



πού ύδρογονώνεται καταλυτικά σέ πολύ ύψηλή πίεση (700 at) καί δίνει έξαμεθυλενοδιαμίνη:



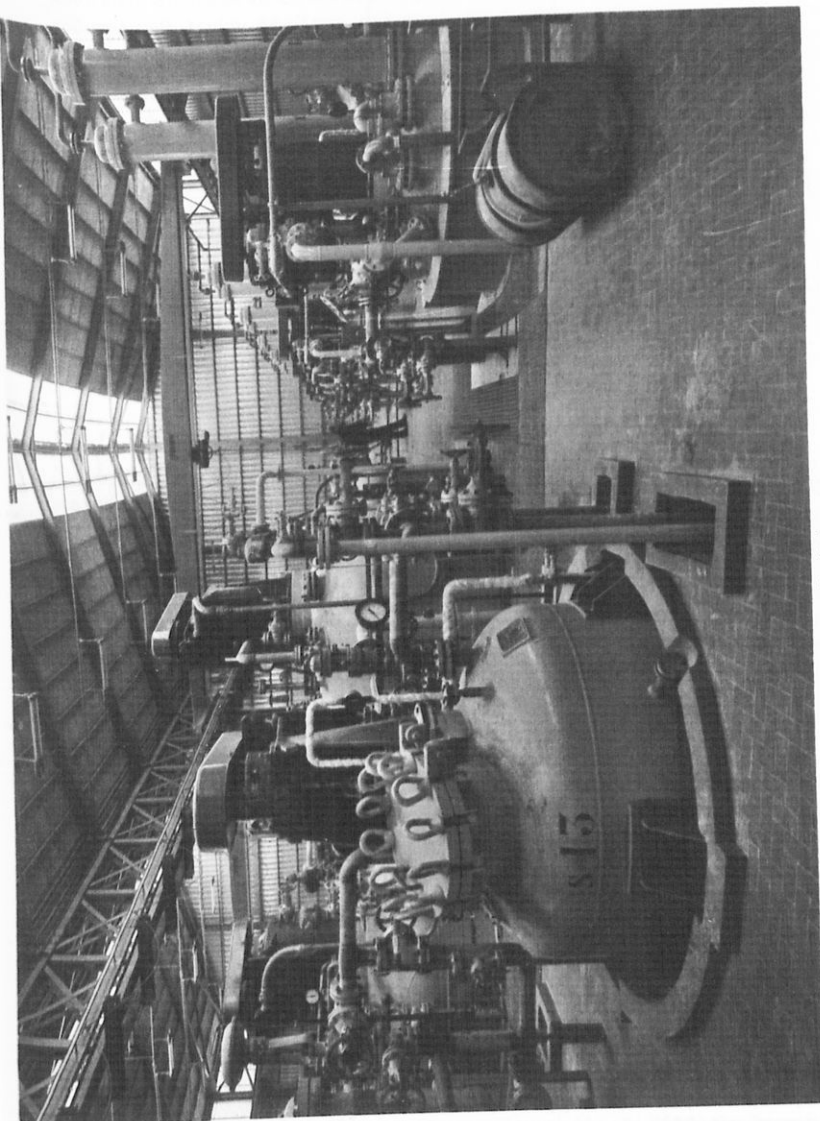
Πρώτη ύλη γιά τήν παρασκευή του τερεφθαλικού όξέος είναι τό π-ξυλόλιο, πού σχηματίζεται, όπως είδαμε, μαζί μέ τό βενζόλιο καί τό τολουόλιο στήν καταλυτική αναμόρφωση των κλασμάτων του πετρελαίου ή αποχωρίζεται από τήν πίσσα των γαιανθράκων. Ή μετατροπή του π-ξυλλόλιου σέ τερεφθαλικό όξύ γίνεται μέ καταλυτική όξείδωση σέ θερμοκρασία 200°C καί πίεση 20at:



8.4.10 Πολυαιθυλένιο ύψηλής καί χαμηλής πυκνότητας.

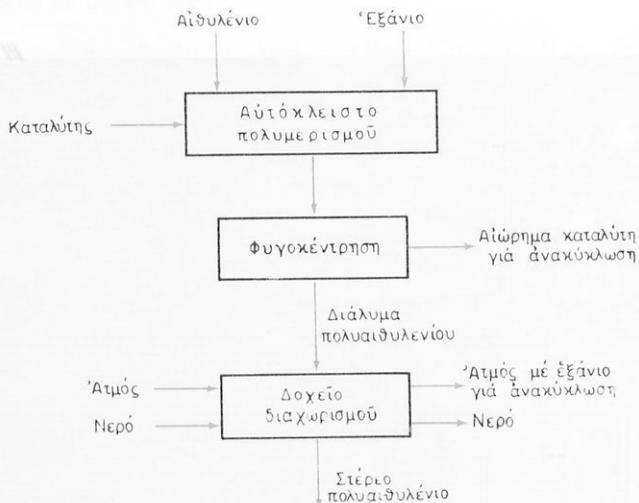
Τό δεύτερο στάδιο γιά τήν παραγωγή των πλαστικών, δηλαδή ό πολυμερισμός των μονομερών μορίων, διεξάγεται μέ όμοιες μεθόδους όπως καί στήν περίπτωση των τεχνητών έλαστικών ύλων, σέ διάλυμα ή σέ γαλάκτωμα, μέ τή βοήθεια καταλυτών. Τό πολυαιθυλένιο, ειδικότερα, παράγεται σέ σωληνωτούς αντίδραστήρες σέ θερμοκρασία 300°C περίπου καί πίεση 1000-3000 at. Τό προϊόν έχει χαμηλή σχετικά πυκνότητα (0,92 g/cm³) καί μέσο μοριακό βάρος πού κυμαίνεται από 50.000 μέχρι 300.000, ανάλογα μέ τή θερμοκρασία καί τήν πίεση διεξαγωγής του πολυμερισμού. Γιά τήν πραγματοποίηση της διεργασίας άπαιτείται ή παρουσία μιάς μικρής ποσότητας όξυγόνου, περίπου 0,01%.

Μιά άλλη ποιότητα πολυαιθυλενίου μέ κάπως ύψηλότερη σχετικά πυκνότητα (0,96-0,98 g/cm³), μεγαλύτερη άνθεκτικότητα, άνώτερη θερμοκρασία μαλακύνσεως καί μέσο μοριακό βάρος πού φθάνει μέχρι 3.000.000, παράγεται σέ χαμηλότερη θερμοκρασία, περίπου 150°C, καί πολύ χαμηλότερη πίεση (6-30 at), μέ χρησιμοποίηση διαφόρων καταλυτών, όπως τό τριχλωριοϋχο τιτάνιο, όργανικές ενώσεις του άργιλίου κλπ. Ό πολυμερισμός διεξάγεται σέ αυτόκλειστο καί ό καταλύτης βρίσκεται σέ αιώρημα σέ έναν ύγρό ύδρογονάνθρακα, συνήθως έξάνιο (σχ. 8.4η). Όσο μεγαλύτερη είναι ή θερμοκρασία καί ή πίεση της διεργασίας, τόσο μεγαλύτερο μέσο μοριακό βάρος άποκτά τό σχηματιζόμενο πολυμερές. Ύστερα από τή συμπλήρωση του πολυμερισμού, αποχωρίζεται ό διασπαρμένος-καταλύτης μέ φυγοκέντρηση καί τό διάλυμα του πολυαιθυλενίου στο έξάνιο μεταφέρεται σέ άλλο δοχείο, όπου μέ προσθήκη νερού καί άτμου καταβυθίζεται τό πολυαιθυλένιο, ενώ τό έξάνιο άποστάζει μαζί μέ τόν άτμό (σχ. 8.4θ). Ή διαφορά στίς ιδιότητες μεταξύ του πολυαιθυλενίου ύψηλής καί χαμηλής πυκνότητας όφείλεται στο μέγεθος καί τή



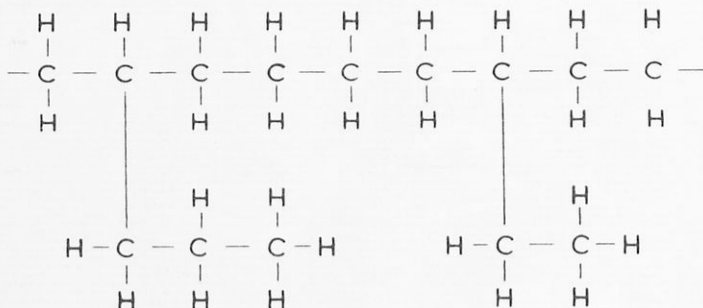
Σχ. 8.4η.

Τό πάνω μέρος ενός αυτόκλειστου για τη διεξαγωγή πολυμερισμού, με άσυνεχή λειτουργία. Διακρίνεται τό κάλυμμα της κλειστής ανθρωποθυρίδας που άνοίγει για την επιβέβωση καί τόν περιοδικό καθαρισμό τού έσωτερικού τού αυτόκλειστου.



Σχ. 8.4θ.

Διάγραμμα παραγωγής πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας.



Σχ. 8.4ι.

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 ή αλυσίδα είναι ευθύγραμμη, ενώ το πολυμερές μόριο του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας περιέχει πολλές πλευρικές αλυσίδες (σχ. 8.4ι).

Τό πολυαιθυλένιο έχει τη μεγαλύτερη κατανάλωση από οποιοδήποτε πλαστικό. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή του φθάνει τα 13.000.000 τόνους περίπου, που αντιστοιχεί στο 25% της συνολικής παραγωγής πλαστικών. Χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή εύκαμπτων σωλήνων, οικιακών σκευών και λεπτών δια-

φανών φύλλων γιά συσκευασίες. Ἀκόμα καί οἱ ὀνομαζόμενες σακκοῦλες «νάυλον» εἶναι συνήθως κατασκευασμένες ἀπό πολυαιθυλένιο. Ἡ μεγάλη κατανάλωση τοῦ πολυαιθυλενίου ὀφείλεται στό συνδυασμό τῶν χρησίων ἰδιοτήτων καί τοῦ χαμηλοῦ κόστους παραγωγῆς (πίνακας 8.4.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.3

Τό κόστος παραγωγῆς τῶν κυριότερων πετροχημικῶν πλαστικῶν πολυμερῶν

Πλαστική ὕλη	Κόστος παραγωγῆς
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	50 δρχ/kg
Πολυστυρόλιο	55 δρχ/kg
Πολυαιθυλένιο	60 δρχ/kg
Πολυπροπυλένιο	80 δρχ/kg
Πολυεστέρες	120 δρχ/kg
Πολυαμίδια (νάυλον)	240 δρχ/kg

8.4.11 Πολυπροπυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυστυρόλιο.

Μέ ὁμοία μέθοδο μέ τό πολυαιθυλένιο ὑψηλῆς πυκνότητος παράγεται καί τό πολυπροπυλένιο μέ πολυμερισμό τοῦ προπυλενίου, ἐνῶ τό πολυβινυλοχλωρίδιο, ὅπως εἶδαμε στήν παράγραφο 1.2.8, ὡς παράδειγμα βιομηχανικῆς ἀντιδράσεως πολυμερισμοῦ, παράγεται ἀπό τό βινυλοχλωρίδιο σέ μίγμα μέ νερό σέ κατάσταση γαλακτώματος.

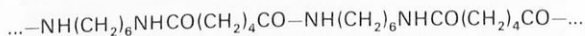
Τό πολυστυρόλιο εἶναι εὐδιάλυτο στό μονομερές στυρόλιο καί ἐπομένως δέν χρειάζεται προσθήκη ἄλλου διαλύτη ἢ ἀνάμιξη μέ νερό γιά τή διεξαγωγή τοῦ πολυμερισμοῦ, ἀλλά ἀρκεῖ ἡ θέρμανση τοῦ μονομεροῦς στυρολίου στούς 90°C καί ἡ βαθμιαία αὐξησὴ της μέχρι τούς 180°C περίπου. Στήν περίπτωση αὐτή, ὁ πολυμερισμός γίνεται στή μάζα τοῦ μονομεροῦς.

8.4.12 Πολυαμίδια καί πολυεστέρες.

Τά πολυαμίδια (νάυλον) παράγονται μέ πολυσυμπύκνωση διαμίνης καί διοξέος. Μέ ἀνάμιξη ἐξαμεθυλενοδιαμίνης, π.χ. μέ ἀδipικό ὀξύ καί θέρμανση στούς 280°C ἐπὶ 2-3 ὥρες, σχηματίζεται ἀρχικά τό διμερές μέ ἀφαίρεση ἑνός μορίου νεροῦ:



καί στή συνέχεια οἱ ἐλεύθερες ἀμινικές καί καρβοξυλικές ὁμάδες, στά ἄκρα τοῦ διμεροῦς, ἀντιδρῶν μέ ἄλλα μόρια διοξέος καί διαμίνης, ἀντίστοιχα, καί σχηματίζονται τά πολυμερή μόρια,

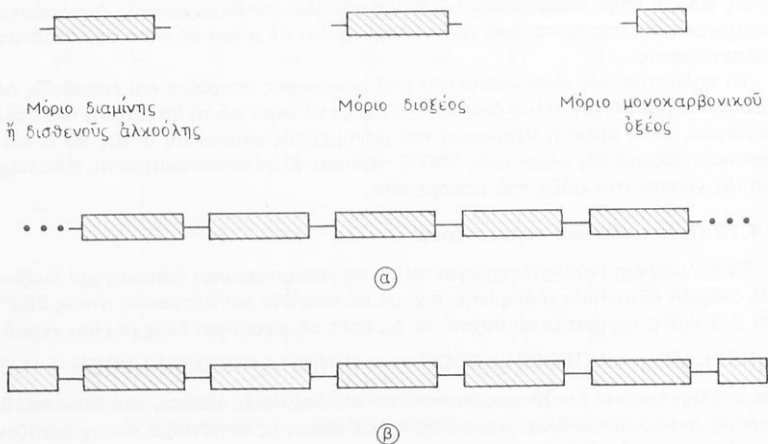


πού περιέχουν ἀπὸ 100 ὡς 150 μόρια διαμίνης καί διοξέος. Ὄταν τά πολυμερή μόρια ἀποκτήσουν τό ἐπιθυμητό μέγεθος, ἡ συνέχιση τοῦ πολυμερισμοῦ διακόπτεται μέ τήν προσθήκη μιᾶς μικρῆς ποσότητος ὀξικοῦ ὀξέος πού ἀντιδρᾷ μέ τίς ἐλεύθερες ἀμινοομάδες. Τό ὀξικό ὀξύ εἶναι μονοκαρβονικό ὀξύ καί ἔτσι ἡ ἀντίδρασή του μέ τίς ἀμινοομάδες δέν συνοδεύεται μέ τήν προσθήκη ἐλευθέρων καρβοξυλομά-

δων στο πολυμερές, όπως θα συνέβαινε αν αντιδρούσε το δικαρβονικό άδιπικό όξύ (σχ. 8.4ια).

Τό πολυαμίδιο πού παρασκευάζεται με την επίδραση εξαμεθυλενοδιαμίνης και άδιπικού όξέος ονομάζεται ειδικότερα νάυλον 66. Ή ένδειξη 66 δηλώνει ότι τό κάθε ένα από τά δύο μονομερή μόρια από τά όποια προέρχεται τό πολυμερές μόριο, δηλαδή ή εξαμεθυλενοδιαμίνη και τό άδιπικό όξύ, περιέχει 6 άτομα άνθρακα. Έτσι ένα πολυαμίδιο πού παρασκευάζεται από την πολυσυμπύκνωση της εξαμεθυλενοδιαμίνης και του σεβακικού όξέος, $\text{HOCO}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, χαρακτηρίζεται ως νάυλον 610. Οί έμπορικές πάντως όνομασίες των πολυμερών, και γενικότερα των χημικών προϊόντων, δέν έχουν συνήθως μία λογική σύνδεση με τη χημική σύσταση του προϊόντος, όπως συμβαίνει στο παραπάνω παράδειγμα, αλλά είναι αυθαίρετες λέξεις ή αριθμοί. Ένα άλλο παράδειγμα λογικής όνομασίας χημικών προϊόντων, πού συναντήσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι ο χαρακτηρισμός των μικτών λιπασμάτων με αριθμούς αντίστοιχους με την περιεκτικότητα σε άζωτο, φωσφόρο και κάλιο.

Έντελως ανάλογα με τά πολυαμίδια πολυμερίζονται και οι πολυεστέρες (τό τελευταίο παράδειγμα πολυμερούς πλαστικού του πίνακα 8.4.2), με πολυσυμπύκνωση δικαρβονικών όξέων, όπως τό τερεφθαλικό όξύ, και διολών, όπως ή αΐθυλενογλυκόλη. Ή θερμοκρασία του πολυμερισμού είναι 150-200°C και ή διακοπή του, όταν τό πολυμερές άποκτήσει τό επιθυμητό μέγεθος, γίνεται με προσθήκη όξικού όξέος, με τό μηχανισμό του σχήματος 8.4ια.



Σχ. 8.4ια.

α) Σχηματισμός πολυμερούς συμπύκνωσης. β) Διακοπή του πολυμερισμού με αντίδραση μονοκαρβονικού όξέος.

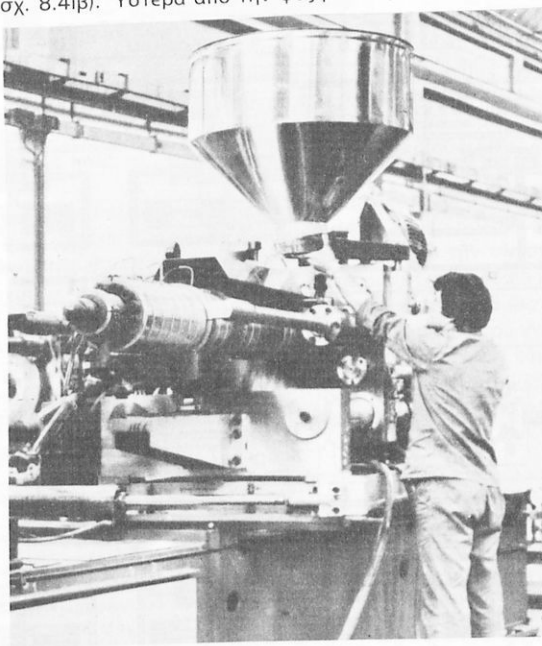
8.4.13 Μορφοποίηση με έγχυση.

Με τη συμπλήρωση της διεργασίας του πολυμερισμού μεταβάλλεται ή φυσική

κατάσταση των υλικών καθώς τὰ αέρια ἢ ὑγρά μονομερή καταλήγουν σέ στερεά πολυμερή. Στὴ συνέχεια τὰ πολυμερή μετατρέπονται σέ σκόνη, κόκκους ἢ φυλλίδια, ὥστε νὰ εἶναι ἔτοιμα γιὰ τὴ διεξαγωγή τοῦ τελικοῦ σταδίου τῆς παραγωγῆς των πλαστικῶν, τὴ **μορφοποίηση**.

Προϋπόθεση γιὰ τὴ δυνατότητα μορφοποιήσεως των πλαστικῶν ὑλῶν εἶναι ἡ θέρμανσή τους σέ ἀρκετὰ ὑψηλὴ θερμοκρασία, ὥστε νὰ μαλακώσουν καὶ νὰ μποροῦν ἐπομένως νὰ διαμορφωθοῦν στὸ ἐπιθυμητὸ σχῆμα. Ἡ ἀπόκτηση τῆς ἀπαιτούμενης πλαστικότητας ὑποβοηθεῖται μὲ τὴν προσθήκη μικρῆς ποσότητας καταλήλων ὀργανικῶν οὐσιῶν μικροῦ σχετικὰ μοριακοῦ βάρους, κυρίως ἐστέρων, πού ὀνομάζονται **πλαστικοποιητές**.

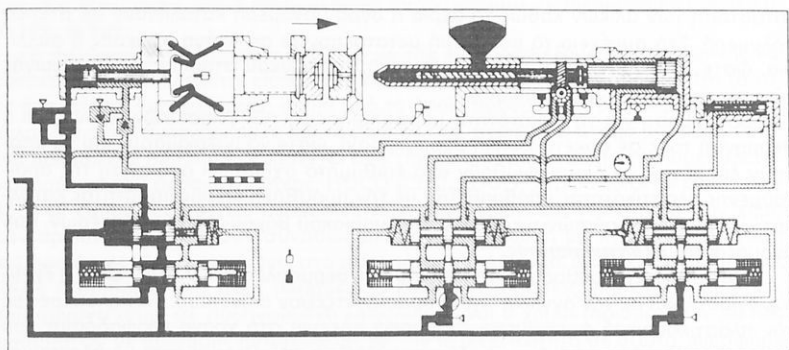
Ἡ συνηθέστερη μέθοδος μορφοποιήσεως θερμοπλαστικῶν ὑλῶν εἶναι ἡ **ἐγχυση**, γνωστὴ καὶ μὲ τὴν ἀγγλική της ὀνομασία *injection* (injection). Τό πολυμερές μὲ τὸν πλαστικοποιητὴ φορτώνεται σέ μορφή κόκκων στὴ χοάνη τροφοδοσίας τοῦ μηχανήματος, πέφτει σέ ἓναν ὀριζόντιο κύλινδρο πού θερμαίνεται μὲ ἡλεκτρικὲς ἀντιστάσεις ἢ μὲ ἀτμό, ἀποκτᾷ ρευστότητα καὶ προωθούμενο ἀπὸ ἓνα περιστρεφόμενο κοχλία, ἢ ἓνα παλινδρομικὸ ἔμβολο, ἀναγκάζεται νὰ περάσει ἀπὸ ἓνα ἀκροφύσιο καὶ νὰ ἐγχυθεῖ στὸ ἐσωτερικὸ ἑνὸς καλουπιοῦ μέχρι νὰ γεμίσει τὴν κοιλότητά του (σχ. 8.4ιβ). Ὑστερα ἀπὸ τὴν ψύξη καὶ τὴ στερεοποίηση τοῦ πολυμε-



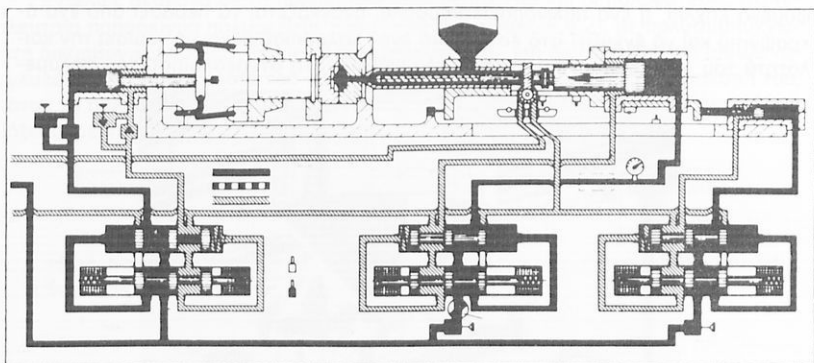
Σχ. 8.4ιβ.

Συναρμολόγηση μηχανήματος ἐγχύσεως πλαστικῶν.

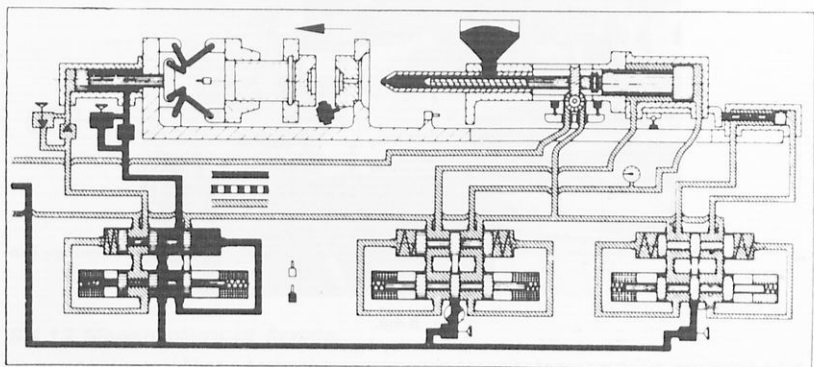
Δεξιὰ διακρίνεται ἡ χοάνη τροφοδοσίας τοῦ πολυμεροῦς καὶ ἀριστερὰ ὁ ὀριζόντιος κύλινδρος μὲ τὸ ἀκροφύσιο, πού περιβάλλεται ἀπὸ θερμαντικὲς ἀντιστάσεις.



(α)



(β)



(γ)

ροϋς, τό καλούπι χωρίζεται σέ δύο τμήματα καί απομακρύνεται τό μορφοποιημένο πλαστικό αντικείμενο, ὥστε νά ἐπαναληφθεῖ ἡ διαδικασία γιά τήν κατασκευή νέου τεμαχίου στό καλούπι (σχ. 8.4iv).

8.4.14 Μορφοποίηση μέ συνεχή συμπίεση.

Ἡ κατασκευή ἐπιμήκων ἢ πλατιῶν ἀντικειμένων ἀπό πλαστική ὕλη, ὅπως σωλήνες, ράβδοι, προφίλ, φύλλα, γίνεται μέ τή μέθοδο τῆς *συνεχοῦς συμπίεσεως* ἢ ἐξτρούζιον (extrusion). Τό ἀντίστοιχο μηχανήμα (ἐξτρούντερ) εἶναι μιά πρέσσα μέ θερμαινόμενο κύλινδρο καί περιστρεφόμενο κοχλία, ἀνάλογη μέ τή μηχανή ἐγχύσεως. Τό θερμό πολυμερές συμπιέζεται μέ πολύ μεγάλη πίεση πρὸς τήν ἐξοδο τοῦ κυλίνδρου καί μορφοποιεῖται καθὼς περνᾷ ἀπὸ μιά μήτρα πού ἔχει τό σχῆμα τῆς διατομῆς τοῦ ἀντικειμένου. Ἀμέσως ὕστερα ἀπὸ τήν ἐξοδό του, τό μορφοποιημένο πολυμερές ψύχεται μέ ἀέρα ἢ ψυχρό νερό γιά νά στερεοποιηθεῖ ἐντελῶς καί περιτυλίγεται σέ τύμπανα ἢ κόβεται σέ κομμάτια.

Ἰδιαίτερο ἐνδιαφέρον, μέ συνδυασμό συμπίεσεως καί διαστολῆς, παρουσιάζει ἡ παραγωγή τῶν λεπτῶν, διαφανῶν φύλλων πολυαιθυλενίου, πού χρησιμοποιοῦνται γιά τήν κατασκευή σάκκων καί γιά περιτύλιγμα στίς συσκευασίες. Ὅπως βλεπομε στά σχήματα 8.4ιδ καί 8.4ιε, τό θερμό πολυαιθυλένιο συμπιέζεται πρὸς ἕνα λεπτό κυκλικό ἄνοιγμα καί παίρνει τή μορφή λεπτότοιχου σωλήνα, πού διαστέλλεται μέ ἐμφύσηση πιεσμένου ἀέρα στό ἐσωτερικό του. Στή συνέχεια ὁ σωλήνας αὐτός περνᾷ ἀπὸ περιστρεφόμενους κυλίνδρους, στοὺς ὁποίους διαμορφώνεται σέ διπλό ἐπίπεδο φύλλο καί περιτυλίγεται σέ ἕνα τύμπανο. Μέ τόν τρόπο αὐτό παράγονται φύλλα πολυαιθυλενίου μεγάλου πλάτους πού σέ ὀρισμένες μηχανές φθάνει τὰ 10 m. Τὰ πολύ πλατιά αὐτά φύλλα χρησιμοποιοῦνται γιά τήν κάλυψη θερμοκηπίων.

Μέ ἀνάλογη μέθοδο κατασκευάζονται καί οἱ πλαστικές φιάλες ἀπὸ πολυαιθυλένιο καί ἄλλα θερμοπλαστικά ὅπως τό πολυπροπυλένιο καί τό πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Ἡ πρέσσα τῆς συνεχοῦς συμπίεσεως διαμορφώνει τήν πλαστική ὕλη σέ σωλήνα, μέ παχύτερα τώρα τοιχώματα, πού εἰσάγεται σέ ἕνα καλούπι μέ τό σχῆμα τῆς φιάλης καί διαστέλλεται μέ ἐμφύσηση πιεσμένου ἀέρα (σχ. 8.4ιστ). Ἡ μέθοδος ἔχει μεγάλη ὁμοιότητα μέ τήν παραγωγή γυάλινων φιαλῶν, πού γνωρίσαμε σέ προηγούμενο κεφάλαιο. Ἡ οὐσιαστική διαφορὰ βρίσκεται στό ὅτι ἐδῶ οἱ θερμοκρασίες εἶναι πολύ χαμηλότερες (περίπου 150°C) καί ὅτι ἐνῶ στό γυαλί χρειάζονται δύο διαδοχικά καλούπια, γιά τὰ πλαστικά, πού εἶναι πιό εὐπλαστα ὕλικά, ἀρκεῖ ἡ χρησιμοποίηση ἑνός μόνο καλουπιοῦ.

Σχ. 8.4iv.

Τρεῖς φάσεις ἀπὸ τή λειτουργία ἑνὸς μηχανήματος ἐγχύσεως πλαστικῶν.

- α) Συνένωση τῶν δύο τμημάτων τοῦ καλουπιοῦ. β) Τό ἀκροφύσιο προσαρμόζεται στό καλούπι καί ἀρχίζει τό γέμισμα τῆς κοιλότητάς του μέ πολυμερές. γ) Ὑστερα ἀπὸ τό πλήρες γέμισμα τῆς κοιλότητος καί τήν ψύξη τοῦ πολυμεροῦς, ἀπομακρύνεται τό ἀκροφύσιο, χωρίζεται τό καλούπι σέ δύο τμήματα καί ἀπορρίπτεται τό ἔτοιμο πλαστικό αντικείμενο. Στό κάτω μέρος εἶναι σχεδιασμένα, ἀπὸ δεξιά πρὸς τὰ ἀριστερά, τὰ ὑδραυλικά συστήματα γιά τή μετακίνηση τοῦ θερμαινόμενου κυλίνδρου μέ τό ἀκροφύσιο, τή μετακίνηση καί τήν περιστροφή τοῦ κοχλία μέσα στὸν κύλινδρο καί τήν συναρμολόγησή καί ἀποσυναρμολόγησή τοῦ καλουπιοῦ.



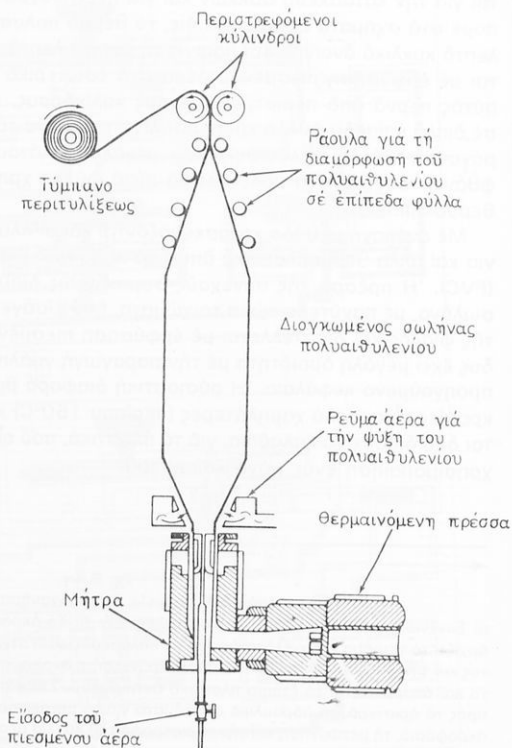
Σχ. 8.4ιε.

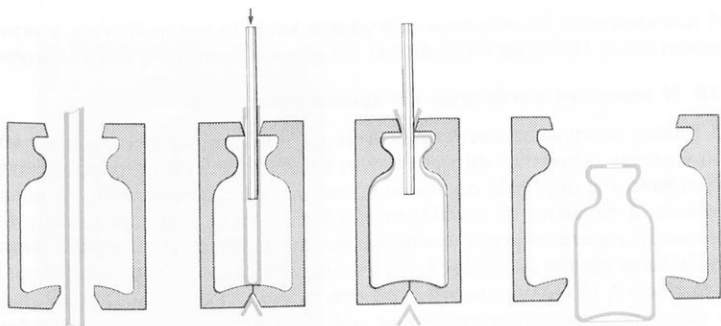
Ἡ παραγωγή λεπτῶν φύλλων πολυαιθυλενίου μέ τή μέθοδο τῆς ἐμφύσεως ἀέρα.

Κάτω δεξιά εἶναι ἡ ἄκρη τοῦ θερμαινόμενου κυλίνδρου τῆς πρέσας συνεχοῦς συμπίεσεως (ἐξτρούντερ), πού τροφοδοτεῖ τή μήτρα μέ τό λεπτό κυκλικό ἀνοιγμα. Ὁ πιεσμένος ἀέρας εἰσάγεται ἀπό τόν σωληνίσκο στό κάτω μέρος τῆς μήτρας. Στό πάνω μέρος εἶναι οἱ περιστρεφόμενοι κύλινδροι πού διαμορφώνουν τόν λεπτότοιχο σωλήνα τοῦ πολυαιθυλενίου, ὕστερα ἀπό τή διαστολή του, σέ διπλό ἐπίπεδο φύλλο καί τό ὁδηγοῦν στό τύμπανο περιτυλίξεως.

Σχ. 8.4ιδ.

Διαστολή τοῦ πολυαιθυλενίου μέ ἐμφύσηση ἀέρα. Στό κάτω μέρος τῆς φωτογραφίας εἶναι τό κυκλικό ἀνοιγμα, στό ὁποῖο σχηματίζεται μέ συμπίεση ὁ λεπτότοιχος σωλήνας τοῦ πολυαιθυλενίου. Οἱ ἐλαστικοί σωλήνες γύρω ἀπό τό ἀνοιγμα φέρνουν ψυχρό ἀέρα γιά τήν ψύξη τοῦ πολυαιθυλενίου.



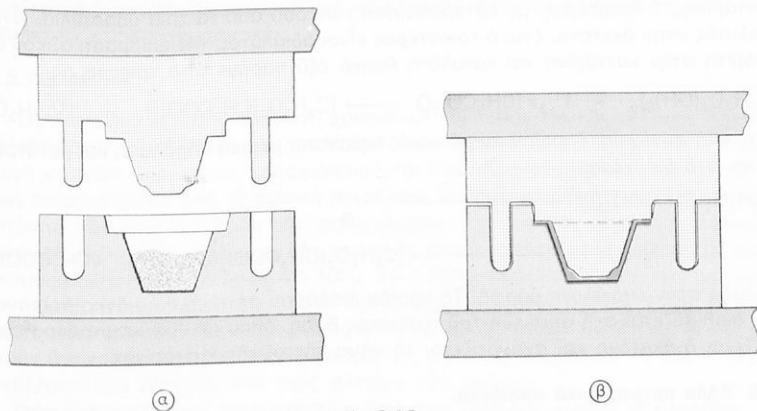


Σχ. 8.4ιστ.

Παραγωγή πλαστικών φιαλών σε καλούπι, με έμφύσηση πιεσμένου αέρα.

8.4.15 Μορφοποίηση με άπλη συμπίεση.

Οι μέθοδοι της συνεχούς συμπίεσης 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 αντίστοιχων μηχανημάτων. Συνήθως εφαρμόζεται η μέθοδος της **άπλης συμπίεσης**, με τοποθέτηση του θερμοστατικού πολυμερούς σε ένα καλούπι, τη θέρμανσή του, ώστε να αποκτήσει κάποια ρευστότητα και τη συμπίεσή του επί άρκετο χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός με την ανάπτυξη των χημικών δεσμών διασυνδέσεως μεταξύ των πολυμερών μορίων (σχ. 8.4ιζ). Η παρα-



Σχ. 8.4ιζ.

Παραγωγή αντικειμένων από θερμοστατικά πολυμερή με θέρμανση και άπλη συμπίεση.

α) Τοποθέτηση υπολογισμένης ποσότητας πολυμερούς στο άνοικτο καλούπι. β) Κλείσιμο του καλούπιού 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 Ἡ παραγωγή συνθετικών και ἡμισυνθετικών ἰνῶν.

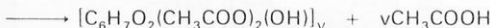
Ὁ τρόπος παραγωγῆς **συνθετικών ἰνῶν** από πολυμερεῖς ὕλες, γιά τήν κατασκευή νημάτων (κλωστής) καί τήν ὕφανση ὕφασμάτων, ἔχει μεγάλες ὁμοιότητες μέ τή μέθοδο τῆς συνεχοῦς συμπίεσεως, πού γνωρίσαμε παραπάνω. Τό πολυμερές τήκεται ἢ διαλύεται σέ κατάλληλο διαλύτη καί συμπίεζεται μέ μεγάλη πίεση στή συσκευή νηματοποιήσεως (σπινιέρα), πού καταλήγει σέ ἕνα διάτρητο δίσκο ἀπό ἀνοξείδωτο χάλυβα μέ πολλές λεπτές τρύπες, διαμέτρου 0,05mm περίπου. Καθώς τό τῆγμα ἢ τό διάλυμα περνᾷ μέσα από τίς τρύπες τῆς συσκευῆς καί βγαίνει στόν ἐλεύθερο χῶρο, στερεοποιεῖται μέ ψύξη ἢ ἀντίστοιχα μέ ἐξάτμιση τοῦ διαλύτη, σχηματίζοντας λεπτές ἴνες από τό πολυμερές (σχ. 8.4ιη). Ἡ ταχύτητα παραγωγῆς τῶν ἰνῶν μέ αὐτόν τόν τρόπο εἶναι πολύ μεγάλη καί φθάνει τά 10 μέτρα μήκους ἀνά δευτερόλεπτο περίπου. Συνήθως, ἐπακολουθεῖ τράβηγμα τῶν ἰνῶν, ὥστε νά παραλληλισθοῦν τά πολυμερῆ μόρια, νά προσανατολισθοῦν κατά μήκος τῆς ἴνας καί νά αὐξηθεῖ ἡ ἀντοχή τῆς.

Τά νήματα από συνθετικές ἴνες ἀποτελοῦν τό 25% τῆς συνολικῆς καταναλώσεως καί τά νήματα από φυσικές ἴνες, κυρίως βαμβάκι καί μαλλί, τό 55%. Τό ὑπόλοιπο 20% ἀποτελεῖται από ἕνα ἐνδιάμεσο εἶδος, τίς ἡμισυνθετικές ἴνες από τροποποιημένη κυτταρίνη, πού ὀνομάζονται συνήθως ρεγιόν. Ὡς πρώτη ὕλη ἔχουν ἕνα φυσικό προϊόν, τήν κυτταρίνη τοῦ ξύλου, πού μετὰτρέπεται μέ διάφορες μεθόδους σέ διαλυτή μορφή καί διαμορφώνεται σέ ἴνες. Μιά τέτοια μέθοδος εἶναι ἡ μετατροπῇ τῆς κυτταρίνης σέ ἴνες ὀξικῆς κυτταρίνης, μέ τή βοήθεια δύο πετροχημικῶν προϊόντων, τοῦ ὀξικοῦ ἀνυδρίτη καί τῆς ἀκετόνης.

Ὅπως εἶδαμε παραπάνω, τό πολυμερές μόριο τῆς κυτταρίνης περιέχει τρία ἐλεύθερα ὕδροξύλια στήν κάθε δομική του ὁμάδα. Ἀπό τοὺς ὀξικοὺς ἐστέρες τῆς κυτταρίνης, ὁ διεστέρας, μέ ἐστεροποίηση τῶν δύο από τά τρία ὕδροξύλια, εἶναι διαλυτός στήν ἀκετόνη, ἐνῶ ὁ τριεστέρας εἶναι ἀδιάλυτος. Μέ ἐπίδραση ὀξικοῦ ἀνυδρίτη στήν κυτταρίνη καί καταλύτη θειικό ὀξύ παράγεται ὁ τριεστέρας,



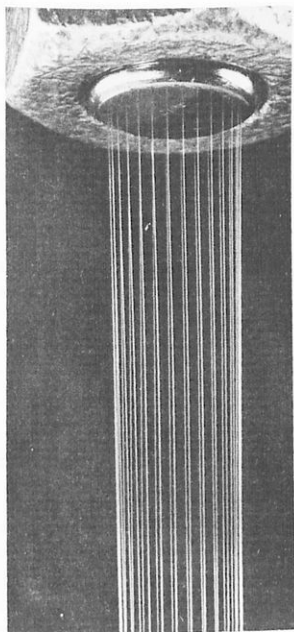
πού, στή συνέχεια, ἀραιώνεται μέ νερό, ὑφίσταται μερική ὑδρόλυση καί μετατρέπεται στό διεστέρα,



δηλαδή στήν εὐδιάλυτη μορφή. Τό προϊόν διαλύεται σέ τριπλάσιο ὄγκο ἀκετόνης καί διαβιβάζεται στή συσκευή τοῦ σχήματος 8.4ιη, ὅπου μέ ἐμφύσηση ἀέρα ἐξατμίζεται ἡ ἀκετόνη καί σχηματίζεται τό νῆμα τῆς ὀξικῆς κυτταρίνης.

8.5 Ἄλλα πετροχημικά προϊόντα.

Οἱ μεγαλύτερες ποσότητες τῶν πετροχημικῶν πρώτων ὑλῶν καταναλώνονται γιά τήν παραγωγή τῶν συνθετικῶν καί ἡμισυνθετικῶν πολυμερῶν. Πολύ μεγάλος ὅμως εἶναι καί ὁ ἀριθμός τῶν βιομηχανικῶν κλάδων, πού ἀσχολοῦνται μέ τήν κα-



Σχ. 8.4η.

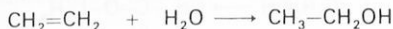
Συσκευή παραγωγής συνθετικών ίνων.

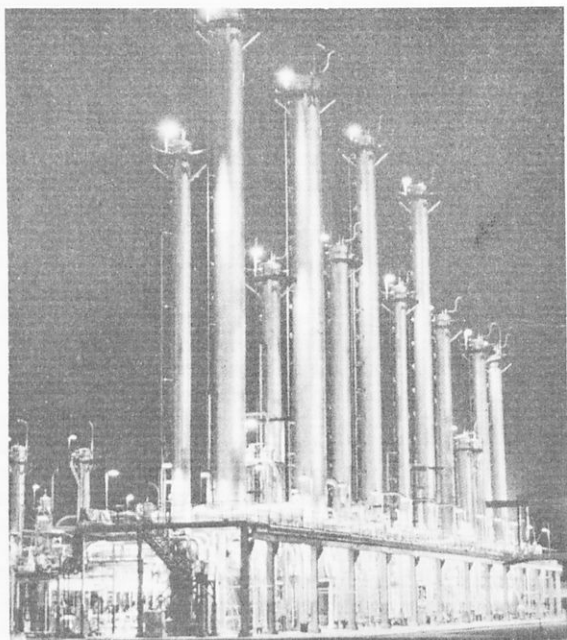
τεργασία πετροχημικών πρώτων ύλων για την παραγωγή άλλων οργανικών χημικών προϊόντων από τα πιο σημαντικά και ειδικότερα διαλύτες, χρώματα, φάρμακα, έκρηκτικά και απορρυπαντικά.

8.5.1 Διαλύτες.

Ως **διαλύτες**, για την παραγωγή χρωμάτων και τυπογραφικής μελάνης, την εκχύλιση οργανικών ουσιών, την απολίπανση ύφασμάτων και μετάλλων και τη διεξαγωγή χημικών διεργασιών, χρησιμοποιούνται είτε υδρογονάνθρακες, αυτούσιοι όπως αποχωρίζονται από το φυσικό πετρέλαιο, είτε πετροχημικά προϊόντα από μετατροπή των πρώτων ύλων 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 επανειλημμένες αποστάξεις (σχ. 8.5α). Τα κλάσματα αυτά ονομάζονται πετρελαϊκός αϊθέρας, γουάϊτ σπρίτ (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 ένυδάτωση του αιθυλενίου με καταλύτη φωσφορικό οξύ,

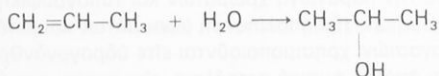




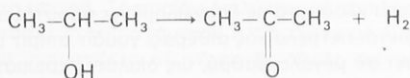
Σχ. 8.5α.

Συγκρότημα άποστακτικών στηλών για τήν παραγωγή διαλυτών από τά προϊόντα του φυσικού πετρελαίου.

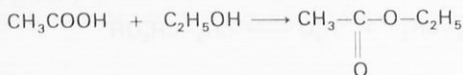
καί ή ίσοπροπυλική άλκοόλη μέ ένυδάτωση του προπυλενίου μέ καταλύτη πάλι φωσφορικό όξύ:



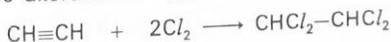
Ή άκετόνη παρασκευάζεται μέ καταλυτική άφυδρογόνωση τής ίσοπροπυλικής άλκοόλης στους 450°C:



καί ό όξικός αίθυλεστέρας μέ αντίδραση του όξικού όξέος, (πού εΐναι προϊόν του άκετυλενίου, ή του αίθυλενίου) καί τής αίθυλικής άλκοόλης:



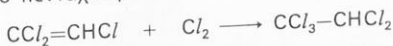
Μέ χλωρίωση του άκετυλενίου σχηματίζεται τό τετραχλωραιθάνιο,



πού εἶναι πολύ καλός διαλύτης ἀλλά συγχρόνως εὐφλεκτος καί δηλητηριώδης, δηλαδή ἐπικίνδυνος στή χρήση. Ἡ μετατροπή του στούς ἐξίσου καλοῦς ἀλλά ἀκίνδυνους διαλύτες τριχλωραιθυλένιο καί ὑπερχλωραιθυλένιο γίνεται μέ ἀπόσπαση ἑνός μορίου ὕδροχλωρίου, πού πραγματοποιεῖται μέ θερμική διάσπαση (πυρόλυση) στούς 500°C χωρίς καταλύτη ἢ στούς 250°C μέ καταλύτη χλωριούχο βάριο,



καί νέα χλωρίωση γιά τήν παραγωγή τοῦ ὑπερχλωραιθυλενίου. Σχηματίζεται ὡς ἐνδιάμεσο προϊόν τό πενταχλωραιθάνιο,



ἀπό τό ὁποῖο παρασκευάζεται τό ὑπερχλωραιθυλένιο μέ ἀντίδραση μέ ἀλκαλι ἢ μέ πυρόλυση:



8.5.2 Χρωστικές ὕλες.

Πετροχημική προέλευση ἔχουν καί οἱ περισσότερες ἀπό τίς ὀργανικές **χρωστικές ὕλες**. Γιά τήν παρασκευή τους ἀπαιτεῖται ἡ σύνθεση μιᾶς σειρᾶς ἀπό ἐνδιάμεσα προϊόντα μέ χημικές διεργασίες ὅπως ἡ νίτρωση, ἡ σουλφούρωση, ἡ ἀλογόνωση, ἡ ὀξειδωση, ἡ ἀναγωγή καί ἡ συμπύκνωση.

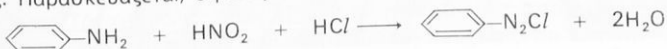
Ἡ σημαντικότερη κατηγορία ὀργανικῶν συνθετικῶν χρωστικῶν εἶναι τά ἀζωχρώματα (χρώματα ἀνιλίνης). Ἡ διαδικασία γιά τήν παραγωγή ἑνός ἀπό τά ἀπλούστερα ἀζωχρώματα, τοῦ «κίτρινου τῆς ἀνιλίνης» ἀποτελεῖται ἀπό τά παρακάτω στάδια. Ἀρχικά γίνεται νίτρωση τοῦ βενζολίου στούς 80°C μέ νιτρικό ὀξύ περιεκτικότητας 61% καί σχηματίζεται νιτροβενζόλιο,



πού ἀνάγεται καταλυτικά μέ ὕδρογόνο καί μετατρέπεται σέ ἀνιλίνη (φαινυλαμίνη),



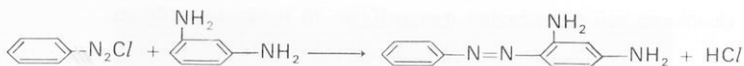
ὕστερα ἀπό θέρμανση στούς 400°C ἐπὶ 10 ὥρες περίπου. Στή συνέχεια ἐπιδρά μίγμα νιτρώδους ὀξέος καί ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καί γίνεται διαζώτωση τῆς ἀνιλίνης. Παρασκευάζεται, δηλαδή ἕνα διαζωνιακό ἄλας,



πού ἀντιδρά μέ ἀνιλίνη καί σχηματίζει τελικά τό π-αμινο-αζωβενζόλιο, πού χρησιμοποιοῦνταν παλαιότερα ὡς κίτρινη χρωστική ὕλη,



Ἄν ἀντὶ μέ ἀνιλίνη ἡ σύζευξη τοῦ διαζωνιακοῦ ἁλατος γίνει μέ ἄλλη ἀρωματική ἔνωση (διαμίνη, φαινόλη κλπ) παρασκευάζονται διάφορες χρωστικές ὕλες μέ μεγάλη ποικιλία ἀποχρώσεων (σχ. 8.5β). Ἡ σύζευξη μέ μ-φαινυλοδιαμίνη π.χ. δίνει τή χρυσοῖδίνη.



πού χρησιμοποιείται για τό χρωματισμό τοῦ χαρτιοῦ, τοῦ ξύλου καί τοῦ δέρματος σέ πορτοκαλί ἀπόχρωση.

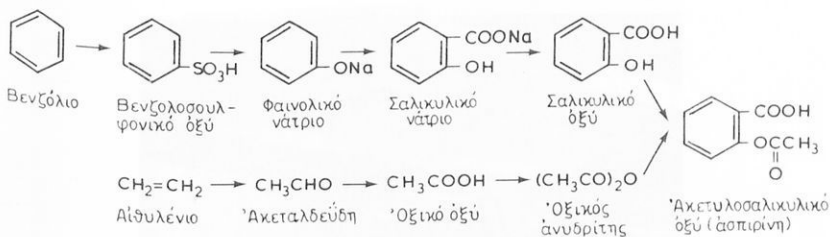


Σχ. 8.5β.

Δοκιμαστική βαφή μεταλλικῶν ἐλασμάτων, μέ δείγματα ἀπό τίς παραγόμενες χρωστικές ὕλες στό ἐργαστήριο ἐλέγχου μιᾶς μεγάλης βιομηχανίας χρωμάτων.

8.5.3 Φάρμακα, φυτοφάρμακα, έντομοκτόνα.

Ἀπό μεγάλη σειρά διαδοχικῶν ένδιαμέσων προϊόντων παρασκευάζονται ἐπίσης τά πολύπλοκα συνήθως μόρια τῶν συνθετικῶν **φαρμάκων, φυτοφαρμάκων,**



Σχ. 8.5γ.

Τά διαδοχικά ενδιάμεσα προϊόντα για τή σύνθεση τής άσπιρίνης.

καί **έντομοκτόνων**. Η άσπιρίνη π.χ. τό πιό συνηθισμένο από τά φάρμακα, παρασκευάζεται από τίς πετροχημικές πρώτες ύλες βενζόλιο καί αιθυλένιο μέ ενδιάμεσα προϊόντα τίς χημικές ενώσεις του σχήματος 8.5γ. Συγκεκριμένα, ή σουλφούρωση του βενζολίου δίνει βενζολοσουλφονικό όξύ, πού αντίδρα μέ καυστικό νάτριο στους 300°C καί μετατρέπεται σέ φαινολικό νάτριο. Στή συνέχεια, έπίδρα διοξειδίου του άνθρακα σέ θερμοκρασία 100°C καί πίεση 5 at καί σχηματίζεται σαλικυλικό νάτριο, από τό όποιο παράγεται έλεύθερο σαλικυλικό όξύ μέ κατεργασία μέ ύδροχλωρικό όξύ. Από τήν άλλη μεριά, τό αιθυλένιο όξειδώνεται καταλυτικά καί μετατρέπεται διαδοχικά σέ άκεταλδεύδη καί όξικό όξύ, από τό όποιο παράγεται ό όξικός άνυδρίτης μέ θέρμανση στους 700°C. Τό σαλικυλικό όξύ καί ό όξικός άνυδρίτης ανάδεδούνται σέ ένα έσωτερικά έφυσωμένο δοχείο αντίδρασεως έπί 2-3 ώρες καί στή συνέχεια μέ ψύξη του μίγματος στους 3°C αποβάλλεται ή άσπιρίνη σέ στερεή μορφή καί χωρίζεται μέ διήθηση.

Στίς βιομηχανίες παραγωγής των φαρμάκων, όπως καί των τροφίμων, απαιτούνται ιδιαίτερα προσεκτικές συνθήκες έργασίας για τήν προστασία των προϊόντων από άκαθαρσίες καί άλλες βλαβερές προσμίξεις. Συχνά είναι απαραίτητη ή πλήρης άπολύμανση όρισμένων χώρων του έργοστασίου φαρμάκων καί ή διατηρησή τους σέ συνθήκες άποστείρωσεως (σχ. 8.5δ).

8.5.4 Έκρηκτικά.

Τά περισσότερα **έκρηκτικά** σώματα είναι όργανικά πολυνιτροπαράγωγα, πού παρασκευάζονται μέ νίτρωση πετροχημικών προϊόντων, όπως τό τολουόλιο καί ή γλυκερίνη. Τό τολουόλιο, όπως είδαμε σέ προηγούμενα κεφάλαια, παράγεται μέ κατεργασία των κλασμάτων του πετρελαίου ή άποχωρίζεται από τήν πίσσα των γαιανθράκων. Έπίσης οι μεγαλύτερες ποσότητες τής γλυκερίνης είναι πετροχημικής προελεύσεως, μέ πρώτη ύλη τό προπυλένιο.

Η χλωρίωση του προπυλενίου στους 370°C δέν δίνει προϊόν προσθήκης, τό διχλωροπροπάνιο, αλλά σχηματίζει κυρίως ένα προϊόν άντικαταστάσεως, τό άλλυλοχλωρίδιο,



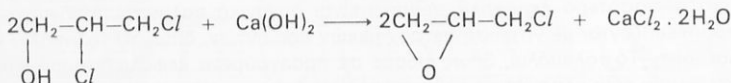
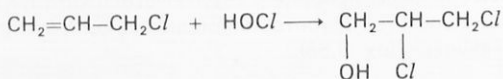
πού αντίδρα στή συνέχεια μέ ύποχλωριώδες όξύ καί μετατρέπεται σέ διχλωρουδρίνη. Στο έπόμενο στάδιο έπίδρα ύδροξειδίου του άσβεστίου στή διχλωρουδρίνη καί



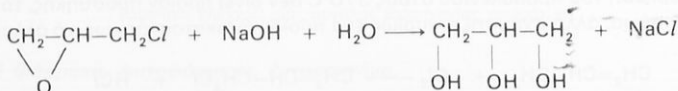
Σχ. 8.56.

Ἀποστειρωμένος θάλαμος σέ μία βιομηχανία παραγωγῆς φαρμάκων. Οἱ ἐργαζόμενοι εἶναι καλυμμένοι στό κεφάλι καί φοροῦν ἀποστειρωμένα ρούχα γιά τήν ἀποφυγή μόλυνσεως τῶν φαρμάκων μέ μικρόβια.

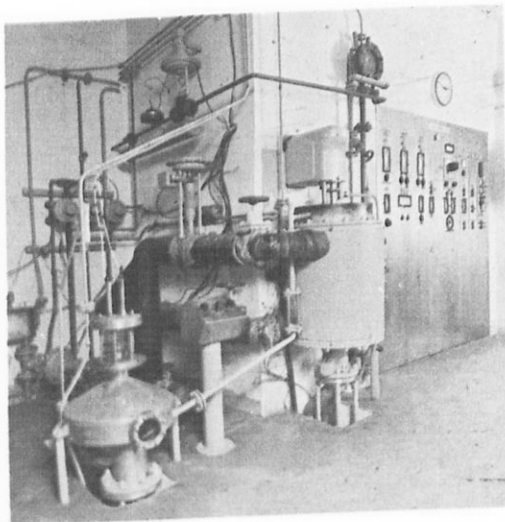
σχηματίζεται ἐπιχλωρυδρίνη,



πού ὑδρολύεται μέ διάλυμα καυστικοῦ νατρίου 10% καί μετατρέπεται σέ γλυκερίνη:



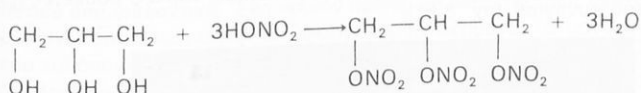
Ἡ νίτρωση τῆς γλυκερίνης διεξάγεται μέ μίγμα νιτρικοῦ καί θεικοῦ ὀξέος σέ ἀναλογία 48% HNO_3 καί 52% ὀλεοῦμ, ὑπό ψύξη σέ θερμοκρασία ἀπό -20°C μέχρι



Σχ. 8.5ε.

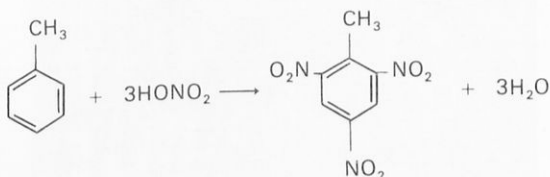
Ἡ ἐγκατάσταση νιτρώσεως τῆς γλυκερίνης σέ ἓνα ἑλληνικό ἐργοστάσιο ἐκρηκτικῶν στήν περιοχή Λαυρίου.

+3°C, σέ χαλύβδινους ἀντιδραστήρες (σχ. 8.5ε). Ὑστερα ἀπό 50-60 λεπτά σχηματίζεται ἡ νιτρογλυκερίνη,

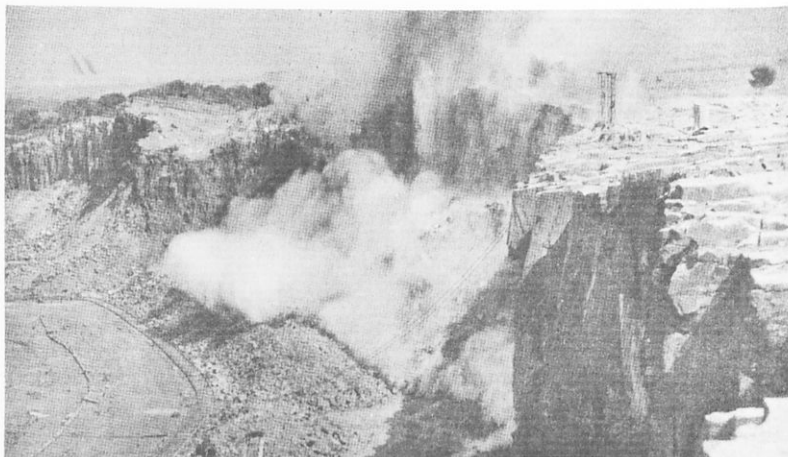


πού εἶναι πολύ ἀσταθής καί διασπᾶται ἐκρηκτικά μέ ἐλαφριά κρούση ἢ θέρμανση. Γιά τήν ἀσφαλέστερη χρήση τῆς, ἡ νιτρογλυκερίνη μετατρέπεται σέ δυναμίτιδα μέ ἀνάμιξη μέ ἀπορροφητικές ὕλες, ὅπως τό πριονίδι τοῦ ξύλου.

Ἐπί 50-60 λεπτά διαρκεῖ ἐπίσης ἡ νίτρωση τοῦ τολουολίου γιά τό σχηματισμό τοῦ τρινιτροτολουολίου (τροτύλη),



ἀλλά διεξάγεται σέ ὑψηλότερη θερμοκρασία (180-230°C). Ἡ τροτύλη εἶναι πολύ σταθερότερη καί ἀσφαλέστερη στή χρήση ἀπό τή νιτρογλυκερίνη. Δέν διασπᾶται

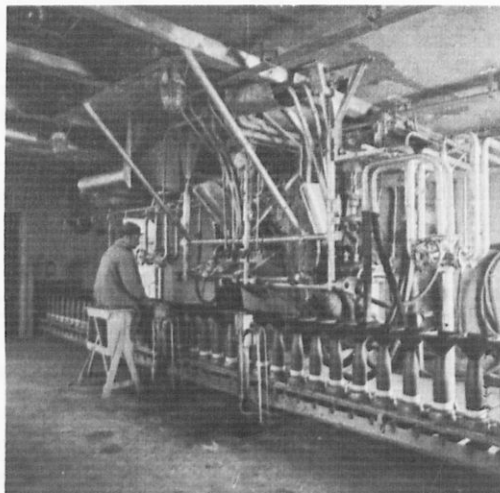


Σχ. 8.5στ.

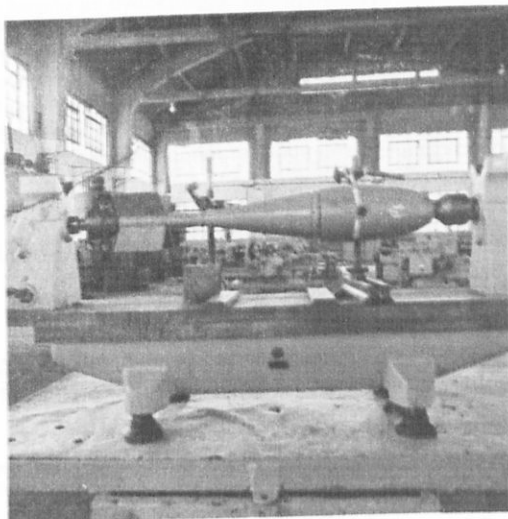
“Εκρηξη δυναμίτιδας σέ λατομείο γιά τό θρυμματισμό βραχώδους πετρώματος.

μέ κρούση ή θέρμανση, αλλά μόνο μέ τή δράση πυροκροτητή.

Μεγάλη κατανάλωση έκρηκτικῶν γίνεται στά λατομεία, στή διάνοιξη τῶν δρόμων, στήν κατασκευή φραγμάτων, στίς θεμελιώσεις κτιρίων καί γενικά στά τεχνικά ἔργα (σχ. 8.5στ). “Ένα ἄλλο μέρος τῆς ποσότητας τῶν παραγομένων έκρηκτικῶν χρησιμοποιεῖται ἀπό τίς βιομηχανίες πυρομαχικῶν γιά τήν κατασκευή βλημάτων γιά πολεμικά ὄπλα καί πυροβόλα, βόμβες τῆς ἀεροπορίας, νάρκες, ρουκέτες ἤ καί γιά φυσίγγια τοῦ κυνηγιοῦ (σχ. 8.5ζ).



(α)



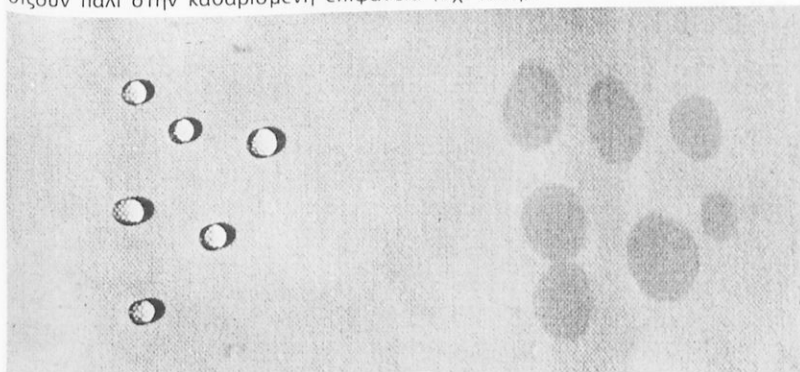
β

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: Νά διαβρέχει την επιφάνεια του άκαθαρτου αντικειμένου, να αποσπά τις άκαθαρσίες, να τις διατηρεί σε αιώρημα, ώστε να απομακρύνονται με το ξέπλυμα και να μην κατακαθίζονται 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.

Ἀπορρυπαντική δράση παρουσιάζουν πολλά εἶδη χημικῶν ἐνώσεων, τὰ μόρια ὧν τῶν περισσοτέρων συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν εἶναι σουλφουρωμένα ἀλκυλοβενζόλια. Ἀπὸ αὐτά, μεγάλη κατανάλωση ἔχει τὸ δωδεκυλο-βενζολοσουλφονικό νάτριο, πού παράγεται ἀπὸ δύο πετροχημικὲς πρῶτες ὕλες, τὸ προπυλένιο καὶ τὸ βενζόλιο καὶ ἀπὸ δύο ἀνόργανες, τὸ τριοξείδιο τοῦ θείου καὶ τὸ καυστικό νάτριο. Τὸ προπυλένιο τετραμερίζεται πρὸς τετραπροπυλένιο μέ καταλύτη φωσφορικό ὀξύ,



πού ἀντιδρᾷ στὴ συνέχεια μέ βενζόλιο μέ καταλύτη ὕδροφθόριο καὶ σχηματίζει τὸ δωδεκυλοβενζόλιο:



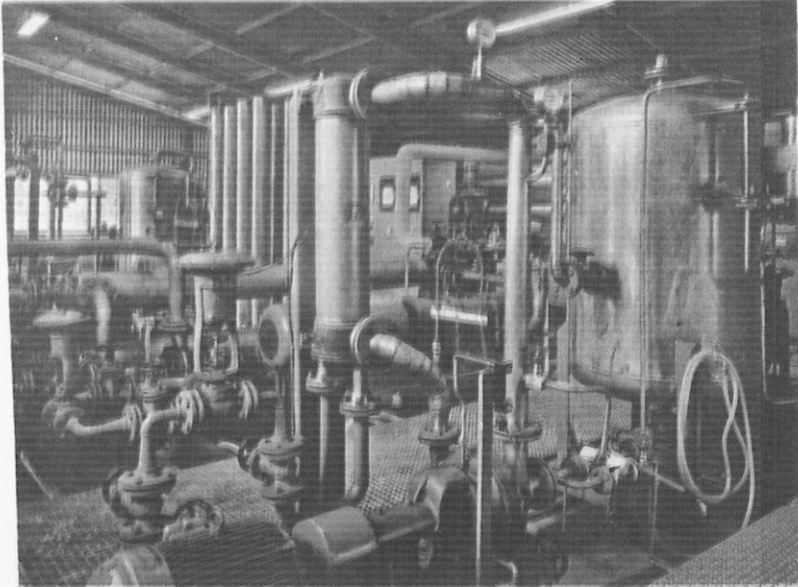
Ἀκολουθεῖ σουλφούρωση μέ τριοξείδιο τοῦ θείου ἢ, συνηθέστερα, μέ ὄλεουμ σέ περίσσεια καὶ παράγεται τὸ δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό ὀξύ:



πού ἐξουδετερώνεται μέ διάλυμα καυστικοῦ νατρίου καὶ δίνει τὸ δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο:



Ἡ σουλφούρωση διεξάγεται εὐκόλα, ὑπὸ ψύξη, σέ αὐτόκλειστα ἀπὸ ἀνοξείδωτο χάλυβα (σχ. 8.5θ). Εὐκόλα ἐπίσης γίνεται καὶ ἡ ἐξουδετέρωση τοῦ σουλφονικοῦ

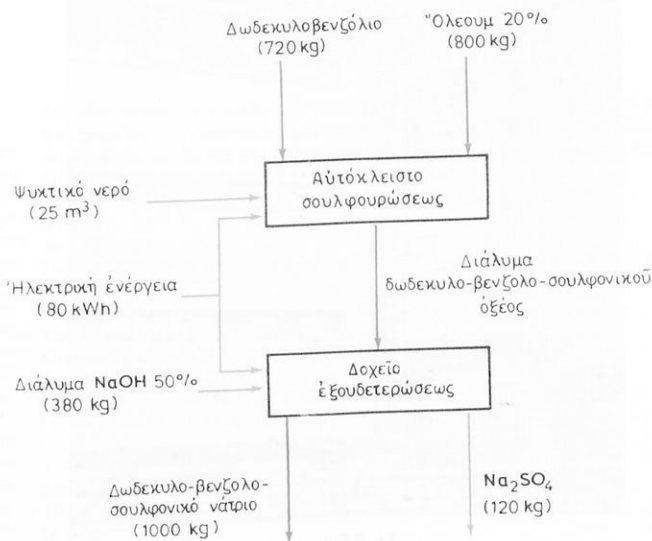


Σχ. 8.5θ.

Αὐτόκλειστο σουλφουρώσεως γιὰ τὴν παραγωγή συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν.

Ἡ ἀνάδευση τοῦ μίγματος γίνεται μέσω τῆς ἀντλίας, πού τὸ κυκλοφορεῖ συνεχῶς διὰ τοῦ κατακόρυφου ψυκτήρα, ἀριστερά, καὶ τὸ ἐπιστρέφει στὸ αὐτόκλειστο.

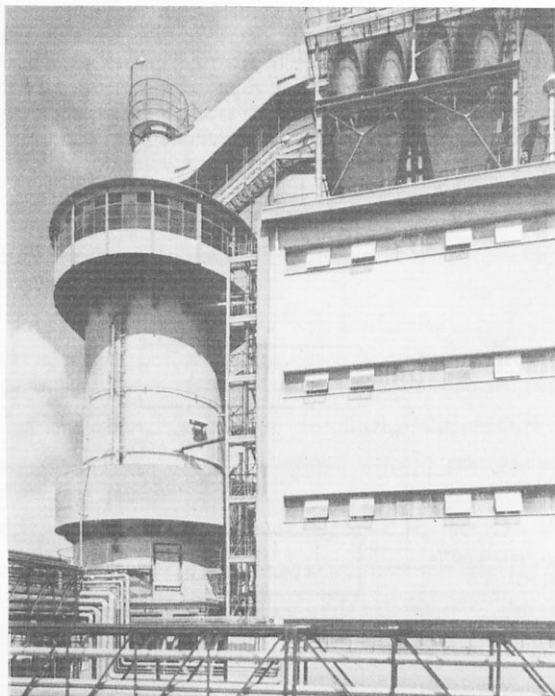
όξεος σέ ένα δοχείο μέ αναδευτήρα. Τό παραγόμενο προϊόν περιέχει μιά σημαντική ποσότητα θειικού νατρίου, πού σχηματίζεται από τήν επίδραση του καυστικού νατρίου στή περίσσεια του δλεουμ πού ήταν στό μίγμα τής σουλφουρώσεως (σχ. 8.5ι). Τό θειικό νάτριο δέν υπάρχει λόγος νά αποχωρισθεί από τό άπορρυπαντικό. Άντίθετα, έπειδή είναι ένα φθινό υλικό, γίνεται προσθήκη καί άλλης ποσότητάς του, ώστε νά αύξηθεί τό βάρος του άπορρυπαντικού μίγματος.



Σχ. 8.5ι.

Διάγραμμα ροής υλικών καί ενέργειας γιά τήν παραγωγή διαλύματος 1000 kg δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικού νατρίου.

Η σκόνη των συνθετικών άπορρυπαντικών του έμπορίου περιέχει συνήθως περίπου 20% δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο, γιά τή διαβροχή καί τήν άπόσπαση των άκαθαρσιών, 10% φωσφορικό νάτριο, γιά τή διατήρηση των άκαθαρσιών σέ αιώρημα, καί 70% θειικό νάτριο, γιά τήν αύξηση του βάρους. Έπίσης γίνεται συχνά προσθήκη, γιά έμπορικούς λόγους, μικρών ποσοτήτων άφριστικών ούσιων, άρωμάτων, χρωστικών καί όπτικών λευκαντικών πού δίνουν λαμπρότητα στά ύφάσματα. Τό μίγμα των συστατικών αυτών διαλύεται σέ νερό καί τό διάλυμα έκτοξεύεται στό έσωτερικό ενός ξηραντηρίου έκνεφώσεως (σχ. 8.5ια). Συγχρόνως, διαβιβάζεται μέσα στό ξηραντήριο θερμός άέρας πού προκαλεί τήν εξάτμιση του νερού ενώ τό άπορρυπαντικό πέφτει καί συγκεντρώνεται στό δάπεδο σέ μορφή έλαφρής σκόνης, φαινόμενης πυκνότητας περίπου 0,3 g/cm³.



Σχ. 8.5ια.

Ξηραντήριο έκνεφώσεως για την παραγωγή 8 t/h απορρυπαντικού μίγματος σέ σκόνη. Έπάνω δεξιά είναι τέσσερις κυκλῶνες σέ σειρά γιά τήν κατακράτηση τῆς λεπτῆς σκόνης πού παράσρεται ἀπό τό θερμό ἀέρα ἔξω ἀπό τόν πύργο τοῦ ξηραντηρίου.

8.6 Ἑρωτήσεις καί Ἀσκήσεις.

1. Είναι πάντοτε ἀπαραίτητη ἡ χρησιμοποίηση ἀντλιῶν γιά τήν ἐξόρυξη τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου ἀπό τά ὑπόγεια κοιτάσματα;
2. Γιατί ἡ ὀνομασία «διυλιστήριο» δέν δίνει τή σωστή εἰκόνα τοῦ εἶδους τῶν διεργασιῶν πού πραγματοποιοῦνται στίς ἐγκαταστάσεις ἐπεξεργασίας τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου;
3. Ποιές είναι συνήθως οἱ ἀνδρόγανες προσμίξεις καί πῶς ἀπομακρύνονται ἀπό τό φυσικό πετρέλαιο;
4. Τί είναι τά ὑγράρια καί σέ τί μορφή κυκλοφοροῦν στό ἐμπόριο;
5. Περιγράψτε τοὺς τρόπους καταπολεμήσεως τῶν θειούχων προσμίξεων στά προϊόντα τοῦ πετρελαίου.
6. Ὑποθέστε ὅτι τό φυσικό πετρέλαιο τῆς περιπτώσεως 8.2η περιέχει 2% ἐπάνιο καί 2% δεκαπεντάνιο. Ὑπολογίστε τήν ἀναλογία τῶν κλασμάτων ἀν ἀντί γιά ἐπάνιο περιείχε ἴσο ἀριθμό μορίων προπανίου καί ἀντί γιά δεκαπεντάνιο περιείχε ἴση ποσότητα-εἰκοσανίου. *
7. Ποιοί ὕδρογονάνθρακες δίνουν ὑψηλό ἀριθμό ὀκτανίου στή βενζίνη;
8. Γιατί ἡ ἀναμόρφωση τῆς βενζίνης συνεπάγεται τήν αὐξηση τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίου της;
9. Γιατί ὁ χρόνος παραμονῆς τῶν προϊόντων τῆς πυρολύσεως στήν περιοχή τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν τῶν ἀντιδραστήρων πρέπει νά είναι πολύ σύντομος;
10. Μέ ποιές διαδοχικές διεργασίες παράγεται τό βενζόλιο ἀπό τοὺς πησσόχους γαϊάνθρακες;

11. Ποιά 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. Ποιές είναι οι διαφορές μεταξύ του πολυαιθυλενίου υψηλής και χαμηλής πυκνότητας;
15. Ποιά διαμίνη και ποιο διοξύ είναι οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του νάυλον 86; *
16. Ποιές ιδιότητες πρέπει να έχουν τα απορρυπαντικά σώματα;

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

- 1.7 Δέν 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 χράνης και της ηλεκτρικής συνδέσεως της καθόδου.
- 1.7⁽¹⁴⁾ Μόνον αν παράγει μία σημαντική ποικιλία προϊόντων.
- 1.7⁽¹⁵⁾ Απόδοση 92,7%.
- 1.16⁽¹⁶⁾ 80% NH_3 , 3,5% H_2 και 16,5% N_2 .
- 1.17⁽¹⁷⁾ Από 600 at και πάνω.
- 1.7⁽¹⁸⁾ Στους 450°C και μέ παροχή 45.000 m^3/h ή μετατροπή φθάνει στα $11\% \times 45000 = 4950 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 1.7⁽¹⁹⁾ Ταχύτητα 21,2 m/s.
- 1.7⁽²⁰⁾ Ώριαία απόδοση 1707,59 kg/h.
- 1.7⁽²²⁾ Κόστος παραγωγής 17,10 δρχ/kg.
- 2.6⁽⁵⁾ $Q = 3,39 \times 10^9 \text{ cal}$.
- 2.6⁽⁶⁾ Για τό χάλυβα $t = 248 \text{ s} = 4,13 \text{ min}$.
Για τό χαλκό $t = 32\text{s}$, δηλαδή περίπου στο $\frac{1}{8}$ του χρόνου.
- 2.6⁽¹³⁾ $t = 14,5 \text{ min}$.
- 2.6⁽¹⁴⁾ $\eta = 96,4\%$.
- 2.6⁽¹⁵⁾ Δαπάνη 3450 δρχ.
- 3.5⁽⁴⁾ Όλική σκληρότητα 20,8°F.
- 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⁾ Θά προστεθούν 5 βραστήρες ημερήσιας παραγωγής 20 t πλαστικού γύψου. Ή μεγαλύτερη ημερήσια παραγωγή ανά μονάδα όγκου του αντιδραστήρα είναι 1,19 t/m^3 και αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο μέγεθος βραστήρα, διαμέτρου 4 m.
- 5.5⁽⁸⁾ Μέχρι κόστος ηλεκτρικής ενέργειας 1,36 δρχ/kWh.
- 6.4⁽⁷⁾ Ή συμβολή του κόστους των παραγόντων της άσκησης είναι 48,3 δρχ ανά kg αλουμίνιου.
- 6.4⁽⁸⁾ Ή χημική σύσταση των δύο σωμάτων συμπίπτει, αφού $2 \text{ Al(OH)}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- 7.6⁽³⁾ 42.750 kg νερού στο στράγγιγμα, 2036 kg στη συμπίεση και 1714 kg στους θερμαινόμενους κυλίνδρους.
- 7.6⁽⁶⁾ Όξύτητα 3,5 βαθμών.
- 7.6⁽⁷⁾ Κατανάλωση 683 g H_2 .
- 8.6⁽⁶⁾ Αέρια 4,95%, βενζίνη 10,1%, νάφθα 8,1%, κεροζίνη 9,1%, πετρέλαιο ντίζελ 11,1% και υπόλειμμα 56,65%.
- 8.6⁽¹⁵⁾ Ή όκταμεθυλενοδιαμίνη $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ και τό άδιπικό όξύ $\text{HOCOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1.1 Γενικά	1
1.1.1 Τά 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 Έξουδετερώσεις και έστεροποιήσεις	8
1.2.2 Ύδρολύσεις, άφουδατώσεις και ένυδατώσεις	8
1.2.3 Ιοντοανταλλαγή	10
1.2.4 Άλλες μεταθετικές αντιδράσεις	11
1.2.5 Όξείδωσεις, αναγωγές και ύδρογονώσεις	11
1.2.6 Ηλεκτρολυτικές και άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	13
1.2.7 Άνόργανες και όργανικές συνθέσεις	14
1.2.8 Πολυμερισμός	16
1.2.9 Διασπάσεις	17
1.2.10 Ζυμώσεις	18
1.3 Η διάρθρωση τών χημικών βιομηχανιών	19
1.3.1 Τό παράδειγμα τής βιομηχανίας άλουμινίου	20
1.3.2 Κάθετες και όριζόντιες βιομηχανίες	22
1.4 Η άποδόση τών χημικών διεργασιών	23
1.4.1 Η ταχύτητα και ή ίσορροπία τών αντιδράσεων	23
1.4.2 Η σημασία τής ώριαίας άποδόσεως τών διεργασιών	25
1.4.3 Οί τρόποι αύξησεως τής άποδόσεως	28
1.5 Η βιομηχανική έρευνα	30
1.5.1 Οί έρευνητικοί στόχοι στή βιομηχανία	30
1.5.2 Ένα παράδειγμα τεχνολογικής προόδου	32
1.6 Τό κόστος παραγωγής τών χημικών προϊόντων	34
1.7 Έρωτήσεις και Άσκήσεις	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

2.1 Γενικά	38
2.1.1 Κατάταξη τών χημικών αντιδραστήρων	39
2.1.2 Τρόποι λειτουργίας και παροχής τής ενέργειας	40
2.2 Θερμικοί αντιδραστήρες	42
2.2.1 Η μετάδοση τής θερμότητας	42
2.2.2 Οί τρόποι τής θερμάνσεως	44
2.2.3 Άνοικτά 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 κάμιννοι	52
2.2.8	Όριζόντιες κάμιννοι	56
2.2.9	Μία ειδικότερη κάμινος	58
2.2.10	Ήλεκτρικές κάμιννοι	58
2.3	Ήλεκτροχημικοί αντιδραστήρες	61
2.3.1	Ήλεκτρολυτικές συσκευές	62
2.3.2	Ήλεκτροχημικοί σωληνωτοί 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 σχεδιάσεως και της κατασκευής	71
2.5	Η ασφάλεια και ο έλεγχος της λειτουργίας των χημικών αντιδραστήρων	73
2.5.1	Τα ατυχήματα στη βιομηχανία	73
2.5.2	Τα μέτρα ασφάλειας γιά την πρόληψη των ατυχημάτων	74
2.5.3	Ο έλεγχος και η ρύθμιση της λειτουργίας των αντιδραστήρων	75
2.6	Ερωτήσεις και Άσκησης	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

3.1	Οι χρήσεις του νερού	80
3.2	Τό πόσιμο νερό	82
3.3	Τα βιομηχανικά νερά	86
3.3.1	Η αποσκήληρυνση του νερού	86
3.3.2	Η αφαλάτωση του νερού	88
3.4	Κατεργασία των αποβλήτων και λυμάτων	90
3.5	Ερωτήσεις και Άσκήσεις	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

4.1	Παραγωγή θειικού οξέος	96
4.1.1	Τό πρώτο στάδιο	96
4.1.2	Τό δεύτερο στάδιο	98
4.1.3	Ένα λεπτομερές διάγραμμα	99
4.2	Παραγωγή άμμωνίας και νιτρικού οξέος	103
4.2.1	Οι μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής του υδρογόνου	103
4.2.2	Η σύνθεση της άμμωνίας	106
4.2.3	Η μετατροπή σέ νιτρικό οξύ	106
4.3	Τα χημικά λιπάσματα	109
4.3.1	Άζωτοϋχα λιπάσματα	109
4.3.2	Φωσφορικά και καλιοϋχα 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 άνθρακικό νάτριο	117
4.5	Ερωτήσεις και Άσκήσεις	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

5.1	Άσβεστοποιία	120
5.2	Παραγωγή γύψου	122

5.3 Παραγωγή τσιμέντου	126
5.3.1 'Η φάρινα καί τό κλίνκερ	126
5.3.2 Τά προϊόντα τοῦ τσιμέντου	129
5.3.3 'Η Ἑλληνική τσιμεντοβιομηχανία	130
5.4 Ὑαλουργία	131
5.4.1 Οἱ ποιότητες τοῦ γυαλιοῦ	132
5.4.2 'Η παραγωγή τοῦ γυαλιοῦ	132
5.4.3 'Η διαμόρφωση τῶν γυάλινων ἀντικειμένων	134
5.4.4 'Η παραγωγή τῶν βαλοπινάκων	136
5.4.5 Τό γυαλί ἀσφάλειας	138
5.5 Ἑρωτήσεις καί Ἀσκήσεις	138

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

6.1 Μεταλλευτική καί μεταλλουργική παραγωγή	139
6.1.1 Τά μέταλλα	139
6.1.2 Τά μεταλλεύματα	140
6.1.3 Ὁ ὀρυκτός πλοῦτος τῆς Ἑλλάδας	143
6.2 Χαλυβουργία	143
6.2.1 Σίδηρος καί χάλυβες	143
6.2.2 Ὁ ἐμπλουτισμός τοῦ σιδηρομεταλλεύματος	145
6.2.3 'Η λειτουργία τῆς ὀνικαμίνου	145
6.2.4 'Η παραγωγή τοῦ μεταλλουργικοῦ κόκ	148
6.2.5 Ὁ ρόλος τῶν συλλιπασμάτων	148
6.2.6 Ὁ καθαρισμός τοῦ χυτοσιδήρου	150
6.2.7 'Η χαλυβοποίηση τοῦ χυτοσιδήρου	150
6.2.8 Μέθοδος Μπέσεμερ	153
6.2.9 Μία ἐπιτυχημένη τροποποίηση	156
6.2.10 Μέθοδος Τόμας	156
6.2.11 Μέθοδος τῆς ἡλεκτρικῆς καμίνου	158
6.2.12 'Η μορφοποίηση τοῦ χάλυβα	161
6.2.13 Μέθοδος Ζήμενς-Μαρτέν	162
6.2.14 'Η Ἑλληνική χαλυβουργία	163
6.3 Παραγωγή ἀλουμινίου (ἀργιλίου)	163
6.3.1 'Η διαλυτοποίηση τοῦ βωξίτη	164
6.3.2 'Η παραλαβή τῆς ἀλουμίνης	166
6.3.3 'Η ἡλεκτρολυτική διάσπαση	169
6.3.4 'Η σημασία τοῦ ἀλουμινίου	172
6.4 Ἑρωτήσεις καί Ἀσκήσεις	173

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

7.1 Παραγωγή ζάχαρης	174
7.1.1 Τό στάδιο τῆς ἐκχυλίσσεως	174
7.1.2 Τό στάδιο τοῦ ἐξευγενισμού	175
7.1.3 'Η συμπύκνωση καί ἡ κρυστάλλωση	177
7.1.4 'Η ἑλληνική ζαχαροβιομηχανία	178
7.2 Χαρτοποιία	178
7.2.1 'Η παραγωγή τοῦ χαρτοπολτοῦ	179
7.2.2 'Η μέθοδος τοῦ θειώδους νατρίου	180
7.2.3 'Η μέθοδος τοῦ θεικοῦ νατρίου	181
7.2.4 Οἱ χαρτοποιητικές μηχανές	183

7.3 Οίνοποιία και ζυθοποιία	185
7.3.1 'Η παραγωγή του κρασιού	185
7.3.2 Το απόσταγμα	190
7.3.3 'Η παραγωγή της μπίρας	191
7.3.4 Μιά 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 Οί 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 Οί γεωτρήσεις	212
8.1.2 'Η μεταφορά του πετρελαίου	215
8.1.3 Οί υποβρύχιες πετρελαιοπηγές	216
8.1.4 Τό φυσικό αέριο	217
8.1.5 Τά αποθέματα είναι περιορισμένα	218
8.1.6 Οί Έρευνες στην 'Ελλάδα	220
8.2 'Απόσταξη και εξευγενισμός του πετρελαίου	220
8.2.1 Οί διεργασίες στά διυλιστήρια πετρελαίου	222
8.2.2 'Αφαλάτωση και αφυδάτωση	223
8.2.3 Κλασματική απόσταξη	224
8.2.4 Τά προϊόντα της απόσταξης	224
8.2.5 Οί ανεπιθύμητες θειούχες προσμίξεις	230
8.2.6 'Η ποσοτική αναλογία των προϊόντων	230
8.2.7 'Ο εξευγενισμός των κλασμάτων	231
8.2.8 Τά τελικά προϊόντα	235
8.2.9 'Η γεωγραφική κατανομή	236
8.3 Οί πρώτες ύλες της πετροχημείας	238
8.3.1 Τό αιθυλένιο	239
8.3.2 Τό προπυλένιο, τά βουτυλένια, τό βουταδιέριο	240
8.3.3 Οί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	241
8.3.4 Τό μεθάνιο και τό άκετυλένιο	241
8.3.5 Τά 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 Τά τεχνητά ελαστικά υλικά	247
8.4.4 Τό συνθετικό καουτσούκ	249
8.4.5 'Η πολυουρεθάνη	249
8.4.6 'Η διεξαγωγή του πολυμερισμού	250
8.4.7 Τά ελαστικά των αυτοκινήτων	252
8.4.8 Θερμοπλαστικά και θερμοστατικά	255
8.4.9 Οί πρώτες ύλες των πλαστικών	255
8.4.10 Πολυαιθυλένιο ύψηλης και χαμηλής πυκνότητας	258

8.4.11 Πολυπροπυλένιο, πολυβινοχλωρίδιο, 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 άπλη συμπίεση	267
8.4.16 Ή παραγωγή συνθετικών και ήμισυνθετικών ινών	268
8.5 Άλλα πετροχημικά προϊόντα	268
8.5.1 Διαλύτες	269
8.5.2 Χρωστικές ύλες	271
8.5.3 Φάρμακα, φυτοφάρμακα, έντομοκτόνα	272
8.5.4 Έκρηκτικά	273
8.5.5 Συνθετικά απορρυπαντικά	277
8.6 Ερωτήσεις και Ασκήσεις	280
Απαντήσεις σε ερωτήσεις και ασκήσεις	281



0020558275

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ

