

Lei 6

ISBN 973-30-0438-3

TEHNOLOGIE CHIMICĂ

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMINTULUI



# TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Manual pentru clasa a IX-a,  
liceu cu profil de chimie industrială

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ  
BUCUREȘTI - 1989

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMINTULUI  
Ing. ILEANA NICULESCU Dr. ing. TIBERIU RODEANU

# TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Manual pentru clasa a IX-a,  
licee cu profil de chimie industrială



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ  
BUCUREȘTI



Manualul a fost elaborat în anul 1980, conform programei școlare aprobate de Ministerul Educației și Învățământului cu nr. 3448/1979

Contribuția autorilor:  
ing. Niculescu Ileana — cap. I, II, IV, VI, VIII  
ing. Rodeanu Tiberiu — cap. III, V, VII, IX

ISBN 973-30-0438-3

Referent : ing. PAUL CODREA

Redactor : ing. MARIANA RODICA CARBUNAR  
Tehnoredactor : ANA ȚIMPĂU  
Grafician : ANTON DOICESCU

Coli de tipar 7,5. B.T. 28.II.1989  
Format 16/61×86. Apărut 1989.

I. P. „Oltenia” Craiova  
Str. Mihai Viteazul, nr. 4  
Republica Socialistă România  
Plan 19519/1989



## CAPITOLUL I

### NOȚIUNI GENERALE

#### A. PROCESE TEHNOLOGICE

##### 1. OBIECTUL TEHNOLOGIEI CHIMICE

*Tehnologia reprezintă un sistem de metode teoretice, experimentale și cu caracter prospectiv, avînd ca scop precizarea procedeelor folosite în diverse ramuri industriale pentru obținerea de produse cu anumite caracteristici.*

Industria chimică folosește un complex de teorii fizice și chimice, cercetări, procedee tehnologice, instalații, toate fundamentate științific, tehnic și economic, avînd ca scop obținerea de produse chimice.

##### 2. PROCESE TEHNOLOGICE

*Ansamblul proceselor mecanice, fizice și chimice sau combinate care au la baza desfășurării lor cauze și legi, avînd ca rezultat final obținerea de produse chimice, constituie procesul tehnologic de fabricare a produsului respectiv.*

Instalația în care se desfășoară procesul tehnologic se numește *linie tehnologică*.

*Parametrii tehnologici* reprezintă condițiile optime de temperatură, presiune, debite, concentrații etc., în care se pot obține produsele chimice cu anumite caracteristici calitative și cantitative.

Operațiile care compun un proces tehnologic pot fi grupate astfel :

- operații de pregătire a materiilor prime (mărunțire, sortare îmbogățire în substanță activă, uscare etc.) ;
- operații de transformări fizice (evaporare, distilare, filtrare, cristalizare) și chimice (neutralizare, conversie, calcinare) ale materiilor prime ;
- operații de valorificare a deșeurilor de fabricație și a energiei ;



— operații auxiliare (transport, alimentare cu apă, abur, energie, operații de măsurare și automatizare, control analitic etc.).

Fiecare din aceste operații constă din una sau mai multe operații elementare, care înălțuite în succesiunea impusă de desfășurarea procesului tehnologic, formează *fluxul tehnologic* care poate fi reprezentat schematic ca în figura I.1.

O reprezentare grafică mai completă a procesului tehnologic se obține dacă fiecare utilaj sau aparat este schițat printr-un semn convențional sau prin forma lui caracteristică, obținându-se schema procesului tehnologic.

Procesele tehnologice se clasifică în *procese tehnologice continue și discontinue*, după cum acestea se realizează în *utilaje cu funcționare continuă sau periodică*.

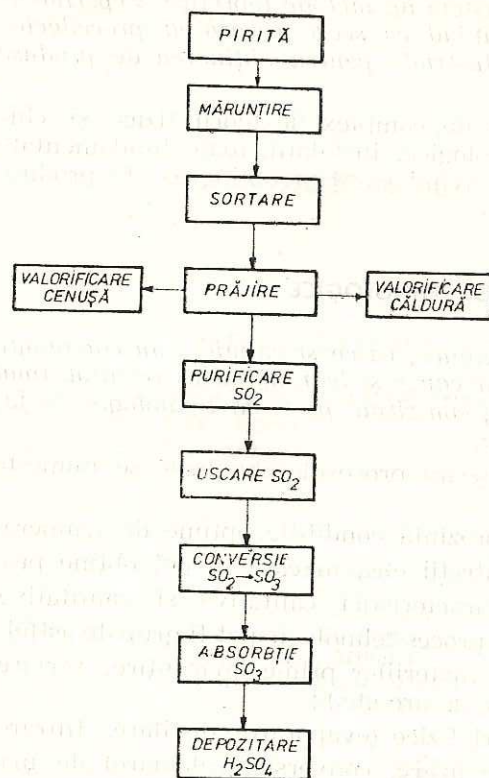


FIG. I.1. Fluxul tehnologic la fabricarea acidului sulfuric.

În procesele continue, materialele sînt introduse continuu în instalație, iar produsele rezultate sînt evacuate tot continuu.

În procesele discontinue, produsele se alimentează și se evacuează periodic (în șarje), la intervale determinate de condițiile impuse de proces.

*Materiile prime* cuprind totalitatea substanțelor naturale sau sintetice de origine minerală sau organică necesare obținerii diferitelor produse chimice.

*Produsele finite* sînt acele substanțe, care fiind rezultatul final al desfășurării unui proces tehnologic, corespund unor norme legale de calitate.

*Semifabricatele* sînt acele produse, care evacuate din proces, în una din fazele intermediare ale desfășurării fluxului tehnologic, au caracteristici dife-

rite de ale produsului care s-ar fi obținut la sfîrșitul procesului.

*Materialele auxiliare* sînt produsele care intră în procesul de producție ca ajutoare, fără să se găsească în produsul finit (apă, abur, energie).

## B. EFICIENȚA PROCESELOR TEHNOLOGICE

### 1. INDICATORII TEHNICO-ECONOMICI

Pentru a arăta că procesul tehnologic ales este cel adecvat obținerii industriale a unui produs, trebuie să se demonstreze superioritatea eficienței. Cifrele cu ajutorul cărora se exprimă eficiența, reprezentînd nivelul de folosire a utilajelor, a materialelor și a forței de muncă, se numesc *indicatori tehnico-economici*.

Principalii indicatori, care arată modul de folosire al utilajelor sînt :

— fondul de timp, care reprezintă durata de folosire a utilajului și se exprimă în zile (ore) ;

— productivitatea instalației, care reprezintă cantitatea de produs obținută în unitatea de timp, raportată la mărimea caracteristică utilajului de bază (volumul sau suprafața sobelor, cuptoarelor, reactoarelor, cantitatea de catalizator).

Modul de folosire al materialelor este indicat prin :

— consum specific sau coeficienți de consum ;

— randament de transformare.

**Coeficientul de consum** se referă la materia primă și la energie.

**Coeficientul de consum al unui reactant** (materie primă) este cantitatea de reactant consumată pentru obținerea unei unități de masă (1 kg, 1 t) de produs. Coeficienții de consum se calculează din bilanțul teoretic și real al procesului.

**Consumul teoretic** este cantitatea de reactat consumată pentru obținerea unității de produs, dacă procesul ar decurge cu un grad de transformare teoretic, adică reactanții introduși s-ar transforma stoechiometric în produsele urmărite.

**Consumul real** ține seama de toate pierderile survenite în timpul desfășurării procesului tehnologic.

**Coeficientul de consum de energie** se definește prin cantitatea de energie consumată pentru obținerea unei unități de masă de produs.



Consumul de energie teoretic este energia necesară obținerii unității de produs, dacă procesul ar decurge stoechiometric, iar pierderile de căldură în exterior ar fi egale cu zero.

Consumul de energie real ține seama de toate pierderile de căldură.

Micșorarea numărului de reacții secundare, care necesită un plus de energie pentru desfășurarea lor, precum și reducerea la minimum a pierderilor de energie prin folosirea izolațiilor sau a unor procese autoterme, face ca indicele energetic real să se apropie de cel teoretic.

**Randamentul** unui proces chimic este raportul dintre cantitatea de produs obținut în condițiile reale din reactor și cantitatea de produs teoretic ce s-ar obține în aceleași condiții reale din reactor.

Randamentul se poate exprima procentual sau zecimal.

Randamentul se referă fie la un întreg proces tehnologic (*randament global*), fie numai la o singură operație din cadrul procesului chimic, denumit în acest caz *randamentul parțial* sau *eficiența* (eficiența talerului, eficiența unei coloane de distilare, eficiența catalizatorului).

Randamentul global este egal cu produsul randamentelor parțiale.

**Eficiența cheltuirii forței de muncă** în procesul de producție o reprezintă *productivitatea muncii*, care se exprimă prin cantitatea de produs obținută de un muncitor în unitatea de timp (t, m<sup>3</sup> etc.) sau lei în unitatea de timp când producția se exprimă în unități valorice.

Un indicator economic principal al producției este *costul de producție* al produsului.

Noțiunea de cost exprimă echivalentul valoric al ansamblului de consumuri ocazionate de fabricarea unui produs, în vederea realizării altor valori. La realizarea unui produs participă :

— forța de muncă care se subdivide în munca pentru sine (retribuții) și în munca pentru societate (produse, beneficii) :

— obiectele muncii (materii prime, auxiliare, energie etc.) ;

— mijloace de muncă (mașini, utilaje, construcții).

Mijloacele de muncă și obiectele muncii formează mijloacele de producție.

Ponderele participativă a acestor elemente fundamentale la valoarea costului de producție se diferențiază astfel :

— mijloacele de muncă își transferă valoarea progresiv în valoarea produsului în ritmul participării instalațiilor, utilajelor la procesul muncii ;

— obiectele muncii transmit valoarea lor integrală în valoarea produsului fabricat, într-un singur ciclu de producție. Aceste valori consumate sînt completate de valoarea rezultată din utilizarea productivă a forței de muncă.

Sinteza structurii costurilor de producție în Republica Socialistă România este :

| <i>Materiale, retribuții</i> | <i>Cheltuieli<br/>regie<br/>secție</i> | <i>Cheltuieli<br/>integrate<br/>întreprin-<br/>dere*</i> | <i>Cheltuieli<br/>desfacere</i> | <i>Beneficiu</i> | <i>Impozit<br/>pe circu-<br/>lația măr-<br/>furilor</i> | <i>Rabat<br/>comercial</i> |
|------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------|
| Prețul cu<br>amănuntul       |                                        |                                                          |                                 |                  |                                                         |                            |
| Prețul de livrare            |                                        |                                                          |                                 |                  |                                                         |                            |
| Prețul de producție          |                                        |                                                          |                                 |                  |                                                         |                            |
| Costul de producție          |                                        |                                                          |                                 |                  |                                                         |                            |
| Prețul de uzină              |                                        |                                                          |                                 |                  |                                                         |                            |
| Prețul de secție             |                                        |                                                          |                                 |                  |                                                         |                            |

În structura costurilor de producție al majorității produselor chimice, ponderea materialelor consumate este dominantă, deci rolul decisiv pentru diminuarea costului de producție îl are reducerea consumurilor specifice de materii prime, materiale, combustibil, energie electrică, adică îmbunătățirea randamentelor cu care se consumă resursele materiale de producție.

## 2. BILANȚUL DE MATERIALE

Bilanțul de materiale este calculul care se utilizează pentru determinarea debitelor de materiale, a schimburilor fizice și chimice ce intervin în fluxul tehnologic, de la introducerea materiilor prime pînă la obținerea produsului finit.



Bilanțul de materiale este necesar atât pentru proiectarea (calculul) utilajelor în care are loc procesul, cât și pentru urmărirea desfășurării lui, în limitele calitative și cantitative stabilite pe baza calculului stoechiometrice, la un grad de transformare teoretic (maxim).

Bilanțul de materiale dă indicații asupra eficienței economice a fabricației respective.

Pentru întocmirea bilanțului de materiale este necesară cunoașterea ecuațiilor stoechiometrice de reacție.

Bilanțul de materiale se definește prin relația de conservare a materiei :

$$\text{materiale intrate} + \text{materiale existente} = \text{materiale ieșite} + \text{materiale rămase}$$

Se pot întocmi bilanțuri de materiale globale, care se referă la întreaga instalație și la toate materialele care intervin în proces, sau bilanțuri parțiale, care se referă la :

- o parte a instalației, la un utilaj sau o parte a acestuia ;
- o singură materie primă, dar pe întreaga instalație ;
- o singură materie primă pentru o parte a instalației, un utilaj sau o parte a acestuia.

Bilanțul se poate efectua luând în considerare întreaga masă de materiale sau un element din compoziția acestora sau se pot exprima într-o mărime echivalentă, neexistentă în masa de reacție, dar care permit ușurarea calculului.

Pentru exemplificare se consideră procedeul de obținere a acidului fosforic pe cale umedă din fosforită și acid sulfuric.

Reacția de bază este următoare :



Teoretic, din calculul stoechiometric, pentru 1 000 kg  $\text{P}_2\text{O}_5$  (pentru ușurarea calculului, bilanțul de fosfor se exprimă în unități echivalente de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) obținut ca acid fosforic, se consumă 1 000 kg  $\text{P}_2\text{O}_5$  din fosforită și 2 300 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%.

Datorită randamentului slab de 93%, pentru 1 000 kg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  obținut se vor consuma practic 1 080 kg  $\text{P}_2\text{O}_5$  și 2 473 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ca substanțe pure) și ținând seama de puritatea reactanților, cantitățile vor fi :

| Materiale intrate | kg           | % $\text{P}_2\text{O}_5$ | kg $\text{P}_2\text{O}_5$ |
|-------------------|--------------|--------------------------|---------------------------|
| Fosforită         | 2 770        | 39                       | 1 080                     |
| Acid sulfuric     | 2 523        | 98                       | 2 473                     |
| Apă               | 2 165        |                          |                           |
| <b>TOTAL</b>      | <b>7 458</b> |                          |                           |

| Materiale ieșite       | kg           | % $\text{P}_2\text{O}_5$ | kg $\text{P}_2\text{O}_5$ |
|------------------------|--------------|--------------------------|---------------------------|
| Acid fosforic          | 3 570        | 28                       | 1 000                     |
| Turtă sulfat de calciu | 3 700        | 2,165                    | 80                        |
| Acid fluorhidric       | 188          |                          |                           |
| <b>TOTAL</b>           | <b>7 458</b> |                          |                           |

Bilanțul de materiale trebuie întocmit periodic, fiind un instrument de lucru al tehnologiei chimice. Se dă un exemplu de calcul al bilanțurilor în procesele ciclice. Un proces ciclic poate fi reprezentat schematic ca în figura I.2. Recircularea constă în separarea amestecului de produse și a materialului nereacționat, care se reintroduce în proces, în amestec cu materia primă proaspătă (sinteza amoniacului, fabricarea ureei etc.). Această metodă dă posibilitatea obținerii unei transformări totale a materiei prime în produs finit.

În cazul de mai sus, materia primă (debit  $A_1$ ) este amestecată cu materialul recirculat (debit  $A_5$ ) obținându-se curentul de produs (debit  $A_2$ ), care este trimis în reactor, unde este parțial convertit în produs.

Din reactor rezultă un amestec de produs finit și materie primă nereacționată (debit  $A_3$ ), care este trimis în separator, unde produsul finit se separă (debit  $A_4$ ) de materialul nereacționat, care formează curentul de recirculat (debit  $A_5$ ) ;

Se consideră că debitul de alimentare  $A_1 = 1\,000$  kg și că gradul de transformare în reactor este  $\eta = 0,5$ .

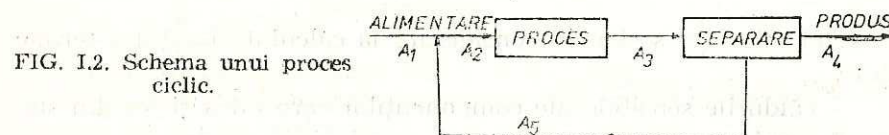


FIG. I.2. Schema unui proces ciclic.



Ecuatiile care descriu procesul sînt :

$$A_3 = 0,5A_2 \quad (\eta = 50\% \text{ la transformarea în reactor}) ;$$

$$A_3 = A_5 \text{ (materialul nereacţionat se recirculă în întregime)} ;$$

$$A_2 = A_1 + A_5 \text{ (alimentarea reactorului compusă din materia primă şi recirculat)} ;$$

$$A_1 = 1\,000 \text{ kg (debitul de materie primă cu care se alimentează sistemul).}$$

Modul de calcul este următorul : se presupune o valoare de încercare pentru  $A_2$  în funcţie de care se calculează toate celelalte mărimi şi în funcţie de acestea, se găseşte o nouă valoare pentru  $A_2$ . Se introduce în calcul noua valoare a lui  $A_2$  şi se repetă calculul, pînă la coincidenţa dintre cele două vîrfuri a lui  $A_2$  : cea presupusă şi cea rezultată din calcul.

### 3. BILANȚUL ENERGETIC

Bilanțul energetic se utilizează la stabilirea randamentelor de energie şi a indicatorilor de consum, la dimensionarea utilajelor. El se defineşte prin ecuația principiului conservării energiei pentru un anume sistem :

$$\text{energii intrate} + \text{energii existente} = \text{energii ieşite} + \text{energii rămase}$$

Bilanțul energiilor se realizează pe o anumită durată de timp pentru întreaga instalație (bilanțuri generale, totale) sau pentru un utilaj, pentru o porțiune din utilaj (bilanțuri parțiale).

Tipurile de energii care intervin într-un proces sînt : energia potențială, cinetică, internă, electrică, luminoasă, de presiune mecanică etc., toate fiind legate prin relația de conservare a energiei.

Pentru a simplifica calculul bilanțului energetic, se efectuează numai bilanțul termic al sistemului, pentru care ecuația devine :

$$\text{călduri intrate } (Q_i) = \text{călduri ieşite } (Q_e)$$

Căldurile care se iau în considerare la calculul bilanțului termic sînt :

— căldurile sensibile ale componentilor care intră şi ies din sistemul considerat ;

— căldurile de reacție ;

— pierderile de căldură.

**Căldurile sensibile** implică o variație a temperaturii în sistem şi se pot determina prin măsurarea temperaturilor la intrarea şi la ieşirea componentilor, a maselor şi a căldurilor specifice, conform ecuației calorimetrice :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t,$$

în care :

$m$  reprezintă masa componentilor participanți ;

$c$  — căldura specifică, care reprezintă cantitatea de căldură necesară unui gram de substanță de a-și ridica temperatura cu un grad Celsius (pentru aceeași substanță ea variază cu temperatura) ;

$\Delta t$  — diferența temperaturii componentilor, la intrarea şi la ieşirea din sistem.

**Căldura de reacție** reprezintă cantitatea de căldură absorbită sau cedată de sistem în urma desfășurării unei reacții chimice. Din acest punct de vedere reacțiile pot fi endoterme şi exoterme.

Căldura cedată sau absorbită la formarea unui mol de substanță, direct din elemente, este denumită *căldură de formare* ; ea este egală şi de semn contrar cu *căldura de descompunere*.

Căldura de reacție a unui sistem depinde numai de starea inițială şi finală a sistemului, fiind independentă de stările intermediare (de mecanismul de reacție). Căldura de reacție este egală cu diferența dintre suma căldurilor de formare a compuşilor rezultați în reacție şi suma căldurilor de formare a reactanților.

**Pierderile de căldură** reprezintă căldura evacuată din sistem, fără posibilitatea de recuperare, fie o dată cu produsele de reacție, fie prin radiație, datorită unei slabe izolări a utilajelor.

Pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, pentru 1 t  $P_2O_5$ , bilanțul termic este următorul :

*Călduri intrate :*

— Călduri de reacție :

— din reacția principală se degajă 1 108 954 kJ (265 300 kcal/t)

— din reacții secundare se degajă 1 106 040,54 kJ (264 603 kcal/t)

— Căldura de diluție :

— pentru acid fosforic 148 172,64 kJ (35 448 kcal)

— pentru acid sulfuric în exces 24 829,20 kJ (5 940 kcal)

Total 173 001,84 kJ (41 388 kcal)



|                                                  |                                |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| — Căldura de hidratare a fosfogipsului . . . . . | 468 745,20 kJ (112 140 kcal)   |
| Total                                            | 2 856 741,58 kJ (683 431 kcal) |

#### Călduri ieșite :

|                                                                                                                                                                        |                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| — din încălzirea reactivilor de la $t = 20^{\circ}\text{C}$ la $t = 80^{\circ}\text{C}$ . . . . .                                                                      | 918 454,68 kJ (219 726 kcal)   |
| — din concentrarea acizilor recirculați . . . . .                                                                                                                      | 650 809,28 kJ (155 696 kcal)   |
| — căldura necesară descompunerii $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , care este de 961,40 kJ (230 kcal/kg $\text{F}_2$ ).                                                        |                                |
| Deci, pentru 1 t de $\text{P}_2\text{O}_5$ , în funcție de conținutul de fluor din roca fosfatică, vor fi necesare 14 451,88 kJ (3 266 kcal/t $\text{P}_2\text{O}_5$ ) |                                |
| — căldura radiată evaluată la 10% din căldura degajată . . . . .                                                                                                       | 158 405,28 kJ (37 896 kcal)    |
| — căldura preluată de sistemul de răcire . . . . .                                                                                                                     | 1 115 420,45 kJ (266 847 kcal) |
| Total                                                                                                                                                                  | 2 856 743,58 kJ (683 431 kcal) |

### C. RAMURILE PRINCIPALE ALE TEHNOLOGIEI CHIMICE

„Tehnologia chimică generală“, ca ramură distinctă a științelor chimice, prezintă problemele esențiale ale tuturor ramurilor industriei chimice.

Tehnologia chimică generală se împarte în mod convențional în „Tehnologie chimică anorganică“ și „Tehnologie chimică organică“, în funcție de particularitățile proceselor, de materiile prime utilizate și de produsele finite obținute.

*Tehnologia chimică anorganică* cercetează procesele chimice anorganice, care pot fi clasificate în :

- procese anorganice de bază (fabricarea acizilor, a bazelor, a sărurilor minerale și a îngrășămintelor chimice) ;
- procese electrochimice (electroliza industrială, procesele de oxidare și reducere electrochimică) ;
- procese metalurgice (obținerea metalelor, a aliajelor feroase și neferoase) ;
- fabricarea materialelor de construcții (sticlă, ciment, ceramică).

*Tehnologia chimică organică* cuprinde :

- sinteza organică de bază (fabricarea compuşilor de mare tonaj) ;

— sinteza organică fină (fabricarea produselor farmaceutice, a insecticidelor, a reactivilor organici etc.) ;

— fabricarea compuşilor macromoleculari (materiale plastice, cauciuc sintetic, fibre artificiale etc.) ;

— fabricarea coloranților ;

— fabricarea produselor alimentare (zaharuri, grăsimi, albume etc.).

Ca unități de bază ale economiei naționale, întreprinderile chimice organice sau anorganice nu-și desfășoară activitatea izolat, ci exercită influențe asupra mediului ambiant, care se reflectă în evoluția tehnică și economică la nivel național. Fiecare întreprindere stimulează prosperitatea materială și spirituală a zonei geografice în care este amplasată, iar succesele tehnice influențează unitățile din aceeași ramură sau din ramuri diferite prin rețeaua cooperării și colaborării.

### D. MATERII PRIME FOLOSITE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

#### 1. MATERII PRIME NATURALE ȘI SINTETICE

În această categorie de materii sînt incluse toate substanțele naturale și sintetice, de origine minerală și organică, necesare obținerii diferitelor produse chimice.

Tehnologia chimică anorganică se ocupă de prelucrarea cu precădere a materiilor prime de natură minerală, iar tehnologia chimică organică utilizează preponderent materii prime de origine organică.

Valoarea industrială a unei materii prime este apreciată după următoarele criterii :

- conținutul în substanță activă ;
- procesul tehnologic necesar prelucrării (parametri, instalație, aparatură de măsură și control etc.) ;
- calitatea produsului obținut în comparație cu produsele similare din țară sau pe plan mondial ;
- potențialul de resurse ale țării din această materie primă sau achiziționarea ei cu efort voluntar minim ;
- condițiile de tehnica securității și protecție a muncii și a mediului înconjurător în timpul prelucrării (toxicitate, agresivitate, poluare) ;



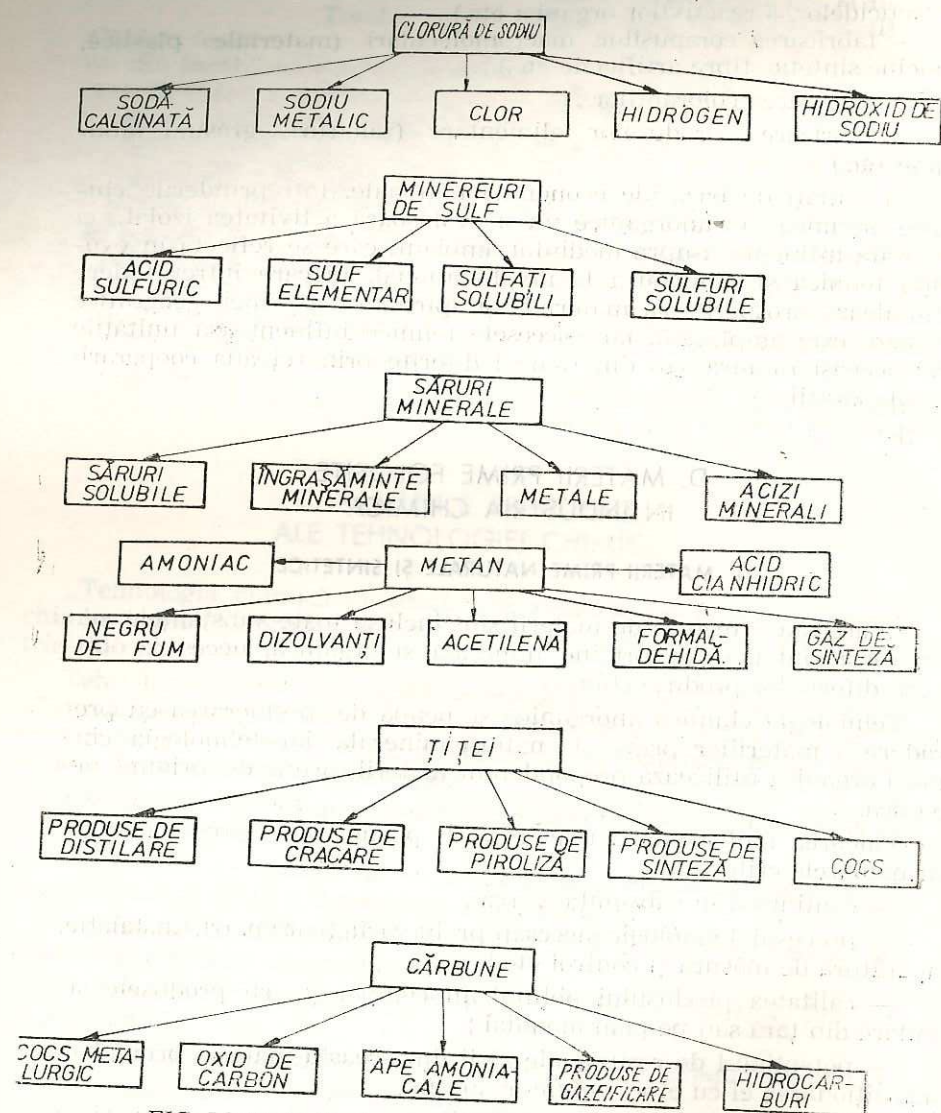


FIG. I.3. Materii prime de bază ale industriei chimice.

— posibilitatea înlocuirii cu materiale sintetice, avînd aceeași eficiență tehnică și economică.

În figura I.3 se prezintă cîteva din materiile prime care stau la baza industriei chimice.

Unele din produsele finite, obținute direct din materiile prime naturale, constituie la rîndul lor materii prime din care se fabrică alți produși chimici (acidul sulfuric, acetilena, clorul, hidroxidul de sodiu, soda calcinată etc.).

Acestea se numesc materii prime sintetice.

Actele oficiale care cuprind normele și prescripțiile privitoare la calitatea, caracteristicile și dimensiunile produselor reprezintă STAS-urile și Normele Interne.

## 2. MATERIALE AUXILIARE

În categoria materialelor auxiliare se încadrează acele produse sau materiale care ajută la desfășurarea unui proces tehnologic, se consumă în procesul de producție, fără să se regăsească în produsele finite (de exemplu, apa pentru răcire, încălzire, aburul etc.).

Ca și materiile prime, materiile auxiliare trebuie să îndeplinească anumite caracteristici calitative, care se încadrează în STAS-uri, iar consumurile pe tona de produs se determină ținînd seama de bilanțurile de materiale sau termice.

## 3. FOLOSIREA RAȚIONALĂ A MATERIILOR PRIME, AUXILIARE ȘI A ENERGIEI

Folosirea rațională a materiilor prime și a energiei înseamnă nu numai respectarea indicilor de consum planificați (determinați conform bilanțurilor), ci și optimizarea acestor consumuri, prin îmbunătățirea randamentelor sau prin înlocuirea materiilor prime deficitare cu altele disponibile.

Economia resurselor materiale este dependentă și de calitatea producției.

Valorificarea deșeurilor industriale prin reintroducerea lor în circuitul economic contribuie considerabil la reducerea consumurilor de resurse materiale prețioase, inclusiv de energie.

O altă metodă de reducere a consumurilor de materii prime și energie este introducerea aparatelor și metodelor moderne de con-



trol a producției, pentru evitarea abaterilor de la parametrii tehnologici, deci evitarea obținerii produselor de slabă calitate, a rebuturilor.

Conform directivelor Congresului al XIII-lea al P.C.R. privind programul de cercetare și dezvoltare în domeniul energiei, pînă în anul 2000, industriei chimice îi revin sarcini de o deosebită importanță și anume :

- modernizarea și optimizarea tehnologiilor de producție în vederea creșterii randamentelor energetice ;

- intensificarea cercetărilor pentru realizarea de tehnologii noi, care să valorifice superior materiile prime din țară cu consumuri energetice cît mai scăzute în domeniul chimiei anorganice, organice, petrochimice, în producția de fibre și fire sintetice, a caucului, maselor plastice etc.

## CAPITOLUL II

### NORME DE PROTECȚIE A MUNCII

#### A. PRINCIPIILE DE BAZĂ ALE LEGISLAȚIEI MUNCII ÎN ROMÂNIA

*Normele de protecție a muncii cuprind totalitatea măsurilor ce trebuie luate pentru asigurarea condițiilor nepericuloase de muncă, pentru prevenirea accidentelor de muncă și a îmbolnăvirilor profesionale.*

În țara noastră îmbunătățirea continuă a condițiilor de muncă, grija pentru apărarea vieții și sănătății oamenilor muncii în procesul de producție, pentru prevenirea accidentelor și a îmbolnăvirilor profesionale, constituie o problemă de Stat, fiind reglementată prin Constituție, Codul muncii, legi și decrete.

În Constituția Republicii Socialiste România se consențează că toți cetățenii au dreptul la muncă, stabilindu-se măsuri de ocrotire a femeilor și a tineretului la locul de muncă, asistență medicală, pensii și ajutoare de boală sau incapacitate de muncă, pentru toți oamenii muncii.

Conform codului muncii, conducerile unităților au obligația să stabilească o dată cu măsurile de realizare a planului de producție corespunzătoare fiecărui loc de muncă și măsuri de combatere a poluării mediului înconjurător.

Răspunderea pentru realizarea deplină a măsurilor de protecție a muncii o au, potrivit atribuțiilor ce le revin, cei care organizează, conduc, coordonează și controlează procesele de muncă în unități.

Toate persoanele încadrate în muncă sînt obligate să cunoască și să respecte normele de securitate și de igienă a muncii în locurile unde își desfășoară activitatea, să folosească și să întrețină în bune condiții mijloacele de producție și de protecție ce le-au fost încredințate.

Încălcarea dispozițiilor legale privitoare la tehnica securității și igiena muncii se constată de organele ierarhic superioare, de către organele Inspecției de Stat pentru Protecția Muncii, de organele sa-



nitare și cele sindicale și atrag răspunderea disciplinară, administrativă, materială sau penală, după caz, potrivit legii.

Măsurile de protecție a muncii se stabilesc prin norme de tehnică securității și igiena muncii, pe locuri de muncă, mașini, utilaje, aparate, instalații, procese tehnologice.

Normele de protecție a muncii sînt de două feluri : norme republicane și norme departamentale.

*Normele republicane* de protecție a muncii se stabilesc de către Ministerul Muncii împreună cu Ministerul Sănătății și sînt obligatorii pentru toate ramurile de producție.

*Normele departamentale* se stabilesc pe baza normelor republicane de către ministere și celelalte organe centrale, sub îndrumarea Ministerului Muncii, fiind specifice unui anume sector de activitate și obligatorii pentru toate organizațiile subordonate organului central care le-a elaborat.

## B. SCOPUL ȘI DOMENIUL DE APLICARE A NORMELOR DE PROTECȚIE A MUNCII

Normele departamentale prevăd că măsurile de protecție a muncii trebuie aplicate în mod efectiv, extinse și perfecționate la nivelul ultimelor realizări ale științei și tehnicii.

Scopul final este acela, ca procesul de muncă să se desfășoare în deplină siguranță, înlăturînd factorii care cauzează îmbolnăviri și accidente. De aceea, fiecare întreprindere din cadrul unui minister sau organ central elaborează individual instrucțiuni de protecție a muncii, care cuprind pe lîngă prevederile din normele departamentale și măsuri de protecție a muncii suplimentare, specifice sectoarelor, secțiilor, atelierelor din întreprinderea respectivă.

Fiecare loc de muncă trebuie să fie prevăzut cu instrucțiuni de protecție a muncii pentru toate activitățile ce se desfășoară, pe care angajații trebuie să le cunoască și să le aplice conștient. În acest scop se realizează instruirea personalului, în mod organizat, în cadrul procesului de producție sau diverse forme de învățămînt.

Legea nr. 5/1965, precum și alte acte normative (legi, H.C.M.-uri, ordine ministeriale) reglementează obligațiile și răspunderile ce revin celor ce organizează, controlează și conduc procesul de muncă, referitor la :

- realizarea și aplicarea măsurilor de protecție a muncii ;
- acordarea, utilizarea și întreținerea echipamentului de lucru și a materialelor igienico-sanitare ;

— propaganda sistematică în vederea aplicării măsurilor de protecție a muncii ;

— acțiunea de îndrumare și control a acestei activități ;

— evidența și raportarea accidentelor de muncă și îmbolnăvirilor profesionale ;

— infracțiuni și răspunderi disciplinare, administrative, materiale pentru încălcarea normelor de protecție a muncii.

Măsurile de protecție a muncii se elaborează pe baza studiilor și experienței, cuprinzînd două discipline :

— tehnica securității muncii ;

— igiena muncii.

## C. TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII

Tehnica securității muncii este partea tehnică a protecției muncii, care studiază și elaborează măsurile de asigurare a securității muncii, studiază cauzele accidentelor și îmbolnăvirilor profesionale și măsurile pentru prevenirea lor, pentru ușurarea efortului fizic.

În cadrul măsurilor de tehnica securității muncii sînt cuprinse și normele cu privire la protecția individuală (asigurarea mijloacelor individuale de protecție, îmbrăcăminte, centuri, măști, încălțăminte etc.).

### 1. ACCIDENTELE DE MUNCĂ

Prin *accident de muncă* se înțelege vătămarea violentă a organismului, precum și intoxicația acută profesională, care se produc în timpul procesului de muncă sau în îndeplinirea îndatoririlor de serviciu și care provoacă incapacitatea temporară de muncă de cel puțin o zi, invaliditate sau deces.

Accidentele de muncă se clasifică în :

— accidente care produc incapacitate de cel puțin o zi ;

— accidente care produc invaliditate ;

— accidente mortale.

Accidentarea a cel puțin trei persoane în același timp și din aceeași cauză se consideră *accident colectiv*.

Accidentele de muncă pot fi grupate în : accidente mecanice, electrice, intoxicații, arsuri (termice sau chimice).

**Accidentele mecanice** (traumatisme). *Cauzele generale* care produc traumatismele sînt :



— fluctuația angajaților în locuri de muncă grele, cum sînt la : concasare, malaxare, ambalare, transport etc. ;

— manipularea imprudentă a uneltelor în timpul lucrului, datorită lipsei de disciplină ;

— defecțiuni la unele utilaje ;

— deficiențe în organizarea muncii, în întreținerea igienică a locului de muncă ;

— lipsa de calificare profesională ;

— aplicarea insuficientă a normelor de tehnica securității (lipsa apărătoarelor de protecție la toate organele în mișcare, iluminatul slab la locul de muncă, inexistența căilor de acces pentru toate pozițiile de acționare a utilajelor, folosirea utilajelor mecanizate de transport).

Măsurile de prim ajutor vor fi acordate în mod diferențiat, în funcție de tipul traumatismului.

În cazul fracturilor fără hemoragie este necesar ca acestea să se imobilizeze cît mai corect și cît mai aproape de locul accidentului, cu mijloace improvizate (scinduri, bețe) sau specializate, existente la punctul de prim ajutor.

În cazul hemoragiei se vor lua mai întîi măsuri de oprire provizorie a hemoragiei arteriale sau venoase și apoi măsuri în vederea transportării accidentatului la unitatea sanitară specializată.

În cazul plăgilor se aplică pansament peste striviri, tăieturi, înțepături, cu scopul de a opri hemoragia și pentru a proteja împotriva infecției.

**Accidente de muncă produse prin arsuri.** În industria chimică arsurile pot fi provocate de :

— substanțe chimice (acizi, baze, substanțe corosive, caustice etc.) ;

— diverse materiale inflamabile sau fierbinți (vapori supraîncălziți, lichide la temperaturi înalte, flame de la scurtcircuitate electrice, radiații etc.).

Principalele măsuri de prevenire a arsurilor chimice sînt :

— Manipularea, depozitarea, transportul, încărcarea și descărcarea se vor efectua de către persoane instruite, sub supraveghere. Aceștia vor purta echipamentul necesar : măști, ochelari, mănuși. Toate operațiile se vor executa numai cu utilaje și aparatură adecvată.

— La transvazare se vor lua măsuri pentru evitarea stropirilor, prin mecanizarea operației și etanșarea locului respectiv.

— Depozitarea materialelor caustice se va face în încăperi speciale, platforme care corespund normelor de bază contra incendiilor

și de protecție a muncii (ieșiri libere, pardoseală necombustibilă, rigole de scurgere, instrumente de semnalizare etc.).

— Se evită depozitarea în același loc a substanțelor incompatibile : acizi cu baze, acizi cu cianuri etc.

Toate materialele vor fi corect etichetate și ambalate.

Pentru prevenirea arsurilor provocate de explozii, incendii sau substanțe și utilaje fierbinți, trebuie să se evite pericolul electrocutărilor, al flamelor electrice, precum și aprinderi sau explozii provocate de curenți de dispersie (vagabonzi). Pentru aceasta trebuie să se respecte limitele maxime admise pentru tensiuni considerate nepericuloase, să se doteze instalațiile, utilajele, aparatele, cu toate materialele prevăzute în normative, să se respecte condițiile de igienă a muncii.

Acțiunea căldurii sub diverse forme poate produce patru grade de arsuri :

— gradul I — arsuri în suprafață, caracterizate prin roșeața pielii, căldură, dureri, la nivelul arsurii ;

— gradul II — arsuri ale pielii și stratului imediat subiacent, cînd apar bășici pe piele pline cu lichid, care se sparg ușor ;

— gradul III — arsuri de adîncime, cuprinzînd mușchi, vase, nervi, pînă la nivelul oaselor, în care caz apar cruste, pielea devine cretonată, de culoare brună ;

— gradul IV — pielea este arsă în toată grosimea ei, țesuturile sînt mortificate.

După întinderea suprafeței arse, arsurile se clasifică :

— peste 10%, arsură gravă ;

— peste 25% ,poate deveni mortală ;

— peste 65%, șansele de salvare devin reduse.

Cunoașterea tipului de arsură, precum și proveniența ei este necesară deoarece măsurile de prim ajutor se aplică în mod diferit, în raport cu aceste criterii.

— În cazul aprinderii hainelor, accidentatul va fi culcat la pămînt și acoperit, pentru a suprima oxigenul ce întreține arderea.

— Cînd arsura s-a produs cu lichide fierbinți, dar nu sînt bășici, se aplică apă rece (fără presiune) pe toată suprafața pentru a scurta timpul de contact al căldurii cu pielea.

— În cazul arsurii cu substanțe chimice se va spăla imediat cu foarte multă apă timp de 10—15 min.

— Cînd arsurile sînt provocate de flacăra electrică se deconectează mai întîi rețeaua sau se scoate accidentatul prin îndepărtarea firelor cu obiecte izolate.



După aceea se aplică următoarele măsuri de prim ajutor :

- pentru calmarea durerilor se administrează băuturi căldute (ceai, sirop), deoarece în raport cu suprafața arsă se pierde cantități mari de ser și de lichide ;

- în caz de electrocutare se face respirație artificială ;

- se imobilizează zona arsă ;

- se aplică tratamentul local.

Pentru arsuri de gradul II, bășicile formate nu trebuie sparte ; dacă arsura se întinde pe suprafață mare nu se pansează, accidentatul se acoperă cu cearșaf steril.

Pentru arsurile de gradul III și IV se aplică un pansament ușor, după dezinfectare, și se iau măsuri pentru prevenirea șocului, până la transportul la spital.

**Electrocutări.** Vătămarea periculoasă a organismului sub influența curentului electric, care produce stopul cardiac sau carbonizarea corpului, poate avea loc prin atingerea directă sau indirectă cu utilajele, echipamentele sau conductorii electrici, care se găsesc sub tensiune.

*Pentru prevenirea riscului de accidentare prin contact direct,* trebuie să se ia următoarele măsuri :

- Toate elementele conducătoare de curent electric trebuie să fie montate la nivele inaccesibile, vor fi izolate, prevăzute cu elemente de blocare electrică sau mecanică, îngrădite sau carcasate.

- Toate amplasamentele electrice de la locul de muncă vor fi izolate suplimentar pentru a împiedica posibilitatea atingerii elementelor metalice, între care există diferență de potențial.

- Dotarea și folosirea corespunzătoare a mijloacelor individuale de protecție.

*Pentru prevenirea riscului de accidentare prin atingere indirectă cu curentul electric,* trebuie să se ia următoarele măsuri :

- folosirea tensiunilor nepericuloase ;

- legarea utilajelor mobile și fixe la pământ și la nul ;

- izolarea suplimentară de protecție a utilajului electric ;

- asigurarea posibilității deconectării automate.

Măsurile de prim ajutor constau din :

- scoaterea accidentatului de sub tensiune prin deconectare ;
- aplicarea de urgență a respirației artificiale.

**Intoxicații.** După acțiunea lor specifică, agenții intoleranți se clasifică în :

- *substanțe toxice cu acțiune iritativă*, care se manifestă imediat după contactul cu organismul : clorul, dioxidul de sulf, oxizii de azot etc. ;

- *substanțe toxice de acumulare*, care, pătrunse în sînge, au acțiune negativă ce se desfășoară în timp : plumbul, solvenții organici, mercurul, sulfura de carbon etc.

Cauzele care provoacă intoxicațiile sînt :

- neatenții ale utilajelor ;

- lipsa avertizoarelor acustice sau odorizante pentru semnalarea concentrațiilor periculoase ;

- nerespectarea regulilor de igienă în timpul desfășurării activității, în timpul meselor.

Măsurile de prevenire a intoxicațiilor sînt :

- izolarea zonei de lucru de degajări de gaze sau vapori toxici ;

- introducerea unor pauze sau reducerea timpului de lucru, conform normelor în vigoare ;

- folosirea alimentației antidot (lapte sau apă carbogazoasă) în timpul lucrului, a echipamentului de lucru și de protecție.

Măsurile de prim ajutor în caz de intoxicații sînt :

- scoaterea accidentatului din mediul toxic ;

- schimbarea hainelor de lucru ;

- spălarea suprafeței pielii (cu apă și săpun) și eliberarea căilor respiratorii de corpuri străine ;

- încălzirea intoxicatului pentru a evita pierderea de căldură ;

- aplicarea respirației artificiale ;

- transportul la punctul de prim ajutor.

Organizarea prevenirii și stingerii incendiilor la locul de muncă constă în organizarea normală a echipelor de stingere a incendiilor pe schimburi și instruirea acestora cu sarcini privind :

- conducerea operațiilor de stingere ;

- anunțarea izbucnirii incendiilor la pompieri și la conducerea întreprinderii ;

- organizarea evacuării persoanelor și a bunurilor materiale conform planului de evacuare ;

- utilizarea mijloacelor de stingere a incendiilor (hidranți, stingătoare și alte mijloace).

## 2. BOLILE PROFESIONALE

*Bolile profesionale sînt afecțiunile care se produc ca urmare a exercitării unei meserii sau a unei profesii, cauzate de factori nocivi, fizici, chimici sau biologici caracteristici locului de muncă, precum și de suprasolicitarea diferitelor organe sau sisteme ale organismului în procesul de muncă (intoxicații lente, deformări ale coloanei etc.).*



Declararea bolilor profesionale se face de către medicii întreprinderii, iar cercetarea pentru stabilirea cauzelor, măsurilor pentru prevenirea lor, se face împreună cu Inspectoratul Sanitar de Stat pentru Protecția muncii.

Intoxicația acută profesională se declară și se cercetează atât ca boală profesională, cât și ca accident de muncă.

## D. NORME DE IGIENĂ A MUNCII PENTRU EVITAREA ÎMBOLNĂVIRILOR PROFESIONALE ȘI A ACCIDENTELOR

### 1. IGIENA LOCULUI DE MUNCA

Normele republicane de protecție a muncii, precum și normele departamentale cuprind și normele de igienă a muncii, care se referă la asigurarea unor condiții optime de lucru pentru evitarea accidentelor și a îmbolnăvirilor profesionale.

Condițiile caracteristice ramurii chimiei, care pot influența starea de sănătate a muncitorilor sînt :

- microclimatul (temperatura, umiditatea, zgomotul, vibrațiile) ;
- condițiile de iluminat ;
- ventilația.

**Temperatura și umiditatea.** Organismul uman este un termostat la temperatura de 37°C, menținut în echilibru, prin pierderea și producerea permanentă a căldurii proprii.

Pentru ca organismul să poată pierde căldura produsă în cursul desfășurării muncii, trebuie să existe o diferență de temperatură între suprafața pielii (25°C) și temperatura aerului înconjurător ; de asemenea să existe o mișcare a aerului, precum și o umiditate relativă scăzută a acestuia.

Desfășurarea activității în condiții de temperatură ridicată poate provoca reducerea capacității de muncă prin instalarea oboselii, sau poate duce la apariția unor îmbolnăviri profesionale, ca : supraîncălzirea, șocul de căldură, crampele musculare, care pot provoca oprirea inimii.

Combaterea căldurii se poate realiza prin soluții locale de protecție ;

- izolarea utilajelor, cu dispozitive de protecție ;
- folosirea unui echipament de protecție corespunzător ;
- montarea unor dușuri sau perdele de apă ;

— consumarea lichidelor carbogazoase pentru completarea apei și a sărurilor evacuate prin transpirație etc. ;

— folosirea ventilației naturale sau artificiale.

**Zgomotele și vibrațiile** acționează fie asupra sistemului neuro-psihic, fie asupra organului auditiv în funcție de intensitate, pregnantă și timbru.

Pentru atenuarea zgomotelor și vibrațiilor sub limitele admise trebuie să se ia următoarele măsuri :

- amplasarea rațională a obiectivelor surse de zgomot ;
- atenuarea nivelului de zgomot prin mijloace tehnice corespunzătoare (izolații, antifonare etc.) ;
- captușirea pereților încăperilor de lucru cu materiale absorbante de zgomote ;
- montarea de panouri izolante, perpendiculare pe direcția de propagare a zgomotului ;
- amplasarea utilajelor care produc vibrații numai la nivele inferioare.

**Iluminatul** este un alt element important în ambianța de lucru care poate influența starea de sănătate și capacitatea de muncă.

Încăperile de lucru trebuie să dispună de lumină naturală directă, iar în cazul cînd lumina naturală nu este suficientă trebuie să se prevadă și instalații de iluminare artificială.

Iluminatul trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

- să lumineze zona de lucru și obiectul muncii ;
- să fie uniformă și să distribuie corect efectele de strălucire, fără să provoace manifestări de orbire ;
- instalația de iluminat, ferestrele, geamurile să fie întreținute în condiții optime de curățenie și îngrijire ;
- amplasarea corectă a corpurilor de iluminat local, astfel încît să nu provoace fenomene de orbire (se vor monta conform normelor în vigoare).

**Ventilația.** Pentru reducerea riscului produs de condițiile neigienice de climat la locurile de muncă expuse, pentru îndepărtarea nocivităților (pulberi, substanțe toxice, ceață etc.) pe lângă măsurile pentru îmbunătățirea proceselor tehnologice și a operațiilor auxiliare, trebuie să se ia măsuri pentru ventilația aerului.

Pentru micșorarea gradului de poluare al atmosferei și limitarea acțiunii dăunătoare asupra populației, gazele arse și substanțele toxice din diverse instalații trebuie purificate înainte de a fi eliminate.



## 2. IGIENA PERSONALA

Pentru a completa măsurile tehnice luate în instalații, pentru desfășurarea lucrului în condiții nepericuloase privind protecția muncii și igiena locului de muncă, este necesar ca fiecare salariat să utilizeze echipamentul și materialele de protecție individuală prevăzute în normative (unguente, săpun etc.).

Este interzisă purtarea halatelor, șorturilor, hainelor cu manșetă largă, neîncheiate, rupte sau murdare. Echipamentul de protecție se poartă în timpul îndeplinirii muncii, fiind interzisă scoaterea lui din incinta întreprinderii.

În fiecare încăpere, la fiecare loc de muncă se va păstra ordinea și curățenia, fiind interzise acumularea oricăror materiale (ambalaje, rebuturi, reziduuri etc.).

Asistența medico-sanitară a muncitorilor reprezintă o problemă de stat.

Fiecare angajat trebuie să fie examinat medical și să primească avizul dacă este apt din punct de vedere al capacității de muncă.

## E. PREVENIREA ȘI COMBATEREA INCENDIILOR ȘI EXPLOZIILOR

Actele normative în vigoare și instrucțiunile Ministerului de Interne indică prevederile referitoare la prevenirea și combaterea incendiilor pentru toate sectoarele activității economice.

Organizarea prevenirii și stingerii incendiilor la locul de muncă constă în organizarea normală a echipelor de stingere a incendiilor pe schimburi și instruirea acestora cu sarcini privind :

- conducerea operațiilor de stingere ;
- anunțarea izbucnirii incendiilor la pompieri și la conducerea întreprinderii ;
- organizarea evacuării persoanelor și a bunurilor materiale conform planului de evacuare ;
- utilizarea mijloacelor de stingere a incendiilor (hidranți, stingătoare și alte mijloace).

Pentru prevenirea incendiilor, în majoritatea instalațiilor de sinteză, rețelele electrice (inclusiv rețeaua de iluminat) și utilajele care folosesc energie electrică sînt în execuție antiexplozibilă.

Regulile de bază care trebuie avute în vedere în procesul de producție sînt :

- evitarea apariției oricărei surse întîmplătoare de aprindere ;
- sesizarea oricărei defecțiuni în starea și funcționarea utilajelor și luarea de măsuri urgente pentru remediere.

## CAPITOLUL III

### APA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

#### A. IMPORTANȚA ȘI UTILIZAREA APEI

Apa determină natura lumii fizice și biologice pe planeta noastră și reprezintă cea mai importantă substanță chimică. Apa este un constituent major al corpului animal și al mediului înconjurător în care trăim.

În industria chimică apa se folosește ca materie primă, ca mijloc de răcire și de încălzire, în procesele de dizolvare, recristalizare, purificare, distilare, antrenare, hidroliză, ca mediu de reacție etc.

Apa este cea mai răspîdită substanță în natură. Ea se găsește în toate cele trei stări de agregare : sub formă de vapori în atmosferă, sub formă lichidă în riuri, lacuri, mări și oceane și sub formă solidă în zapadă și gheață. În scoarța pămîntului se găsește apă de infiltrație și mari cantități de apă legată sub formă de apă de constituție sau apă de cristalizare în diferite minerale.

*Apa naturală* sau *apa brută* nu este niciodată pură. Ea este impurificată cu oxigen, azot, amoniac, dioxid de carbon, oxizi de azot, hidrogen sulfurat, dioxid de sulf și trioxid de sulf și unele substanțe organice.

*Apa riurilor* dizolvă sărurile a căror natură depinde de compoziția straturilor pe care le întîlnește. Astfel, apa dizolvă carbonații sub formă de carbonați acizi, sulfatii de calciu și magneziu, formînd ape dure.

*Apa mărilor* conține săruri de sodiu, potasiu, magneziu, calciu și fier sub formă dizolvată.

După compoziția chimică a sărurilor care predomină, apele naturale pot fi *ape calcaroase*, care conțin săruri de calciu, *ape feruginoase*, care conțin suspensii de hidroxid de fier, *ape alcaline*, care conțin carbonați acizi alcalini și alcalino-pămîntoși, *ape selenitoase*, care conțin sulfatii de calciu și magneziu.



## B. DURITATEA APEI

Prin duritatea apei se înțelege cantitatea totală de săruri de calciu și de magneziu exprimate în miligrame oxid de calciu, conținută într-un litru de apă. Exprimarea durității se face în grade de duritate. Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO/l apă. Duritatea poate fi :

— *temporară*, când este dată de conținutul de săruri de calciu și magneziu aflate sub formă de carbonat acid și care poate fi înlăturată prin fierbere ; de exemplu, carbonatul acid de calciu prin fierbere se descompune cu formare de carbonat de calciu insolubil ;

— *permanentă*, când este dată de conținutul de săruri de calciu și magneziu ale acizilor tari ( $H_2SO_4$ , HCl).

Prin însumarea durității temporare și permanente se obține duritatea totală.

După valoarea durității exprimate în CaO, apele industriale se clasifică în :

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| — ape foarte moi  | 5 grade duritate ;     |
| — ape moi         | 5—10 grade duritate ;  |
| — ape mijlocii    | 10—20 grade duritate ; |
| — ape dure        | 20—30 grade duritate ; |
| — ape foarte dure | 30 grade duritate.     |

Calitățile cerute apei industriale depind de tipul și parametrii procesului tehnologic și se stabilesc pentru fiecare caz în parte. De exemplu, în fabricile de zahăr, prezența sulfatului de calciu poate provoca precipitarea zaharatului de calciu, iar prezența clorurii de sodiu împiedică cristalizarea zahărului din soluție. În instalațiile de flotație nu sînt admiși hidroxizii coloidali ai fierului și ionii de cupru, iar duritatea trebuie să fie de maximum 8 grade. Oriunde ar fi întrebuințată, apa trebuie să conțină cît mai puține suspensii și să nu fie corosivă.

Sărurile din apă, dacă nu sînt înlăturate, se depun sub formă de crustă pe pereții cazanelor. Crusta formează un strat izolator necesitînd un consum suplimentar de energie.

Prezența unor impurități de natură anorganică și organică în apă are o influență deosebită asupra desfășurării reacțiilor chimice. Din această cauză, apele folosite în industrie trebuie purificate.

## C. METODE DE PURIFICARE A APELOR

### 1. PURIFICAREA APELOR POTABILE

Purificarea apelor potabile are drept scop îndepărtarea sărurilor de calciu și de magneziu sau a compuşilor organici și a eventualelor microorganisme din apa brută. Apele de suprafață conțin și materiale în suspensie, de aceea se urmărește în primul rînd limpezirea lor prin decantare, iar datorită conținutului mare de bacterii se supun unui proces de sterilizare. Limpezirea poate fi realizată prin sedimentare, coagulare și filtrare. Filtrarea se realizează prin trecerea apei prin straturi de materiale poroase granulare, de obicei, din nisip. La trecerea prin nisip, apa încărcată cu suspensii se limpezește datorită adsorbției (particulele în suspensie fixîndu-se pe suprafața granulelor de nisip), și reținerii particulelor în spațiile dintre granulele materialului filtrant.

*Filtrele de nisip* se folosesc la filtrarea apelor potabile destinate marilor orașe și constau din bazine de beton armat cu o suprafață de 200—300 m<sup>2</sup>, umplute cu mai multe straturi de nisip și pietriș. Primul strat este format din nisip fin, urmat de două straturi de nisip cu granulație mai mare și un al patrulea strat alcătuit din piatră sfărîmată. Apa străbate aceste straturi de sus în jos și se scurge din filtru printr-un sistem de canale colectoare. În funcție de debitul de filtrare, filtrele pot fi : filtre lente și filtre rapide.

*Filtrele lente* se caracterizează prin formarea unei membrane biologice la suprafață, care sterilizează apa.

*Filtrele rapide* sînt construite cu nisip de dimensiuni mai mari și necesită o limpezire prealabilă a apei cu coagulanți.

Curățirea filtrului are loc prin înlăturarea unui strat de nisip de la suprafață de 10—15 cm sau spălarea cu apă filtrată introdusă de jos în sus. În mod obișnuit, o instalație de filtrare se compune dintr-un număr mare de filtre, care să permită desfășurarea procesului în mod continuu, spălarea filtrelor realizîndu-se succesiv.

Eliminarea microbilor patogeni din apele potabile se face prin *sterilizarea* cu clor, ozon, permanganat de potasiu sau de calciu, sau prin procedee fizice cu ajutorul radiațiilor ultraviolete. Se utilizează frecvent sterilizarea cu ajutorul clorului gazos. Folosirea ozonului în același scop a fost abandonată din cauza costului ridicat.



Purificarea apelor industriale se realizează în scopul utilizării lor în procesele tehnologice de fabricație. În vederea realizării acestui scop, se utilizează atât procedee fizice cât și chimice în funcție de scopul urmărit, de sursa de apă brută și de condițiile economice locale.

Aproape în toate cazurile, în industrie, se realizează o demineralizare. Procesul demineralizării constă în îndepărtarea sărurilor dizolvate prin procedee electroosmotice, termochimice și chimice. Îndepărtarea sărurilor care dau duritate apei se numește *dedurizare*.

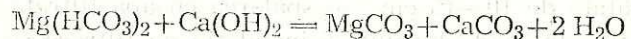
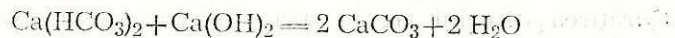
Cele mai răspândite procedee de purificare sînt procedeele chimice. Procedeele chimice se împart în :

- procedee care folosesc reactivi chimici ;
- procedee care folosesc schimbători de ioni.

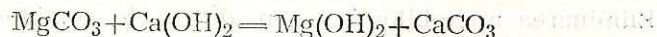
#### a. Procedee de purificare cu reactivi chimici

Procedeul de purificare cu hidroxid de calciu și carbonat de sodiu, cunoscut în industrie sub denumirea de procedeul var-sodă, se bazează pe faptul că hidroxidul de calciu precipită carbonații acizi care alcătuiesc duritatea temporară și neutralizează dioxidul de carbon. În același timp, carbonatul de sodiu precipită sărurile care formează duritatea permanentă.

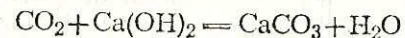
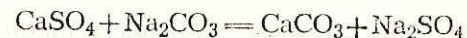
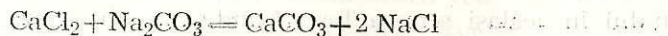
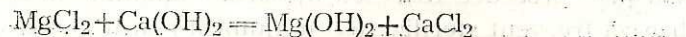
Se cunosc două variante ale acestui procedeu : cu var rece și cu var cald. Ionii de calciu din apa dură sînt îndepărtați sub formă de  $\text{CaCO}_3$ , iar ionii de magneziu sub formă de  $\text{Mg(OH)}_2$ . Au loc reacțiile :



Carbonatul de magneziu solubilizat va reacționa mai departe formînd hidroxid de magneziu și carbonat de calciu conform ecuației :



Sărurile de calciu și de magneziu reacționează în modul următor :



Procedeul cu var cald se întrebuițează, mai ales, pentru purificarea apei folosite la alimentarea cazanelor de abur. Desfășurarea procesului are loc la temperatura de 50—60°C, fapt care accelerează reacțiile, ajută la decantarea nămolului și la descompunerea parțială a carbonaților acizi. Înainte de tratarea apei cu var și sodă, apa este analizată pentru a se cunoaște conținutul în săruri și pentru a doza corect reactanții. Se procedează în felul următor :

- se dozează sărurile solubile de calciu ( $D_{Ca}$ ) ;
- se dozează sărurile solubile de magneziu, care se exprimă în mg  $\text{MgO}$  și se transformă în cantitatea echivalentă de  $\text{CaO}$  prin înmulțire cu factorul 1,4 ( $D_{Mg}$ ) ;
- se dozează  $\text{CO}_2$  corespunzător carbonaților acizi ;
- se dozează  $\text{CO}_2$  liber conținut de unele ape naturale.

Cantitatea de  $\text{Ca(OH)}_2$  necesară, exprimată în mg  $\text{CaO}$  la 1 l de apă este dată de :

$$\text{mg/l CaO} = \text{CO}_2 \text{ (din bicarbonați)} + \text{CO}_2 \text{ (liber)} + D_{Mg}$$

Cantitatea de sodă adăugată apei brute este dată de :

$$\text{mg/l Na}_2\text{CO}_3 = (D_{Ca} + D_{Mg}) - \text{CO}_2 \text{ (din bicarbonați)} \cdot 1,893$$

Factorul 1,893 exprimă corespondența  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , știind că la 1 mol de  $\text{CaO}$  (56 g), corespunde 1 mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (106 g). Pentru 1 g de  $\text{CaO}$  sînt necesare  $\frac{106}{56} = 1,893$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Fazele procesului industrial sînt următoarele :

- încălzirea apei cu abur rezidual ;
- introducerea varului și a sodei ;
- realizarea reacției de dedurizare, depunere și îndepărtare a nămolului ;
- filtrarea apei dedurizate ;
- spălarea periodică a filtrului și evacuarea nămolului din instalație.

O instalație cu funcționare continuă constă din rezervoare pentru prepararea și dozarea reactivilor, o instalație de purificare propriu-zisă, pompe pentru introducerea și evacuarea apei și aparate de măsură și control. În figura III.1 este prezentată schema generală a unei instalații de purificare.



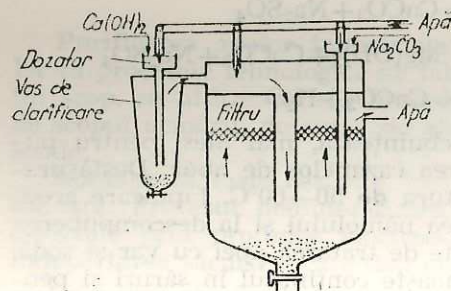


FIG. III.1. Instalație pentru purificarea apei cu var și sodă.

in sus printr-un strat de filtrare și evacuată pe la partea superioară a acesteia. O purificare mai vansată poate fi făcută printr-un adaos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în exces și purificare suplimentară cu fosfat trisodic, când are loc formarea unui precipitat de fosfat tricalcic, care decantează mult mai ușor decât  $\text{CaCO}_3$ . În alte cazuri se urmărește eliminarea aluminatului de calciu printr-un adaos de aluminat de bariu.

#### b. Procedul de purificare a apei cu ajutorul schimbătorilor de ioni

Procedul este cel mai răspândit în industrie și se bazează pe principiul schimbului de ioni. După natura materialelor folosite sînt cunoscute două grupe de procedee :

- procedee care folosesc permutiți sau zeoliți naturali și artificiali ;
- procedee care folosesc schimbători de ioni de natură organică.

**Purificarea cu permutiți.** Permutitul este un aluminosilicat de sodiu hidratat :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,

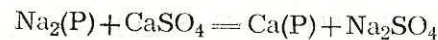
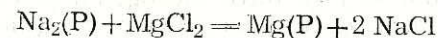
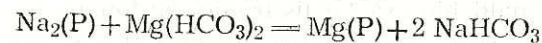
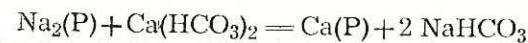
în care :

$\text{R}_2\text{O}_3$  este  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;

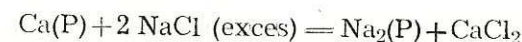
$n, x$  — exprimă cantități variabile de apă ( $n=5$ ).

Acest material reține ionii de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  din soluție și cedează ionii de  $\text{Na}^+$ . Permutitul după completa epuizare se regenerează prin spălare cu o soluție saturată de clorură de sodiu.

Ecuațiile reacțiilor care au loc în acest proces sînt :



Reacția de regenerare este următoarea :



Prin acest procedeu se elimină cationii de calciu și de magneziu din apa inițială. Instalația constă dintr-un rezervor cilindric în care se introduce stratul de permutit sau zeolit așezat în mod obișnuit pe un strat de pietriș și dintr-un număr de două rezervoare auxiliare folosite pentru depozitarea saramurii. Apa de purificat se introduce sub presiune, străbate stratul de permutit și se evacuează la partea inferioară. Spălarea și regenerarea stratului de permutit are loc în sens invers. Acest procedeu este avantajos, prin aceea că nu necesită o reglare specială în condițiile în care duritatea apei variază de la o zi la alta. Dintre zeoliții naturali, în industrie, cel mai utilizat este glauconitul, care prezintă o capacitate mare de schimb cationic. Cationul de schimb din glauconit este potasiul. Glauconitul natural este cunoscut sub denumirea de nisip verde și are compoziția :  $\text{SiO}_2$  45—50%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  20—25%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7—15%,  $\text{K}_2\text{O}$  5—15%,  $\text{CaO}$  2—3%,  $\text{Na}_2\text{O}$  max 1%, apă de constituție 10%. Glauconitul se reactivează prin calcinare la 600—800°C.

Permutitul este un zeolit artificial și se poate prepara prin încălzirea la 1300°C a unui amestec de caolin, cuarț, carbonat sau sulfat de sodiu și cărbune. Compoziția permutitului este următoarea :

$\text{SiO}_2$  40—60%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25—38%,  $\text{Na}_2\text{O}$  10—30%.

În industrie se folosesc metode mixte de dedurizare cu schimbători de cationi, și anume prin folosirea zeoliților hidrogenați  $\text{H}_2\text{Ze}$  și a zeoliților de sodiu,  $\text{Na}_2\text{Ze}$ . Zeolitul hidrogenat se regenerează prin spălare cu acid sulfuric diluat.

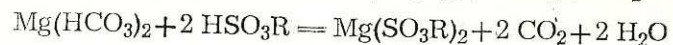
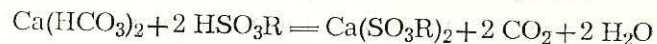
**Procedee de purificare care folosesc schimbători de ioni de natură organică.** Acești schimbători de ioni au fost obținuți pe cale sintetică și au avantajul că sărurile solubile din apă pot fi îndepăr-



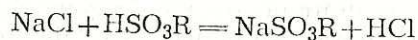
tate în totalitate. Schimbătorii de ioni se împart în cationiți și anioniți.

Cationiții pot proveni din substanțe organice naturale de tipul lignit, cărbune, cocs, rumeguș de lemn și din rășini sintetice de tipul fenol formaldehidă sau polistirenice sulfonate.

Schimbul de ioni se face între hidrogenul activ al grupării sulfonice și cationul sărurilor din apă conform reacțiilor :

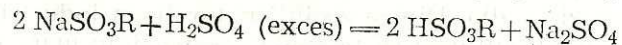
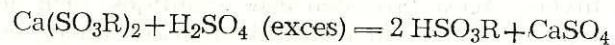


Acidul carbonic format se descompune în dioxid de carbon și apă și poate fi ușor îndepărtat. Sulfatii și clorurile reacționează după cum urmează :

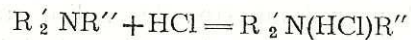


Rezultă de aici acizi liberi.

Regenerarea masei de purificare se face cu acid sulfuric :

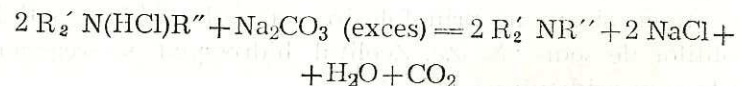


Regenerarea cationiților poate fi făcută și cu o soluție saturată de clorură de sodiu. Prin folosirea cationiților în procesul de purificare, durezza apei scade la 35 grade de durezza. Apa astfel acidulată, care rezultă din proces, trece în treapta a II-a de purificare, unde are loc neutralizarea în prezența anioniților obținuți prin policondensarea aminelor cu aldehida formică. Reacția de neutralizare este următoarea :



în care R' indică hidrogenul.

Regenerarea anioniților se face prin spălare cu o soluție de carbonat de sodiu :



Prin acest tratament apa este complet dedurizată.

În figura III.2 este prezentată o instalație de dedurizare a apei cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

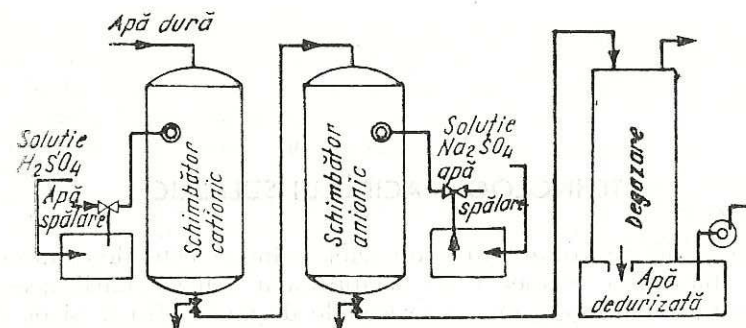


FIG. III.2. Schema instalației de dedurizare a apei cu schimbători de ioni.

Pentru purificarea apei în prima treaptă, apa brută se supune unui proces de purificare cu schimbătorul cationic, după care trece într-un neutralizator venind în contact cu anionitul. Înainte de folosire, apa este trecută printr-o instalație de degazare pentru eliminarea dioxidului de carbon. Instalația mai este prevăzută cu rezervoare de stocare cu soluție acidă și alcalină necesare etapelor de regenerare. Pentru evitarea coroziunii, coloana de purificare cu cationit este căptușită cu un strat protector de cauciuc, iar coloana de purificare cu masa anionică este grunduită cu asfalt. În multe cazuri, instalația în totalitate este construită din tablă de policlorură de vinil.

### 3. PURIFICAREA APELOR REZIDUALE

Apele reziduale industriale au o compoziție chimică extrem de variată. Epurarea apelor provenite din fabricile de produse chimice anorganice urmărește separarea suspensiilor și neutralizarea acestora înainte de a fi evacuate în riuri. Sărurile toxice solubile, precum și sărurile care pot precipita ușor sînt separate prin precipitare.

În fabricile producătoare de acizi rezultă ape reziduale acide, care înainte de evacuare la canal, trebuie neutralizate. Sînt considerate ape reziduale dăunătoare, apele care au un pH mai mic de 4 sau mai mare de 11, precum și amestecul de ape industriale și menajere cu un pH mai mic de 6,5 și mai mare de 9. Neutralizarea se realizează, în general, cu lapte de var, în decantoare construite în acest scop.



## CAPITOLUL IV

### TEHNOLOGIA ACIDULUI SULFURIC

Ritmul de dezvoltare al industriei chimice este determinat de natura materiilor prime și de posibilitatea achiziționării acestora, precum și de cerințele mereu crescînde de acid sulfuric și de derivați ai săi. S-au modernizat și optimizat instalațiile vechi de la: Baia Mare, Valea Călugărească, Copșa Mică și s-au dat în folosință linii tehnologice noi la: Năvodari, Turnu Măgurele, Bacău, Valea Călugărească.

Acidul sulfuric este folosit aproape în toate ramurile economiei naționale: în industria chimică (organică și anorganică), în industria petrochimică, în industria metalurgică și constructoare de mașini, în industria ușoară, în industria textilă, în agricultură etc.

Concomitent cu creșterea producției de acid sulfuric crește și producția sortimentelor de produse derivate, sulfați, sulfiți, dioxid de sulf, trioxid de sulf etc.

#### A. FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC

##### 1. MATERII PRIME

Materiile prime utilizate la obținerea acidului sulfuric pe cale industrială sînt:

— sulful elementar, sulfurile metalice, sulfații naturali, deșeurile industriale care conțin sulf.

— *Sulful elementar* constituie materia primă de bază pentru fabricarea acidului sulfuric pe plan mondial. În țara noastră funcționează o instalație de acid sulfuric din sulf la combinatele chimice de la Valea Călugărească și Bacău (sulful exploatat în munții Căliman).

— *Sulfurile metalice*. Sulfurile de zinc și de plumb, conținînd și impurități de Cu, As, Sb, Au, Ag au o importanță mică în fabricarea acidului sulfuric.

— *Pirita* (bisulfura de fier  $\text{FeS}_2$ ) constituie principala materie primită folosită în țara noastră la obținerea acidului sulfuric. Zăcă-

mintele de pirită se găsesc în Munții Dobrogei la Altîn Tepe, în Carpații Răsăriteni la Rodna Veche, Fundul Moldovei, în Munții Apuseni la Roșia Nouă, Almașul Mare, Băița, în Carpații Meridionali, la Baia de Aramă și în bazinul Baia Mare.

Pirita extrasă direct ca minereu are culoare verde-cenușie cu un conținut de 25—52% sulf, 35—44% fier, impurități formate din sulfuri de zinc, cupru, plumb, arsen. Metoda de concentrare a minereurilor, bazată pe comportarea lor diferită la înmuierea în apă, se numește *flotație*. Unele minerale se udă ușor (liofile), altele se umectează greu (liofobe).

Pirita concentrată prin flotație conține 40% sulf și 14—16% umiditate. Ea se usucă pînă la 6—8% umiditate, pentru a putea fi transportată.

— *Sulful de calciu* natural nu se folosește la noi în țară, de oarece procedeul este nerentabil.

— *Sulful feros* și *acidul sulfuric* rezidual provenit ca deșeuri de la decaparea oțelurilor constituie, de asemenea, o sursă de obținere a acidului sulfuric.

— *Gudroanele acide* rezultate în procesul de rafinare a produselor petroliere cu acid sulfuric, după descompunerea termică, pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric.

— *Hidrogenul sulfurat* provenit de la purificarea gazelor naturale, petroliere, de cocserie sau de generator, cu concentrația de 5—9%, nu este folosit în prezent, captarea și îmbogățirea gazelor fiind în fază de cercetare.

##### 2. PROCEDEE DE FABRICARE A ACIDULUI SULFURIC

Pentru fabricarea acidului sulfuric se folosesc două procedee industriale:

- procedeul cu nitroză;
- procedeul prin contact.

*Procedeul cu nitroză* se aplică astăzi numai în cazul instalațiilor vechi. Prin acest procedeu se obține acid sulfuric de concentrație 65—76%, impurificat cu oxizi de azot, care trebuie îndepărtați prin metode costisitoare.

În principiu, metoda cu nitroză constă din:

- obținerea gazelor sulfuroase ( $\text{SO}_2$ );
- absorbția oxizilor de azot în soluții de acid sulfuric (formarea nitrozei);
- oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf, cu ajutorul gazelor nitroase și formarea acidului sulfuric.



Oxidarea gazelor de  $\text{SO}_2$  cu oxizi de azot poate avea loc în fază gazoasă sau în fază lichidă. Instalațiile folosite sînt cu camere, cu productivitate de 5—10 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^2$  zi sau cu turnuri, cu productivitatea de 200 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^2$ , zi.

Deși costul de producție este mai redus, acesta se ridică datorită operațiunilor de purificare și concentrare ulterioare.

**Procedeul de contact.** Prin acest procedeu se obține acid sulfuric concentrat de 98% și oleum de 20%  $\text{SO}_3$ .

Principalele avantaje ale procedurii sînt :

- calitate superioară a sortimentelor ;
- corozivitatea redusă a acizilor concentrației față de cei diluați ;
- manipularea, transportul și depozitarea mai ușoare ;
- posibilitatea măririi productivității instalației și a capacităților de producție prin adoptarea unor instalații mecanizate și automatizate (cuptoare cu o producție de 300—500 tone  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{zi}$ ) ;
- obținerea unor randamente de conversie a  $\text{SO}_2$  la  $\text{SO}_3$ , pînă la 99,5%, prin cataliza dublă cu folosirea unor catalizatori cu activitate sporită ;
- valorificarea căldurii provenite de la prăjirea piritei ;
- valorificarea cenușilor, a reziduurilor de As, Se, Te ;
- condiții de muncă mai ușoare decît în instalația cu nitroză.

### 3. FAZELE PRINCIPALE DE OBTINERE A ACIDULUI SULFURIC

Fazele de obținere a acidului sulfuric sînt :

- obținerea gazelor sulfuroase ;
- purificarea gazelor sulfuroase ;
- conversia dioxidului de sulf la trioxid de sulf ;
- absorbția trioxidului de sulf.

#### a. Obținerea gazelor sulfuroase

În industria acidului sulfuric gazele sulfuroase se obțin prin prăjirea minereurilor naturale de sulf, în special a piritei și prin arderea sulfului.

Sulful nu necesită o pregătire specială înainte de ardere. Piritele trebuie pregătite inițial, în scopul utilizării complete a sulfului.

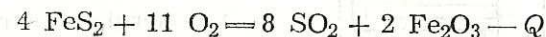
Pirita se macină și se sortează, astfel ca granulele să nu depășească diametrul de 6 mm, iar cea flotată se usucă.

**Măcinarea și sortarea piritei.** Utilajele folosite la măcinare sînt concasoarele cu fălci, care mărunțesc pirita pînă la dimensiuni de

35—40 mm și concasoarele cu valțuri, care o sfărîmă pînă la dimensiuni de 6—10 mm. Pentru sortare se folosesc site oscilante sau rotative.

Piritele se păstrează în depozite care asigură necesarul pe maximum 15 zile de funcționare a instalației de acid sulfuric.

**Prăjirea piritei** are loc în cuptoare speciale de prăjire, de construcție diferită, cu capacități variate. Procesul de prăjire are loc conform reacției chimice :



Arderea se realizează cu aer (79%  $\text{N}_2$  și 21%  $\text{O}_2$ ) folosind un exces de pînă la 20% față de necesarul stoechiometric, de aceea gazele rezultate la prăjire au un conținut de 7—12%  $\text{SO}_2$ , restul fiind azot, aer, impurități,  $\text{SO}_3$ . Prăjirea are loc la temperaturi de 700—900°C pentru a mări viteza de ardere.

Pentru a mări viteza procesului de prăjire, trebuie să se asigure o suprafață mare de contact între aer și pirită, prin :

- mărunțirea și sortarea piritei ;
- agitarea masei de pirită ;
- timp de contact suficient ;
- temperatura de maximum 900°C pentru a asigura porozitatea particulelor (peste această temperatură  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rezultat din reacție se vitrifică, formînd la suprafață o peliculă sticloasă impenetrabilă pentru gaze) ;

— crearea de zone de presiune și de depresiune în timpul prăjirii, pentru a permite pătrunderea și, respectiv, evacuarea gazelor din particule. În practică, toate aceste condiții se realizează în două tipuri de cuptoare : mecanice și în strat fluidizat (sau suspensie).

**Cuptorul mecanic** (fig. IV.1) este construit dintr-o manta cilindrică de tablă 1, căptușită în interior cu cărămidă refractară 2. Este format din 7—11 etaje (vetre) cu bolți zidite 3, sprijinite lateral pe mantaua cuptorului. Aceste bolți sînt prevăzute cu orificii de trecere a piritei și a gazelor 4, alternînd pe etaje, spre centrul și respectiv exteriorul lor.

Pe axa longitudinală a cuptorului se află un arbore (ax) cilindric rotativ compus din mai multe tronsoane. De axul central (gol în interior) 6 se fixează cîte două brațe agitatoare 5 la fiecare etaj, iar fiecare braț este prevăzut cu dinți mobili de amestecare. Datorită înclinării dinților, prin rotirea brațelor, pirita este transportată de sus în jos către orificiile vetrelor spre centru sau spre exteriorul cuptorului, prelungind prin aceasta timpul de staționare în cuptor (decî timpul de contact).



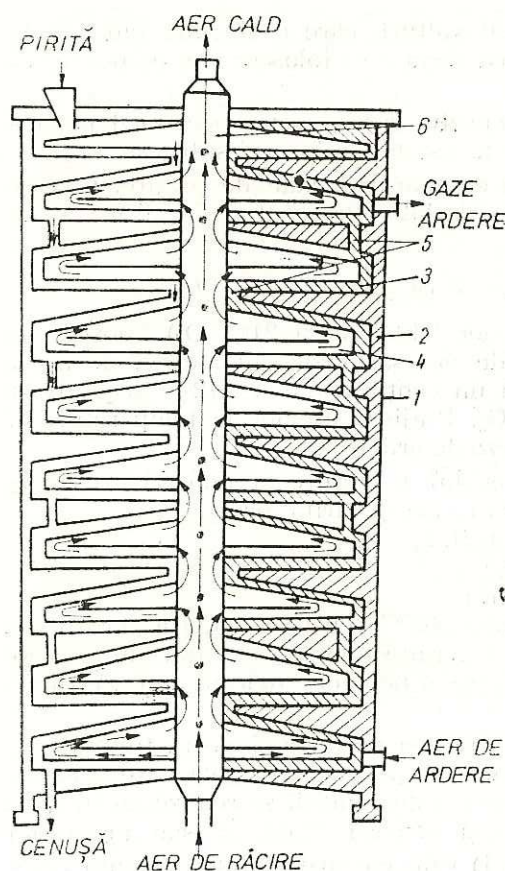


FIG. IV.1. Cuptor mecanic polietajat.

— Domeniul de existență al stratului fluidizat depinde de mărimea, forma și repartiția particulelor, temperatura, densitatea și viscozitatea gazului suport. În condiții de fluidizare viteza proceselor de difuzie se mărește mult, implicit și viteza procesului de prăjire.

— Datorită procesului de ardere foarte intensiv, cantitatea de căldură degajată în unitatea de volum la acest tip de cuptoare este mult mai mare decât la cuptoarele mecanice. De aceea preluarea căldurii de reacție se realizează direct din stratul de fluidizare, prin

Prin interiorul axului și brațelor circulă de jos în sus aer pentru răcire, pentru preluarea căldurii de reacție, în scopul asigurării temperaturii de lucru sub  $900^{\circ}\text{C}$  (reacția este exotermă).

Căldura evacuată cu aerul de răcire poate fi recuperată (se pot produce conform bilanțului termic  $0,8\text{--}1$  tonă abur de  $25\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}/\text{t}$  de pirită prăjită).

**Cuptorul în strat fluidizat.** Principiile de bază ale produsului de ardere în strat fluidizat sînt următoarele :

— Stratul de particule solide, așezat pe un grătar orizontal este pus în mișcare de agitație sub acțiunea unui curent de aer (gaz suport), care-l străbate vertical de jos în sus, cu o astfel de viteză, încît fiecare particulă execută o mișcare turbulentă în sus și în jos. Stratul capătă aspect de fluid.

introducerea unui fascicul de țevi de răcire legate la sistemul de circulație al cazanului recuperator de căldură (serpentinele preiau circa  $1/3$  din căldura degajată).

În urma mișcării turbulente, granulele au permanent poziții modificate, astfel încît ajung pe rînd în zona inferioară a cuptorului, unde aerul intră cu presiune și în zona superioară a lui. Prin aceasta rezultă de fiecare dată un efect de pompă a unor cantități de gaz în porii granulelor, precum și fenomenul invers, ceea ce duce la accelerarea procesului de prăjire.

Cuptorul cu strat fluidizat (fig. IV.2) este confecționat dintr-o manta de oțel 1 căptușită cu o cărămidă refractară 2 și termoizolantă 3. Aerul necesar arderii este introdus cu ajutorul suflantei 4 în camera de aer 5, de formă conică fiind distribuit de grătarul de oțel 6. Alimentarea cu pirită se face în mod continuu din buncărul 7 prin intermediul alimentatorului 8. Particulele groiere de cenușă se evacuează pe la bază, puțin deasupra grătarului, prin jgheabul 9.

Gazele sulfuroase (care conțin  $10\text{--}12\%$   $\text{SO}_2$ ) părăsesc cuptorul antrenînd circa  $90\%$  din cenușă pe la partea superioară și pătrund mai întîi în supraîncălzitorul 10, apoi în preîncălzitorul 11 al cazanului recuperator de căldură. Aici, micșorîndu-și viteza și mo-

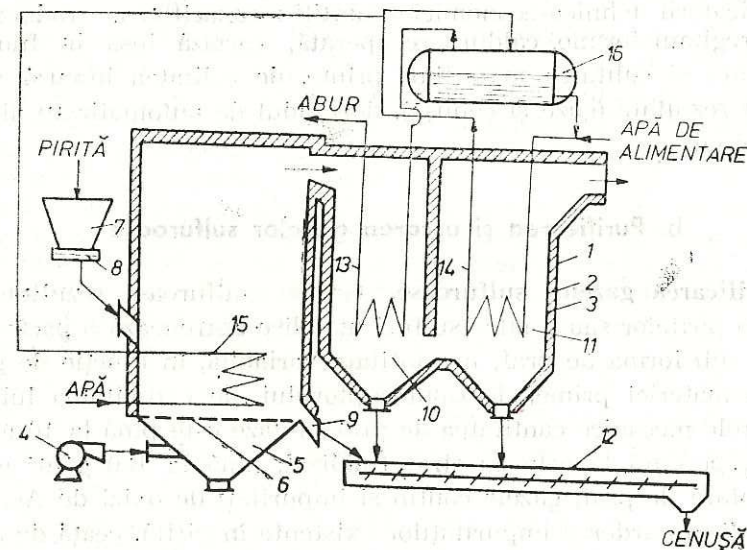


FIG. IV.2. Schema instalației de prăjire în strat fluidizat tip BASF.



dificându-și direcția (datorită șicanelor), cenușa (circa jumătate din cantitatea inițială) se depune în partea conică a cazanului și este preluată de transportoarele 12. În drumul lor, gazele cedează căldura serpentinelor existente în ambele compartimente 13 și 14, răcindu-se de la circa 900°C la 350°C. Se recuperează astfel încă circa 30% din căldura de reacție. Temperatura de minimum 350°C a gazelor este impusă de faptul că acidul sulfuric gazos (necorosiv), format din SO<sub>2</sub> și umiditatea din gazele sulfuroase, condensează la 330°C formînd ceața de acid sulfuric, care corodează utilajele, pe care urmează să le străbată în fluxul tehnologic.

Apa necesară răcirii se introduce în serpentinelor din stratul 15 și în preîncălzitor prin intermediul separatorului 16 cu ajutorul unei pompe centrifuge. În serpentinelor supraîncălzitorului se introduce aburul saturat din separator.

Căldura ce se recuperează la arderea piritelor în strat fluidizat reprezintă 60% din căldura degajată, restul de 40% se pierde cu gazele evacuate la 350°C, cu cenușa și prin radiație. Din căldura recuperată se produc circa 1,5 tone abur de 40 at/tonă pirită 45% S, sau echivalentul în energie, 170 kWh/t pirită.

Productivitatea cuptoarelor în strat fluidizat este cu două ordine de mărime mai mare ca a celor mecanice, iar capacitatea lor variază între 120—350 t pirită/zi.

Indicatorii tehnico-economici amintiți: capacitatea, productivitatea, regimul termic, căldura recuperată, variază însă în funcție de natura și calitatea materiilor prime, de calitatea impusă produselor rezultate (gaze și cenușă), de gradul de automatizare al instalației etc.

#### b. Purificarea și uscarea gazelor sulfuroase

**Purificarea gazelor sulfuroase.** Gazele sulfuroase rezultate la prăjirea piritelor sau a altor sulfuri metalice antrenează o parte din cenușă sub formă de praf, în cantitate variabilă, în funcție de granulatia materiei prime, de tipul cuptorului, de capacitatea lui (la cuptoarele mecanice cantitatea de praf în gaze este pînă la 10 g/m<sup>3</sup> de gaz, pe cînd la cele cu strat fluidizat, pînă la 180 g/m<sup>3</sup> gaz).

În afară de praf, gazele conțin și impurități de oxizi de As, Se, proveniți din arderea impurităților existente în pirită, ceață de acid sulfuric, precum și vapori de apă, care trebuie îndepărtate.

Purificarea gazelor sulfuroase este necesară deoarece în faza următoare, dioxidul de sulf se oxidează la trioxid de sulf, cu aer, folosind un catalizator solid specific. Reacția se desfășoară pe suprafața catalizatorului.

Una din condițiile necesare măririi vitezei de transformare este aceea ca suprafața catalizatorului să fie cît mai mare și cît mai activă. Scăderea activității catalizatorului se produce prin scoaterea din funcțiune a unei porțiuni din suprafața activă, prin otrăvire, datorită formării produșilor inactivi sau prin astuparea porilor cu praf de cenușă sau produși de otrăvire.

Reținerea prafului din gaze se poate realiza folosind: forța gravitației, forța centrifugă sau forța electrică.

Utilajele de desprăfuire care folosesc forța gravitațională sînt *camerele de desprăfuire*. Utilajele construite pe principiul forței centrifuge se numesc *cicloane* și sînt cele mai utilizate. Ciclonul (fig. IV.3) este o construcție simplă, în care gazele intră tangențial căpătînd o mișcare elicoidală în jurul conductei centrale de evacuare. Prin această deplasare, particulele de praf ajung la peretele ciclonului, alunecă în lungul său și cad în partea conică. Gazele se deplasează în sus și ies prin conducta centrală de evacuare.

Pentru a reține particulele foarte fine (10% din cantitatea totală de praf antrenată de gaze) se folosesc filtrele electrice (fig. IV.4).

Funcționarea lor se bazează pe ionizarea gazelor într-un câmp electric neomogen produs de o tensiune continuă de 50—70 000 V între doi electrozi. Polul negativ este format din firele metalice 1 cu secțiunea unică, suspendate în interiorul unor celule 2, care constituie polul pozitiv. Datorită suprafețelor diferite, câmpul electric este mai puternic în jurul firului cu suprafață mică, unde se produce ionizarea gazelor (*electrod de ionizare*), care încarcă negativ și particulele de praf. Acestea sînt respinse apoi de electrodul negativ, fiind atrase de cel pozitiv (pereții celulelor), unde se descarcă și se depun (*electrodul de depunere*). Celulele sînt scuturate cu ajutorul unor dispozitive speciale, la intervale egale de timp, astfel încît praful depus cade în conul filtrului, de unde este evacuat în transportoare. Un filtru electric este format din sute de asemenea electrozi. Temperatura gazelor la ieșire este 350°C.

Pentru îndepărtarea impurităților de arsen, seleniu, ceață sulfurică, urme de praf se aplică purificarea umedă.

La temperatura de 50—60°C oxizii de arsen și selen condensează, putînd fi astfel separați din gazele sulfuroase. Răcirea și reținerea impurităților se realizează prin spălare cu acid sulfuric.



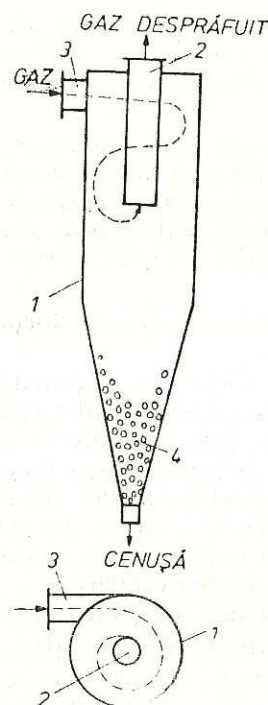


FIG. IV.3. Schema de principiu a unui ciclon :  
1 — corpul ciclonului ;  
2 — tub pentru evacuarea gazelor purificate ; 3 — șut pentru admisia gazelor ;  
4 — colector de praf.

Inconvenientul acestei metode este acela că, prin răcirea bruscă a gazelor de la 350°C la 60°C, acidul sulfuric aflat în gaze sub formă de vapori condensează formînd ceața sulfurică, care nu se absoarbe în acidul sulfuric. De aceea, este necesară purificarea suplimentară a gazelor.

În industrie se folosesc pentru spălare-răcire turnuri metalice căptușite cu cărămidă antiacidă, cu sau fără umplutură. Acidul se stropște în contracurent cu gazele. Umplutura este formată din inele ceramice de dimensiuni diferite, din ce în ce mai mici spre partea superioară.

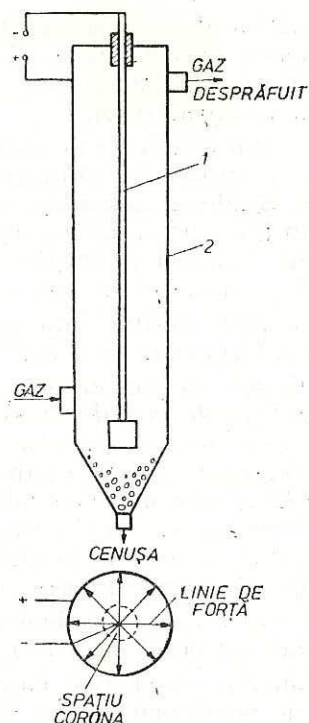


FIG. IV.4. Schema principală de funcționare a unui filtru electric.

Acidul sulfuric de stropire se recirculă după decantare și răcire în răcitoare cu serpentine.

Ceața sulfurică se poate reține :

— în filtre electrice umede avînd la bază același principiu de funcționare ca filtrele electrice uscate ; pe pereții celulelor se depune ceața împreună cu particulele solide de seleniu sub formă de noroi, care se îndepărtează periodic prin spălare cu apă ;

— în filtre cu masa filtrantă din fibre speciale de sticlă, produse sintetice mai ieftine și ușor de exploatat, dar cu performanțe tehnice asemănătoare cu filtrele electrice.

O instalație de purificare umedă este reprezentată schematic în figura IV.5.

**Uscarea gazelor sulfuroase.** Gazele sulfuroase care părăsesc filtrele de reținere a ceții conțin vapori de apă în cantitate cu atît mai mare cu cît temperatura lor este mai ridicată (evaporarea apei are loc mai bine la temperaturi mai mari).

Aceasta se realizează prin uscare cu acid sulfuric concentrat și rece (sub 40°C). Acidul sulfuric se diluează prin reținerea apei (este deshidratant puternic), degajîndu-se o cantitate de căldură (cu atît mai mare cu cît acidul este mai concentrat). Menținerea temperaturii sub 35—40°C se realizează folosind un debit suficient de acid, fin dispersat, pentru a evita supraîncălzirile locale. După răcire

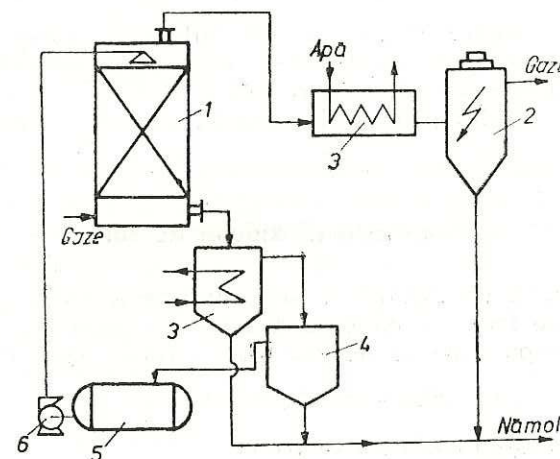


FIG. IV.5. Instalație pentru purificare umedă :  
1 — turn de spălare ; 2 — filtru electric ; 3 — răcitor ; 4 — decantor ; 5 — vas tampon ; 6 — pompă.



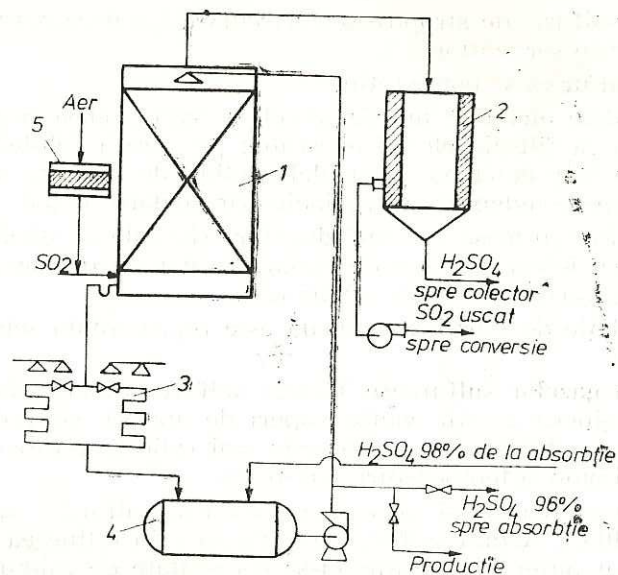


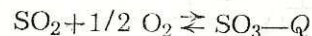
FIG. IV.6. Schema instalației de uscare a gazelor sulfuroase într-o singură etapă :  
1 — turn de uscare ; 2 — filtru de gaz ; 3 — răcitor ; 4 — colector de acid ; 5 — filtru de aer.

în serpentine stropite cu apă, acidul sulfuric se recirculă. Pentru menținerea concentrației de 94—96% se schimbă periodic acidul de la uscare, cu acid de 98% de la absorbție.

Circulația acidului și a gazelor este redată în schema din figura IV.6.

### c. Conversia dioxidului de sulf

Transformarea dioxidului de sulf din gazele sulfuroase, în trioxid de sulf, se face cu oxigenul din aer, în prezența catalizatorilor. Reacția după care se desfășoară conversia este următoarea :



Reacția este reversibilă și exotermă.

Conform principiului lui Le Châtelier, dacă asupra unui sistem aflat în echilibru se acționează astfel încât acesta este dezechilibrat, sistemul va reacționa astfel încât să se refacă din nou echilibrul.

În cazul reacției de conversie, dacă se îndepărtează căldura, se poate ajunge teoretic până la consumarea totală a  $\text{SO}_2$ , la grad de conversie maxim. Acest lucru este limitat de inconvenientul că : prin îndepărtarea căldurii de reacție, temperatura sistemului scade și implicit scade și viteza reacției, ceea ce în practica industrială duce la scăderea productivității instalațiilor. De aceea, pentru a mări gradul de conversie, la temperaturi relativ mici, se folosesc catalizatori.

Caracteristicile principale ale catalizatorilor sînt :

- specificitate, adică participînd la o anumită reacție, mărește viteza, dar nu se regăsesc în produșii de reacție ;
- limită minimă de temperatură la care încep să devină activi (temperatura de aprindere) și una maximă la care pierd activitatea (limita de stabilitate) ;
- activitate, care este cu atît mai mare cu cît suprafața internă este mai mare ;
- rezistență mecanică, termică, chimică mare, nu reacționează ușor cu otrăvitorii, nu se degradează la șocuri termice sau mecanice ;
- rezistență hidraulică mică (rezistența ce o opun la trecerea gazelor).

Aceste calități sînt asigurate de părțile lor componente :

- *partea activă* este substanța chimică ce intervine în reacție, mărind viteza ;
- *activatorii*, care măresc activitatea și limitele de temperatură (de aprindere și stabilitate) ;
- *suportii*, prin care se asigură suprafața mare, rezistențe mecanice, termice și hidraulice.

Catalizatorii cei mai folosiți la fabricarea acidului sulfuric conțin 5—11%  $\text{V}_2\text{O}_5$  pe suport de silico-aluminați și activatori de  $\text{K}_2\text{O}$ , în care raportul  $\frac{\text{R}_2\text{O}}{\text{V}_2\text{O}_5}$  este de 1,5—2 ; temperatura de aprindere este de 400—410°C, iar temperatura maximă de lucru atinge 600°C.

Este necesar să se stabilească un regim optim de conversie, care să asigure o viteză maximă de conversie, pentru un anumit catalizator, o compoziție anumită a gazelor sulfuroase la un grad de conversie impus. Acest regim se stabilește cu ajutorul relației cinetice a procesului și a datelor experimentale.

Prin reprezentarea grafică a gradului de conversie funcție de temperaturile optime, se obține curba temperaturilor optime, care se află totdeauna sub curba de echilibru obținută, reprezentînd pentru aceeași concentrație a gazelor, gradul de conversie la echilibru funcție de temperatură (fig. IV.7, b).



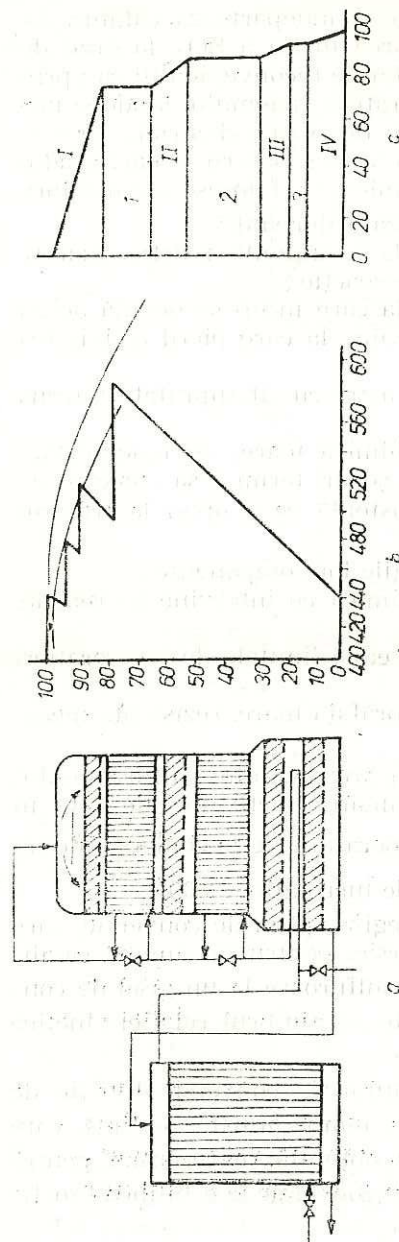


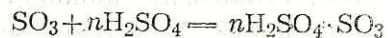
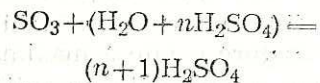
FIG. IV.7. Schema tehnologică și diagrama de lucru a unei instalații de conversie cu reactor adiabatic clasic, folosind gaze de conversie reci :  
I, II, III, IV — straturi de catalizator ; 1, 2, 3 — schimbătoare de căldură.

Utilajele în care are loc conversia se numesc sobe de conversie.

Schema de principiu și diagramele variației regimului termic pentru o sobă de conversie în regim adiabatic sînt redată în figura IV.7. Catalizatorul este dispus în patru straturi (fig. IV.7, c) (din ce în ce mai groase). Gazele care intră în conversie au un conținut de 70% SO<sub>2</sub>, 11% O<sub>2</sub> și 82% N<sub>2</sub> și presiunea de lucru 1 at. Între cele patru straturi, temperatura scade datorită preluării indirecte a căldurii de către gazele de SO<sub>2</sub> reci, în timp ce gradul de conversie rămîne constant (nu se schimbă compoziția gazelor).

#### d. Absorbția trioxidului de sulf

Absorbția SO<sub>3</sub> din gaze se realizează în soluții de acid sulfuric de 98% și în oleum 20% SO<sub>3</sub>.



Pentru a menține concentrația constantă de 98% a acidului de absorbție, acesta se diluează cu acid de 96% de la uscare, surplusul mergînd la producție și la faza de uscare. Procesul de ab-

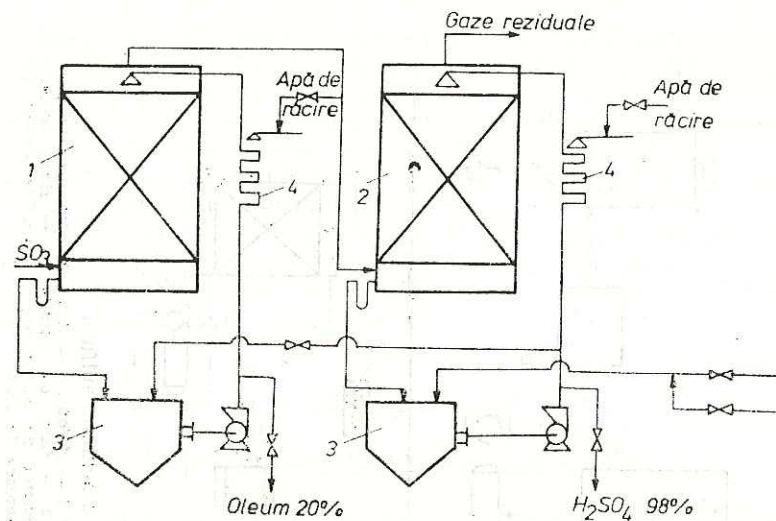


FIG. IV.8. Schema instalației de absorbție a SO<sub>3</sub> în două trepte.

sorbție este favorizat de temperatura scăzută, dar este exoterm. De aceea oxizii se răcesc pentru preluarea căldurii și menținerea constantă a temperaturii (max. 60°C).

Pentru a menține constantă concentrația oleumului în timpul absorbției, acesta se diluează cu acid de 98%, iar surplusul de oleum constituie producția. Instalațiile moderne sînt prevăzute cu două turnuri de absorbție cu umplutură, în care gazele circulă în serie (fig. IV.8). Primul turn de absorbție 1 este stropit în contracurent cu oleum 20% SO<sub>3</sub>, iar al doilea turn 2 este stropit cu acid de 98%. Umplutura din turnuri și pulverizarea acizilor asigură un contact intim între gaze și lichid, ceea ce îmbunătățește absorbția.

Acizii sînt răciți în răcitoare tubulare 4 stropite în exterior cu apă. Circulația acizilor în instalație se efectuează cu pompe centrifuge, iar a gazelor cu suflante montate între faza de uscare și conversie. Deci, într-o instalație de acid sulfuric, pînă la faza de uscare este depresiune, iar la fazele de conversie și absorbție, presiune (pe drept cuvînt, suflanta este denumită inima instalației de acid sulfuric).

În figura IV.9 este reprezentată schema tehnologică a unei instalații de fabricare a acidului sulfuric.



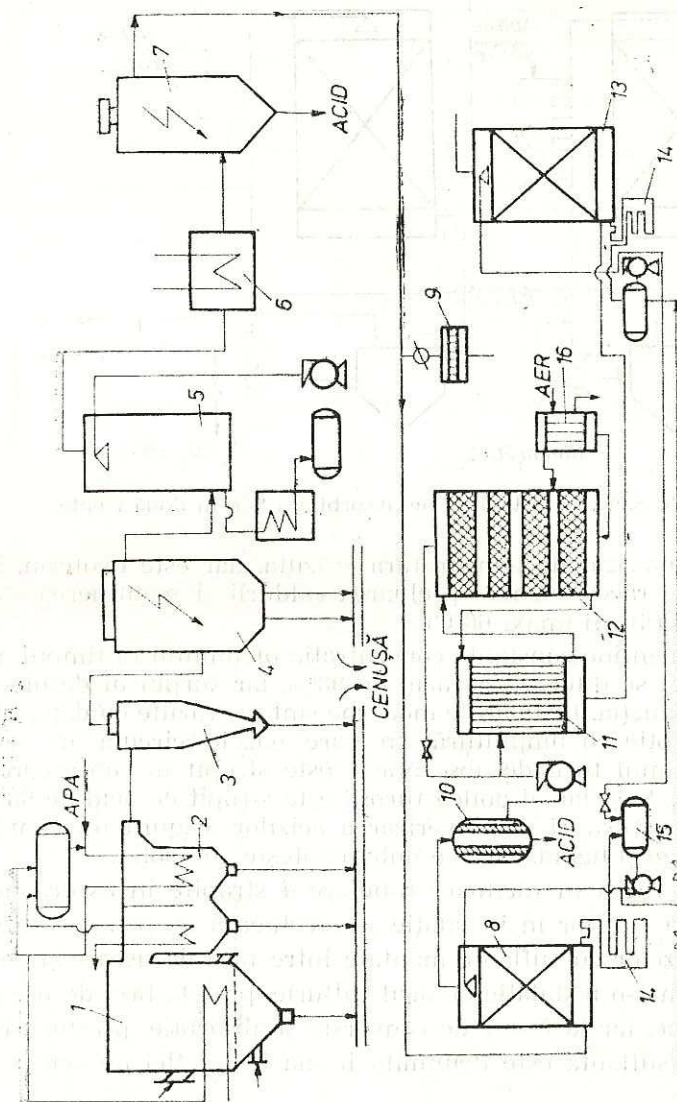


Fig. IV.9. Schema instalației de fabricare a acidului sulfuric:

1 — cupor în strat fluidizat; 2 — recuperator de căldură; 3 — cacion; 4 — filtru electric; 5 — turn de spălare; 6 — răcoritor de gaze; 7 — filtru electric umed; 8 — turn de uscare; 9 — filtru de aer; 10 — filtru de gaz; 11, 12 — schimbătoare de căldură; 12 — reactor de conversie; 13 — turn de absorbtie; 14 — răcitoare; 15 — colectoare de acid.

Materialele din care sînt confecționate utilajele sînt alese în funcție de condițiile de lucru: pentru acizi diluați (sub 80%) și reci se folosește plumb sau plumb aliat cu stibiu; pentru acizi diluați la temperaturi ridicate se folosesc oțeluri speciale (aliate cu crom, nichel, molibden, cupru). Plumbul prezintă fenomenul de pasivizare pentru acidul sulfuric diluat. Oțelurile nealiate rezistă la acid sulfuric concentrat datorită fenomenului de pasivizare. Fontele se folosesc pentru construirea pompelor. Se pot folosi și materiale nemetalice: betoane antiacide, materiale ceramice, materiale plastice (PCV-ul; produsele de policondensare și rășini sintetice), care se folosesc la căptușire, la izolarea conductelor, a pardoselilor etc.

## B. FABRICAȚII ANEXE

### 1. FABRICAREA OLEUMULUI 60%

Oleumul mai concentrat de 20% este folosit în chimia organică de sinteză și în alte procese. În țara noastră se folosește oleum de 60%  $\text{SO}_3$  liber, deoarece acesta prezintă un punct minim pe curba de cristalizare, evitînd înghețarea în anotimpurile friguroase.

Obținerea oleumului 60%  $\text{SO}_3$  se realizează prin absorbția gazelor de trioxid de sulf de concentrație 100% în oleum de 20%. Gazele de  $\text{SO}_3$  100% se obțin prin distilarea oleumului cu 20%  $\text{SO}_3$  liber. Distilarea are loc în instalații cu retorte în cascadă sau în schimbătoare de căldură tubulare, prin încălzire indirectă, ca în figura IV.10.

Gazele de  $\text{SO}_3$  100%, din schimbătorul de căldură 1, se răcesc la maximum  $40^\circ\text{C}$  în răcoritorul 2, după care se trimite într-o instalație de absorbție cu retorte 3. Trioxidul de sulf circulă în contracurent cu oleumul. Pe măsură ce are loc absorbția,

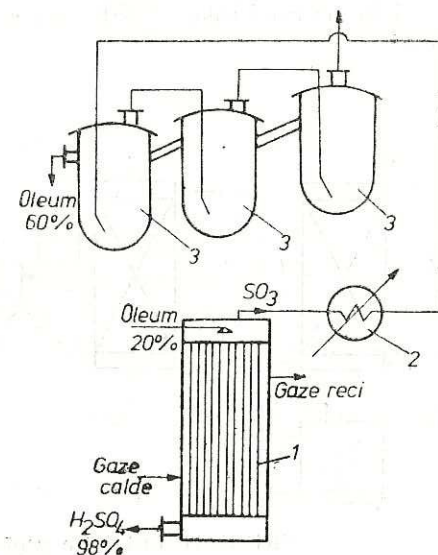


FIG. IV.10. Instalație pentru obținerea oleumului 60%.



gazul este barbotat în oleum mai diluat, în final în oleum de 20%. Gazele neabsorbite se recirculă la absorbție în instalația de acid sulfuric.

## 2. FABRICAREA DIOXIDULUI DE SULF LICHID

Dioxidul de sulf lichid este folosit în sinteze anorganice și organice, în industria alimentară, textilă, petrolieră etc. Se obține prin lichefierea gazelor de  $\text{SO}_2$ , purificate și uscate, provenite din instalațiile de acid sulfuric.

Fazele de obținere a  $\text{SO}_2$  lichid sînt :

— separarea dioxidului de sulf din gazele sulfuroase prin absorbție în absorbant selectivi (apă, soluții amoniacale etc.) sau prin adsorbție pe silicagel, cărbune activ, schimbători de ioni etc. ;

— obținerea  $\text{SO}_2$  concentrat prin desorbție din absorbant sau adsorbant ;

— lichefierea gazelor concentrate.

Cea mai economică metodă de absorbție este în apă, iar cel mai bun adsorbant este cărbunele. Capacitatea de absorbție a apei crește cu creșterea presiunii și cu scăderea temperaturii.

Schema unei instalații de obținere a  $\text{SO}_2$  lichid este dată în figura IV.11.

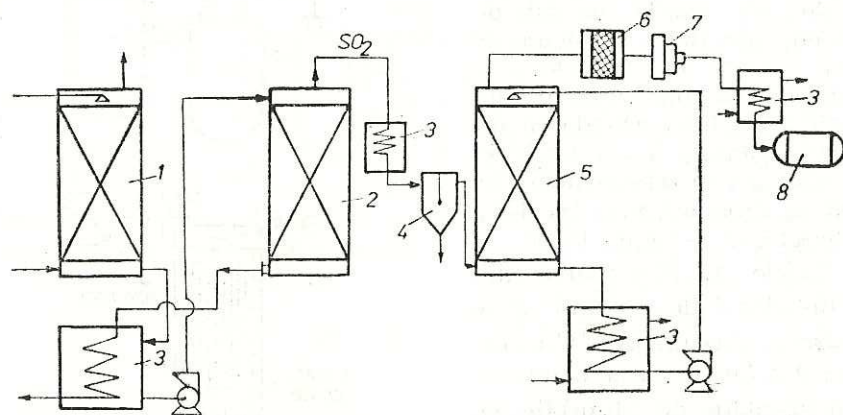


FIG. IV.11. Instalație pentru obținerea  $\text{SO}_2$  lichid :

1 — coloană de absorbție ; 2 — coloană de desorbție ; 3 — schimbătoare de căldură ;  
4 — separator picături ; 5 — uscător ; 6 — filtru ; 7 — compresor ; 8 — rezervor  $\text{SO}_2$  lichid.

## CAPITOLUL V

### TEHNOLOGIA AMONIACULUI ȘI A ACIDULUI AZOTIC

În țara noastră dezvoltarea industriei amoniacului și a acidului azotic este strîns legată de existența materiei prime, gazul metan.

Astfel, s-au dezvoltat un număr mare de unități de fabricare a amoniacului. Prima unitate a funcționat la Combinatul chimic Tîrnăveni (în prezent dezafectată). Astăzi, pe lângă unitățile de la Făgăraș și Victoria se mai găsesc în funcțiune unități la Tîrgu Mureș, Piatra Neamț, Craiova, Turnu Măgurele, Slobozia, Arad și Bacău.

Cea mai mare parte a amoniacului produs, aproximativ 85% din total, este folosit în agricultură sub formă de sulfat de amoniu, fosfat de amoniu, azotat de amoniu, uree etc., restul în alte procese industriale.

#### A. FABRICAREA AMONIACULUI

În prezent, materiile prime pentru fabricarea amoniacului sînt hidrocarburile ușoare, gazoase sau lichide, în principal gazele naturale, care treptat au devenit materia primă preferată. În cantități limitate se mai utilizează gazul de cocserie, combustibilii solizi, cărbunii și hidrogenul electrolitic.

Toate procedeele, independent de materia primă utilizată, cuprind trei etape principale :

- producerea și purificarea unui amestec de hidrogen și azot ( $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$ ) ;
- comprimarea amestecului gazos ;
- sinteza amoniacului.



## 1. PRODUCEREA ȘI PURIFICAREA GAZULUI DE SINTEZĂ

Producerea gazului de sinteză cuprinde următoarele etape :

- conversia gazului metan cu vapori de apă ;
- conversia oxidului de carbon la dioxid de carbon ;
- îndepărtarea dioxidului de carbon ;
- îndepărtarea oxidului de carbon ;
- obținerea gazului de sinteză.

### a. Conversia gazului metan cu vapori de apă

Conversia gazului metan are loc în prezența catalizatorilor de nichel la presiunea atmosferică sau sub presiune, constând din saturarea metanului cu vapori de apă, preîncălzirea acestuia la 400—420°C, urmată de un proces de desulfurare (fig. V.1). Reactorul de desulfurare este prevăzut cu catalizator de oxid de fier alcalinizat (catalizator Redmundt), în care sulful organic este transformat în hidrogen sulfurat, care la rândul lui este absorbit pe o masă de oxid de zinc.

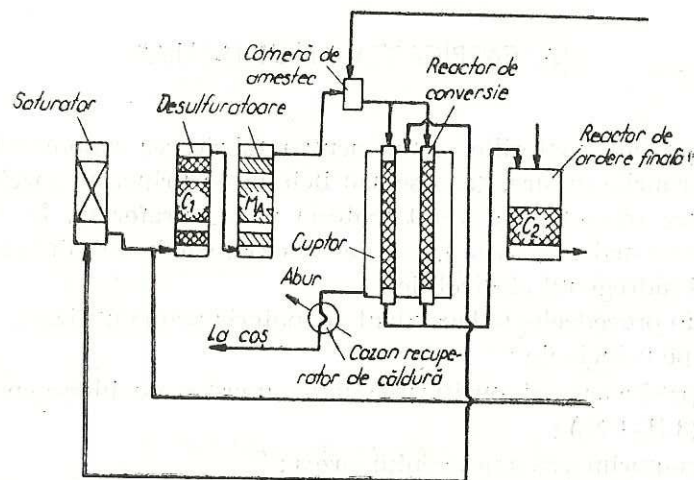
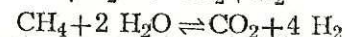
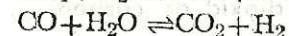
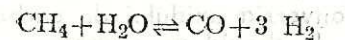


FIG. V.1. Conversia gazului metan cu vapori de apă.

Gazul astfel obținut se amestecă în camera de amestec cu vapori de apă supraîncălziți, astfel încât raportul vapori de apă/metan să fie menținut sub 2 kg abur/Nm<sup>3</sup> gaz și se introduce în reactoarele de conversie umplute cu catalizator de oxid de nichel pe suport de alumină sau de material refractar. Procesul are loc la temperatura de 600—800°C. Ecuațiile care stau la baza procesului sînt următoarele :



Amestecul de gaze rezultat are aproximativ compoziția arătată în tabelul V.1.

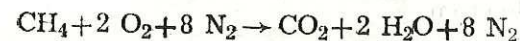
TABELA V.1

Compoziția amestecului de gaze obținut după conversia gazului metan cu vapori de apă

| Compoziția gazului | H <sub>2</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
|--------------------|----------------|------|-----------------|-----------------|
| %                  | 73,5           | 15,6 | 6,9             | 4               |

Conținutul de gaz metan în amestecul gazos fiind mare, în jur de 40%, este necesară realizarea unei arderi finale, proces cunoscut sub numele de treapta a II-a de conversie.

Ecuația care stă la baza procesului este :



Conținutul de gaz metan scade la ieșire din treapta a II-a sub 0,50%. Compoziția aproximativă a gazelor este arătată în tabela V.2.

TABELA V.2

Compoziția amestecului de gaze obținut după efectuarea procesului de ardere finală / treapta a II-a de conversie /

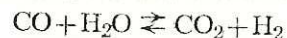
| Compoziția gazului | H <sub>2</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> |
|--------------------|----------------|------|-----------------|-----------------|----------------|
| %                  | 56,6           | 14,2 | 6,5             | 0,5             | 22,2           |



Conversia catalitică a metanului cu vapori de apă poate avea loc și sub presiune. Compoziția finală a gazelor de reacție nu diferă esențial; procedeul se dovedește mai avantajos în sensul că necesită o investiție mai mică, are un consum energetic mai scăzut și realizează un transfer termic mai bun.

### b. Conversia oxidului de carbon la dioxid de carbon

Procesul are loc la temperaturi de 450—600°C prin realizarea reacției :



Compoziția gazelor după conversia oxidului de carbon în dioxid de carbon este dată în tabela V.3.

TABELA V.3

Compoziția gazelor după conversia oxidului de carbon în dioxid de carbon

| Compoziția gazului | H <sub>2</sub> | CO | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> |
|--------------------|----------------|----|-----------------|-----------------|----------------|
| %                  | 60,5           | 4  | 14,8            | 0,5             | 20,2           |

Conversia oxidului de carbon are loc într-un reactor (fig. V.2) prevăzut cu 4 straturi de catalizator din oxid de fier activat cu circa 7% oxid de crom.

### c. Îndepărtarea dioxidului de carbon

Îndepărtarea dioxidului de carbon din gaze se bazează pe absorbția selectivă a acestuia. Drept agent de absorbție se utilizează : apă, dizolvanți organici, cărbune activ, hidroxizi alealini și săruri ale acizilor slabi anorganici sau organici.

În industrie se folosește absorbția dioxidului de carbon în apă sub presiune la 25 daN/cm<sup>2</sup> și 12°C ; absorbția în monoetanolamină (MEA) ; absorbția într-o soluție de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activat cu derivați ai arsenului și absorbția în carbonat de propilenă.

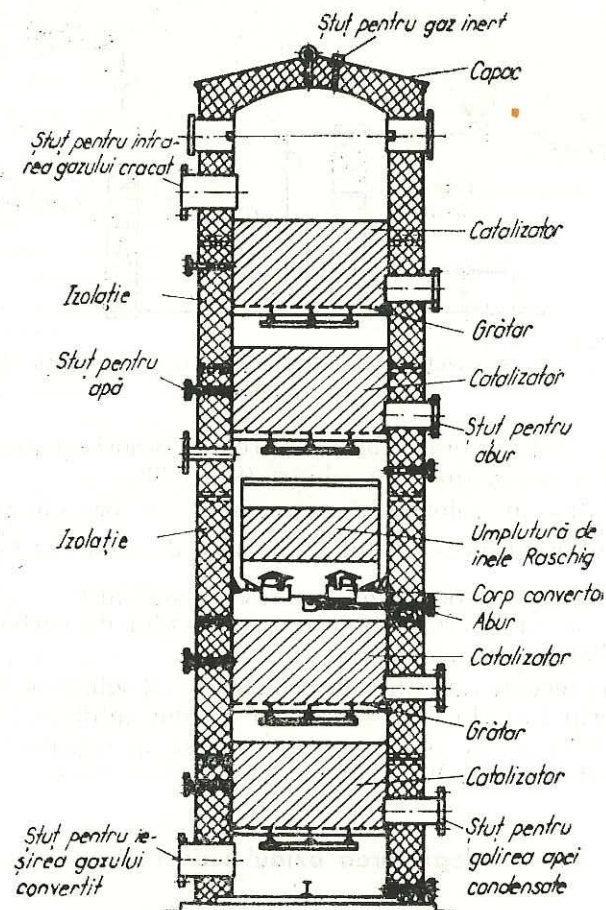


FIG. V.2. Reactor de conversie a oxidului de carbon în dioxid de carbon.

Varianta cea mai utilizată constă în absorbția dioxidului de carbon în soluții activate de carbonat de potasiu, deoarece tehnologia de separare este simplă, se realizează cu consum specific redus, ieftin și ușor de procurat.

Instalația industrială de îndepărtare a dioxidului de carbon prin spălarea gazelor cu soluții fierbinți de carbonat de potasiu activat cu As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este formată în principiu dintr-o coloană de ab-



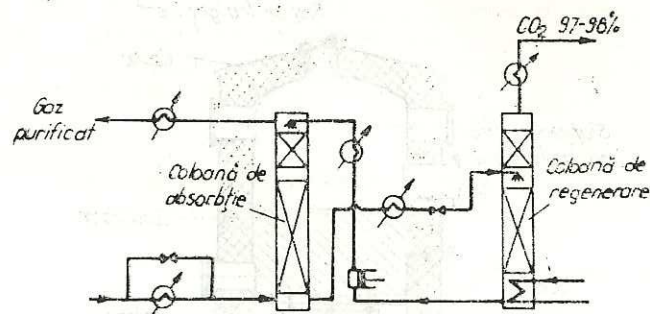


FIG. V.3. Absorbția dioxidului de carbon în soluție de carbonat de potasiu.

sorbție, una de regenerare, în care are loc desorbția dioxidului de carbon și din schimbătoare de căldură (fig. V.3).

Gazul intră în coloana de absorbție, cu presiunea de circa  $20 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$  în contracurent cu soluția fierbinte de 40%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  colectată la baza coloanei. Reacția fiind exotermă, temperatura soluției crește de la 107°C la circa 116°C. Soluția cu dioxidul de carbon absorbit intră în coloana de regenerare.

Cercetări recente au redus efectul corosiv al soluțiilor fierbinți de carbonat, prin introducerea în sistem a unor inhibitori de coroziune, reducându-se în mod simțitor costul investițiilor, devenind procedeul cel mai rentabil.

#### d. Îndepărtarea oxidului de carbon

Pentru îndepărtarea oxidului de carbon se folosesc trei procedee :

- absorbția în soluții cupro-amoniacale ;
- spălarea cu azot lichid ;
- metanizarea.

În țara noastră se aplică toate aceste trei procedee.

**Îndepărtarea oxidului de carbon cu soluții cupro-amoniacale.** Industrial, procesul are loc într-o coloană de spălare prevăzută cu umplutură metalică și instalații anexe. Coloana de spălare este astfel dimensionată încât să reziste unor presiuni de 100 și  $300 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ , presiune la care în funcție de procedeul adoptat în sinteză are loc

procesul de absorbție. Soluția cupro-amoniacală se introduce pe la partea superioară a coloanei la temperaturi de 20—25°C și presiunea de regim de circa  $300 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ .

La partea inferioară a turnului se introduce gazul de sinteză cu o presiune egală cu a soluției. La partea inferioară se elimină soluția cupro-amoniacală încărcată cu oxid de carbon și se trimite la instalația de regenerare.

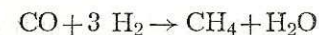
Gazele de sinteză sînt evacuate la partea superioară. Pentru eliminarea dioxidului de carbon rămas, gazele sînt supuse în continuare unei spălări cu hidroxid de sodiu sau amoniu, în timp ce îndepărtarea oxidului se realizează într-o instalație de purificare finală, metanizare.

**Îndepărtarea oxidului de carbon cu azot lichid.** Procedeul se bazează pe diferența dintre temperatura de fierbere a hidrogenului și temperaturile de fierbere ale componentilor care-l însoțesc.

**Purificarea finală a gazului de sinteză a amoniacului prin metanizare.** Procesul se realizează în prezența unui catalizator de nichel-crom la temperatura de 280°C și la presiunea cerută în coloana de sinteză sau la  $27 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ .

Schema procesului este arătată în figura V.4.

Ecuatiile care stau la baza procesului sînt inverse reacției de reformare.



#### e. Obținerea gazului de sinteză

Gazul purificat și pregătit pentru sinteză se impune a avea un conținut de 91% în volume  $\text{H}_2$ , 9%  $\text{N}_2$  corespunzător raportului 3 : 1.

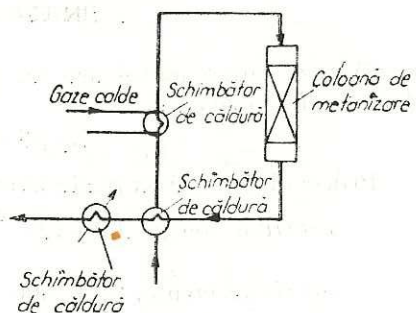


FIG. V.4. Schema tehnologică a instalației de metanizare.



## 2. SINTEZA AMONIAICULUI

Sinteza amoniacului are loc fără formarea unor produși secundari, conform reacției :



Procesul de sinteză poate avea loc la :

- presiune joasă, 100—125  $\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$  ;
- presiune medie, 250—300  $\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$  ;
- presiune înaltă, 600—1 000  $\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$  .

Cele mai multe procedee se desfășoară la presiune medie. Procedeele la presiune medie oferă avantajul unor economii sensibile de energie. Costul investițiilor este mai scăzut în cazul presiunilor înalte, dar durata în timp a catalizatorului scade.

## 3. COLOANE DE SINTEZA

Coloana de sinteză constituie partea cea mai importantă din instalația de fabricare a amoniacului.

Coloana este formată dintr-un corp metalic exterior, mantaua, și unul interior. Construcția corpului interior este astfel concepută încât să asigure un schimb de căldură eficient cu gazele de sinteză și să mențină o temperatură constantă în zona de reacție. La majoritatea coloanelor de sinteză corpul interior este împărțit în două : un schimbător de căldură plasat, de obicei, la partea inferioară, și o zonă de reacție, în care se află catalizatorul, situată la partea superioară a coloanei.

Pentru amorsarea reacției, coloana de sinteză este prevăzută cu un încălzitor electric, așezat, de obicei, central în zona de reacție. Pentru protejarea mantalei coloanei, aproape fără excepție în toate instalațiile, aceasta este răcită cu un curent de gaz proaspăt, care circulă între manta și corpul interior al coloanei.

În industrie se folosesc două tipuri de coloane : coloane de sinteză cu țevi răcite, care trec prin stratul de catalizator și coloane de sinteză prevăzute cu catalizatorul așezat în straturi.

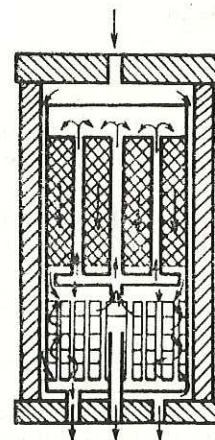


FIG. V.5. Coloană de sinteză cu catalizatorul așezat între țevi.

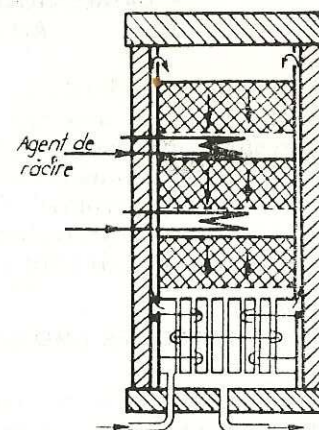


FIG. VI.6. Coloană de sinteză cu catalizatorul așezat în straturi.

caz se construiesc coloane cu catalizatorul în țevi și cu catalizatorul așezat între țevi (figura V.5). Acesta din urmă prezintă o eficiență sporită.

Gazele de reacție, care trebuie preîncălzite la temperaturi cuprinse între 400 și 500°C pentru reacție, trec mai întâi prin țevile de răcire ale stratului de catalizator și sînt preîncălzite înainte de a inversa direcția lor de curgere peste catalizator. Prin acest aranjament se realizează în mod simultan preîncălzirea în contracurent a gazelor de reacție și răcirea stratului.

În cel de-al doilea tip principal de coloană, volumul total al catalizatorului este împărțit într-un număr de straturi mai mici, asigurîndu-se reglarea temperaturii reactanților între straturi. Această reglare a temperaturii poate fi efectuată indirect prin serpentine de răcire, folosind un fluid pentru transferul căldurii, cum este apa, sau direct prin introducerea unui jet rece de gaze reactante (figura V.6).

Materialul cel mai indicat pentru construcția corpului interior al coloanei este oțelul crom-nichel austenitic cu adaos de titan.



#### 4. CATALIZATORI FOLOSIȚI ÎN SINTEZA AMONIACULUI

Pentru sinteza amoniacului se folosesc catalizatorii de fier, care s-au dovedit a fi cei mai reprezentativi în condițiile de temperatură și presiune în care se desfășoară procesul. Creșterea activității se realizează printr-un adaos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{K}_2\text{O}$ .

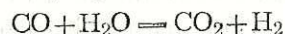
Adaosul de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contribuie la generarea și stabilizarea porozității și mai ales la o creștere a suprafeței de contact.  $\text{K}_2\text{O}$  este un bun promotor al activității catalitice.

#### 5. FABRICAREA AMONIACULUI PE BAZĂ DE CĂRBUNE

Folosirea cărbunilor ca materie primă pentru industria amoniacului și alte industrii pare sigură, deși costul de producție al cărbunelui în prezent este mai mare.

În figura V.7 este dată schema tehnologică a unei instalații de fabricare a amoniacului din cocs și aer îmbogățit cu oxigen.

Prin gazeificarea cocsului cu vapori de apă se obține hidrogen, oxid și dioxid de carbon :



În acest mod, carbonul din cocs, huilă sau cărbunele brun este transformat în  $\text{CO}_2$  și eliminat sub această formă.

Azotul, cea de a doua materie primă, este reținut din aerul de combustie introdus în sistem.

Gazele brute astfel obținute se supun unui proces de desulfurare, după care se urmărește convertirea oxidului de carbon în dioxid și eliminarea acestuia prin absorbție în apă sub presiune. În desfășurarea procesului tehnologic se urmărește îndepărtarea oxidului de carbon prin purificare cu soluție cupro-amoniacală urmată de o purificare catalitică fină, proces care are loc la presiunea de regim a coloanei de sinteză, 250 daN/cm<sup>2</sup>. Cu ajutorul unui compresor de gaze, după o prealabilă răcire, amestecul gazos este recirculat prin coloană, unde în prezența catalizatorului are loc procesul de sinteză. Amoniacul lichid separat este pompat în rezervorul de depozitare și livrat în cisterne sub presiune sau butelii metalice.

În comparație cu folosirea gazelor naturale utilizarea cărbunelui necesită din punct de vedere energetic un spor cu 50% mai mare de calorii pentru producerea acelorași cantități de amoniac.

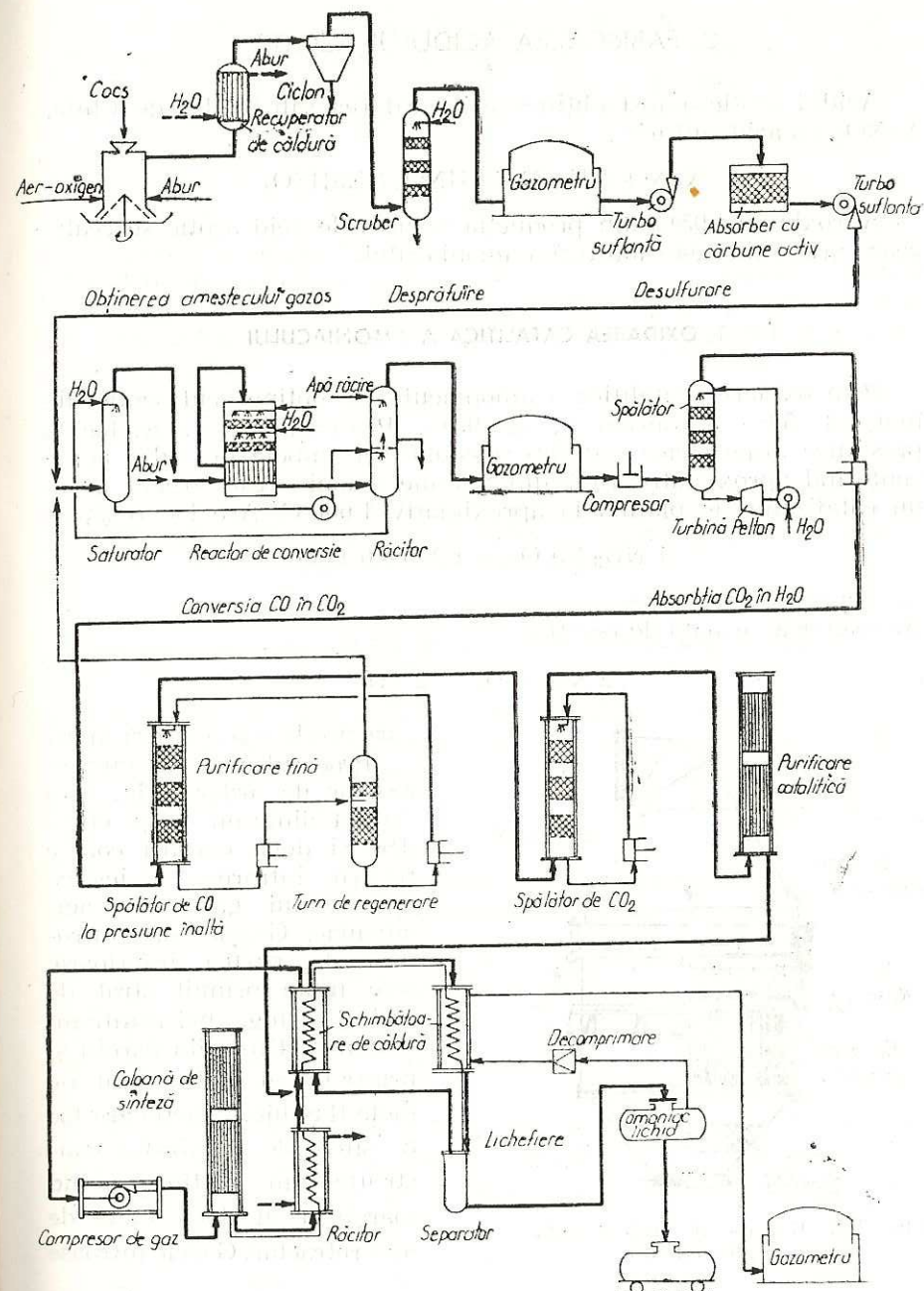


FIG. V.7. Schema tehnologică de fabricație a amoniacului pe bază de cărbune.



## B. FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC

Acidul azotic a fost obținut prin tratarea salpetrului de Chile,  $\text{NaNO}_3$ , cu acid sulfuric :



Aproximativ 95% din producția actuală de acid azotic se realizează prin oxidarea catalitică a amoniacului.

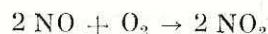
### 1. OXIDAREA CATALITICĂ A AMONIACULUI

Prin oxidarea catalitică a amoniacului se obține acid azotic diluat, 48—52% și concentrat 52—93%. Procesul poate avea loc la presiunea atmosferică sau sub presiune. În ambele procedee aerul conținând aproximativ 10% din volume amoniac este trecut peste un catalizator de platină la aproximativ 1 000°C. Are loc reacția :



cu o viteză foarte mare.

Aceasta este urmată de reacția :



care are loc cu o viteză mică.

Procesul are loc într-un reactor de ardere (fig. V.8) format dintr-un corp cilindric și două corpuri conice pentru intrarea și ieșirea amestecului gazos de aer, amoniac. Gazele sunt introduse la partea inferioară, trec peste primul strat de inele Raschig, apoi printr-un sistem de filtre din porolit și printr-un al doilea strat de inele Raschig. Reacția are loc pe sitele de catalizator construite din platină, având marginea în două inele de oțel refractar. Gazele nitroase

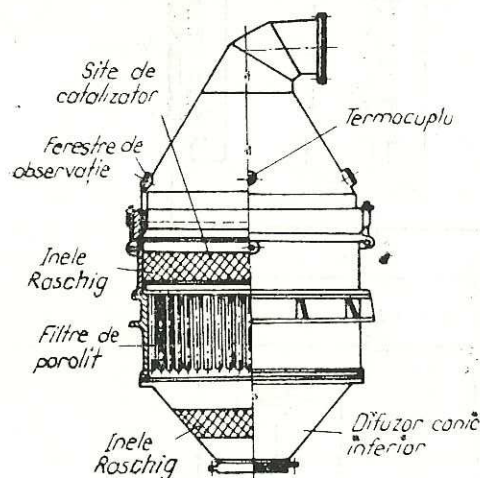


FIG. V.8. Reactor de ardere catalitică a amoniacului.

sunt eliminate pe la partea superioară. Partea conică inferioară a reactorului de ardere este confecționată din aluminiu sau oțel cu crom, partea cilindrică din fontă căptușită cu aluminiu, iar conul superior din oțel inoxidabil rezistent la temperatură.

### 2. ABSORBȚIA DIOXIDULUI DE AZOT

Absorbția dioxidului de azot este reversibilă; echilibrul reacției depinde de concentrația acidului azotic, de presiune și de temperatură. Cu cât acidul azotic este mai diluat, presiunea mai mare și temperatura mai scăzută, cu atât absorbția dioxidului de azot este mai completă.



Acidul azotos se descompune la cald, fiind nestabil.

Procesul de absorbție, ca și procesul de oxidare, poate avea loc la presiunea atmosferică sau sub presiune.

### 3. PROCEDEE INDUSTRIALE DE OBTINERE A ACIDULUI AZOTIC

În funcție de presiunea la care se desfășoară procesul, se cunosc în industrie procedee de fabricare a acidului azotic care se desfășoară la presiunea atmosferică, sub presiune și mixte, rezultate din îmbinarea primelor două.

#### a. Fabricarea acidului azotic la presiune atmosferică

Amoniacul lichid este supus unui proces de evaporare și amestecare cu aer înainte de a fi introdus în reactorul de ardere (fig. V.9). Aerul este filtrat și preîncălzit. Amestecul astfel pregătit este oxidat în zona catalizatorului la temperaturi de 740—785°C. Produsele rezultate în procesul de oxidare cedează o parte din căldura de reacție aerului de combustie și cealaltă parte unui cazan de recuperare a căldurii. După răcire sunt trecute într-un turn de oxidare și în instalația de absorbție care constă dintr-o serie de turnuri de absorbție-răcitoare (în număr de 7—10).



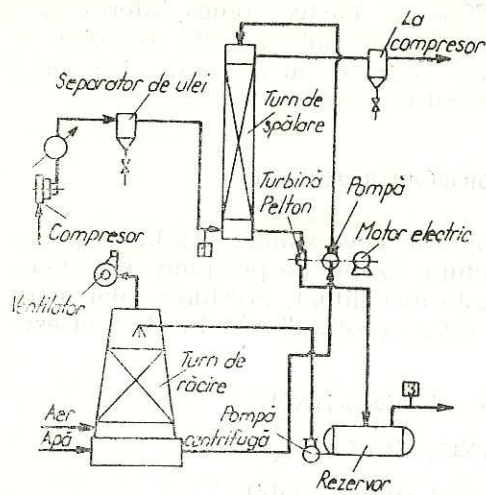


FIG. V.9. Schema procesului tehnologic de fabricare a acidului azotic la presiune atmosferică.

degazare umplut ca și turnurile de absorbție cu inele Raschig sau grătare prin care în contracurent se absoarbe aer. Aerul aspirat este amestecat cu gazele nitroase, asigurându-se în acest mod excesul de oxigen (circa 7,6%) pentru oxidarea monooxidului de azot.

#### b. Fabricarea acidului azotic sub presiune

Se cunosc procedee care lucrează la presiuni moderate 2—5 daN/cm<sup>2</sup> și procedee la presiuni înalte 6—9 daN/cm<sup>2</sup>.

Comprimarea gazelor se realizează cu ajutorul turbocompresoarelor. Comprimarea are loc în două trepte cu o răcire intermediară de 5—7°C (fig. V.10).

După treapta a II-a de comprimare, gazele se introduc în turnul de oxidare a monooxidului de azot, ajungând la o temperatură de 180—200°C. Căldura acumulată în turnul de oxidare este cedată gazelor reziduale prin două schimbătoare de căldură. Gazele nitroase

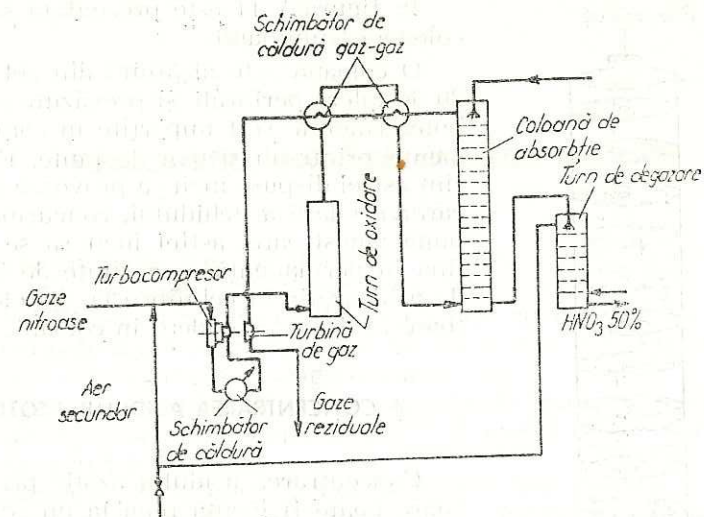


FIG. V.10. Schema procesului tehnologic de fabricare a acidului azotic sub presiune.

astfel răcite sînt introduse în coloana de absorbție, stropite în contracurent cu soluții de acid. Acidul colectat la baza coloanei se supune unui proces de degazare, proces realizat prin admisie în treapta I de comprimare.

#### c. Procedee mixte de fabricație a acidului azotic

Aceste procedee utilizează cu precădere oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică și o presiune medie pentru absorbție de 3—4 daN/cm<sup>2</sup>. Instalațiile de acest tip au o eficiență globală ridicată prin realizarea unor consumuri reduse de utilități și pierderi foarte mici de catalizator. Procedul Kuhlmann utilizează o coloană specială de oxidare a monooxidului de azot și de absorbție, care face posibilă obținerea unui acid cu concentrația pînă la 70%. Acest procedeu s-a dovedit avantajos și pentru obținerea de acid azotic cu concentrație mică pentru îngrășăminte.



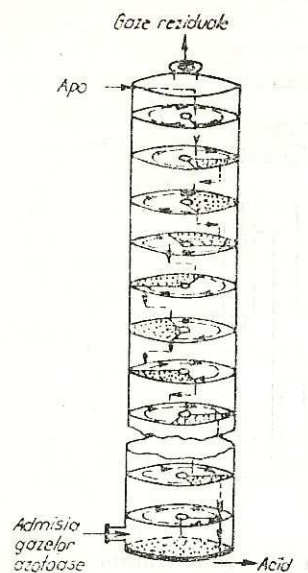


FIG. V.11. Coloană Kuhlmann.

În figura V.11 este prezentată schema coloanei Kuhlmann.

O coloană este alcătuită din cel puțin 20 de talere perforate și prevăzute cu clopote. Talerele sînt împărțite în compartimente printr-un sistem de fante. Fantele sînt astfel dispuse încît să provoace o mișcare circulară a lichidului, concurînd la o bună amestecare, astfel încît să se mențină în permanență o cantitate de soluție de acid azotic în echilibru cu gazele azotoase în drum ascendent în coloană.

#### 4 CONCENTRAREA ACIDULUI AZOTIC

Concentrarea acidului azotic prin distilare poate fi făcută pînă la un conținut de 68,4%.

Concentrarea acidului azotic peste acest conținut se realizează prin distilare folosind o a treia substanță, acidul sulfuric concentrat, care micșorează presiunea

de vapori a apei de la suprafața amestecului în fierbere și permite formarea vaporilor bogați în acid azotic.

#### 5. FABRICAREA DIRECTĂ A ACIDULUI AZOTIC CONCENTRAT

Obținerea acidului azotic concentrat prin absorbția dioxidului de azot în apă nu este posibilă, deoarece alături de dioxid rezultă monoxid de azot, a cărui presiune parțială scade continuu și o dată cu aceasta și viteza reacției de oxidare la dioxid de azot. Din această cauză pentru obținerea acidului azotic concentrat de 98—99% este necesară concentrarea și lichefierea oxizilor de azot, urmată de oxidarea cu oxigen, concomitent cu absorbția în acid azotic diluat sub presiune.

## CAPITOLUL VI TEHNOLOGIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE

### A. GENERALITĂȚI

Îngrășămintele sînt substanțe de natură organică sau minerală care conțin elemente nutritive pentru plante (azot, fosfor, potasiu) sub o formă asimilabilă (solubile în apă, acid citric sau citrat de amoniu). Primele îngrășăminte folosite de om au fost cele naturale organice, apoi cele naturale de origine anorganică.

Eficiența economică ridicată, reflectată de rezultatele obținute în agricultură, a constituit scopul dezvoltării acestei ramuri a industriei chimice și în țara noastră.

Îngrășămintele se obțin, la noi, la combinatele chimice de la Făgăraș, Victoria, Piatra Neamț, Tîrgu-Mureș, Craiova, Valea Călugărească, Turnu-Măgurele, Slobozia, Arad, Bacău.

După rolul agrotehnic, îngrășămintele se împart în :

- directe, cînd constituie sursa de elemente nutritive pentru plante ;

- indirecte, cînd servesc la îmbunătățirea proprietăților fizice, chimice și biologice ale solului (de exemplu neutralizarea acidității etc.).

După compoziția lor, îngrășămintele se clasifică în :

- simple, care conțin un singur element nutritiv, sub o singură formă (de exemplu azot, în  $\text{NaNO}_3$ ) ;

- compuse, care conțin mai multe elemente nutritive și pot fi mixte (amestecuri mecanice de substanțe diferite) sau complexe (elementele nutritive se obțin în urma unei reacții chimice).

După starea de agregare, îngrășămintele se împart în :

- solide, care se administrează în sol sub formă de pulbere sau granule ;

- lichide, care se administrează în sol sub formă de soluții apoase.

Îngrășămintele cu elemente cerute de plante în cantități mici, care stimulează creșterea acestora, se numesc *microîngrășăminte*, iar elementele nutritive pe care le conțin se numesc *microelemente* (de exemplu : Ca, Cu,  $\text{I}_2$ , Fe, Mg, Mo, Zn, Se, Ba).

Raportul de consum între cele trei tipuri de îngrășămintă cu azot, fosfor, potasiu este diferit de la țară la țară, datorită structurii culturilor agricole și a condițiilor pedoclimatice.



Îngrășămintele simple cele mai folosite sînt :

— cu fosfor : superfosfatul simplu, superfosfatul concentrat, termofosfații etc. ;

— cu azot : azotatul de amoniu, ureea, sulfatul de amoniu etc. ;

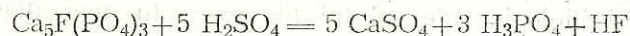
— cu potasiu : clorura de potasiu, sulfatul de potasiu etc.

Dintre îngrășămintele complexe cele mai folosite sînt : fosfații de amoniu, azotatul de potasiu etc., iar ca îngrășămintele mixte sortimentele la care raportul  $N:P_2O_5:K_2O$  este de 10 : 20 : 30 și 20 : 20 : 20 etc.

## B. ÎNGRĂȘĂMINTE SIMPLE CU FOSFOR

### 1. SUPERFOSFATUL SIMPLU

Superfosfatul simplu se prezintă sub formă de pulbere de culoare cenușie în care principalii componenți sînt fosfatul monocalcic  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  și sulfatul anhidru de calciu ( $CaSO_4$ ) restul fosfat dicalcic, umiditate, impurități, acid fosforic liber. Se obține prin atacul rocilor fosfatice, care conțin fosfor sub formă neasimilabilă (apatite, fosforite), cu acid sulfuric. Descompunerea are loc conform reacțiilor :



Prima reacție decurge repede în cîteva minute la temperatura de 100—105°C, temperatură ce se menține datorită reacțiilor exoterme și introducerii acidului sulfuric la temperatura de 70°C cu concentrația de 65—70%.

Interacțiunea rocii fosfatice cu acidul fosforic are loc cu o viteză mică și de aceea pentru desăvîrșirea procesului de descompunere este necesar un timp îndelungat (6—25 zile). Procesul de obținere a superfosfatului simplu este redat în figura VI.1.

Rocile fin măcinate în malaxorul 4, împreună cu acidul sulfuric, care se diluează în vasul amestecător 3 formează o masă fluidă (pulpa). După apariția sulfatului de calciu care înglobează un volum de fază lichidă, masa de reacție se întărește în reactorul 5, unde staționează 1—2 ore, cînd gradul de transformare ajunge la 83—87%. În timpul amestecării, precum și în reactor se degajă gaze de  $CO_2$ ,  $SiF_4$  și vapori de apă.

Camera de reacție este sub formă de cilindru rotativ, cu carcasă metalică 9, în exterior, iar în interior căptușită antiacid. De capacul

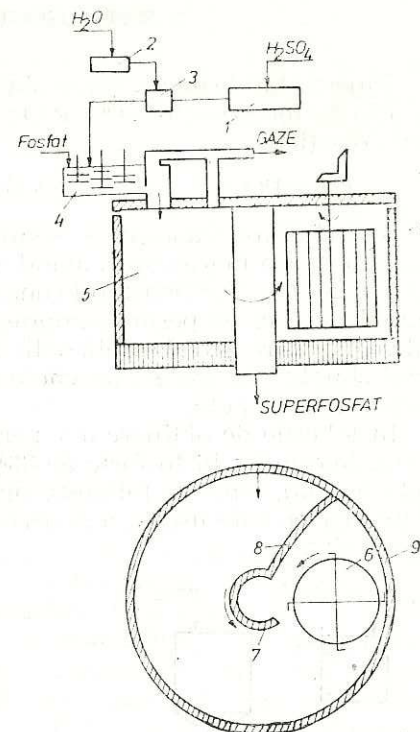
camerei, care este fix, este suspendat un perete despărțitor vertical, 8, care desparte zona de încărcare de cea de descărcare. În timpul rotației camerei, masa de superfosfat se întărește și este tăiată de caruselul 6 (cilindru rotativ cu 60 ture/min) așezat excentric în interiorul camerei și pe a cărui generatoare se află cuțite de diabaz. Acestea taie superfosfatul, care datorită rotației camerei ajunge lângă carusel și apoi este evacuat printr-un canal central colector 7 pe banda rulantă care se află sub reactor. Bandă transportă superfosfatul în depozit, unde timp de circa 20 de zile are loc desăvîrșirea reacțiilor (maturizarea). În timpul maturizării superfosfatului se efectuează 2—3 vînturări pentru răcire sub 45°C, deoarece peste această temperatură viteza reacțiilor scade mult. Gradul de descompunere ajunge la circa 95%. Reducerea acidității superfosfatului sub 7% se face prin adăugarea de carbonați de calciu sau magneziu, prin pudrare în faza de evacuare din depozit sau prin amonizare în cazul cînd superfosfatul se granulează.

FIG. VI.1. Schema procesului de obținere a superfosfatului pulbere.

Superfosfatul are un conținut de 17—18%  $P_2O_5$  solubil în apă sau 19—20%  $P_2O_5$  solubil în citrat de amoniu, aciditate 5—7%, umiditate 4—6%.

Superfosfatul simplu are următoarele dezavantaje :

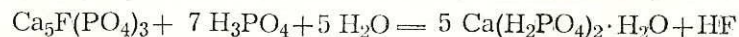
- conținut redus de substanță activă ;
- se aglomerează, fiind higroscopic ;
- este greu de împrăștiat cu mijloace mecanice ;
- fiind praf, este ușor inhalabil.





## 2. SUPERFOSFATUL CONCENTRAT

Superfosfatul concentrat se obține prin atacul rocii fosfatice direct cu acid fosforic de 45—50%  $P_2O_5$ , la temperatura de 80—100°C conform reacției :



Superfosfatul concentrat conține circa 45—50%  $P_2O_5$  asimilabil, este mai puțin higroscopic, având aciditate liberă de 1,5—2% și umiditatea 2—4%. Superfosfatul concentrat se livrează numai sub formă granulată, ceea ce permite împrăștierea uniformă. Datorită conținutului mai mare în substanță activă este mai rentabil decât superfosfatul simplu, deoarece scad cheltuielile de transport, depozitare, încorporare în sol etc.

Instalațiile de obținere a superfosfatului concentrat pot fi cu camere, folosind acid fosforic de 38%, sau procedee fără camere (metoda uscată), când se folosește acid de 45—50%. Instalația pentru obținerea pe cale uscată a superfosfatului concentrat este redată în figura VI.2.

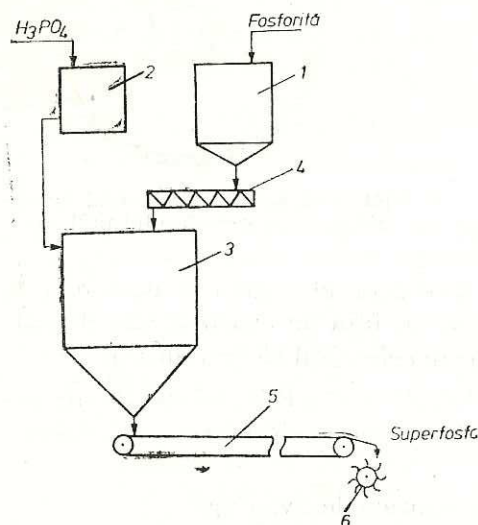


FIG. VI.2. Schema unei instalații de obținere a superfosfatului concentrat folosind  $H_3PO_4$  concentrat :

1 — buncăr ; 2 — vas intermediar ; 3 — vas de amestecare ; 4 — snec ; 5 — bandă de reacție ; 6 — împrăștiator.

### 3 GRANULAREA SUPERFOSFATULUI

Pentru a elimina neajunsurile folosirii superfosfatului sub formă de praf, acesta se granulează sub formă de granule de 2—4 mm.

Granularea este o operație fizică constând din umezirea îngrășământului la 12—16% și formarea granulelor prin rostogolire, urmată de uscarea și sortarea lor. Se utilizează granuloare de diferite tipuri : cu tambur, cu taler, în strat fluidizat etc.

### 4. AMONIZAREA SUPERFOSFATULUI

Neutralizarea acidității cu amoniac este mai eficientă și mai utilă, deoarece

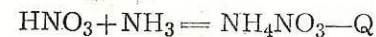
introduce în îngrășământul cu fosfor și 4—5% azot. Cantitatea de azot introdusă este limitată de fenomenul de retrogradare, de aceea amonizarea se efectuează numai până la neutralizarea acidului fosforic și a fosfatului monocalcic.

## C. INGRĂȘĂMINTE SIMPLE CU AZOT

Îngrășămintele cu azot se împart în : *îngrășămintele amoniacale*, care conțin azot sub formă de cation amoniu ( $NH_4^+$ ) *îngrășămintele azotice*, care conțin azot sub formă de anion ( $NO_3^-$ ), *îngrășămintele amoniacal-azotice*, care conțin atât cationul  $NH_4^+$ , cât și anionul  $NO_3^-$  și *îngrășămintele amidice* cu azot sub formă de  $NH_2$ .

### 1. AZOTATUL DE AMONIU

Azotatul de amoniu este o substanță albă, cristalină, care cristalizează în funcție de temperatură, în cinci sisteme, este solubilă în apă. Prin încălzire la peste 32°C, cristalele își măresc volumul cu 30%. Începând cu 100°C se descompune, iar peste 300°C, apare pericolul de explozie. Conține 35% azot, fiind un îngrășămint fără balast, dar higroscopic, se aglomerează ușor, din care cauză se folosește mai mult cu adaosuri de calcar obținându-se nitrocalcarul, sau în calitate de component al îngrășămintelor compuse cu calități fizice mai bune. Fabricarea azotatului de amoniu se bazează pe neutralizarea acidului azotic cu amoniac conform reacției :



Cantitatea de căldură degajată crește cu concentrația acidului azotic utilizat și este folosită la concentrarea soluțiilor de azotat de amoniu.

Fazele procesului de fabricație sînt : neutralizarea, concentrarea, uscarea, granularea. Procedeele de obținere se deosebesc prin concentrația acidului azotic folosit, presiunea și temperatura de concentrare, modul de granulare și răcire a produsului. În figura VI.3 este dată schema de obținere a azotatului de amoniu.

Neutralizarea are loc în aparatul de barbotare 2 în care se introduce acid azotic din vasul de presiune 1 și amoniac preîncălzit la 60—70°C. Aburul rezultat din neutralizator se folosește la încălzirea



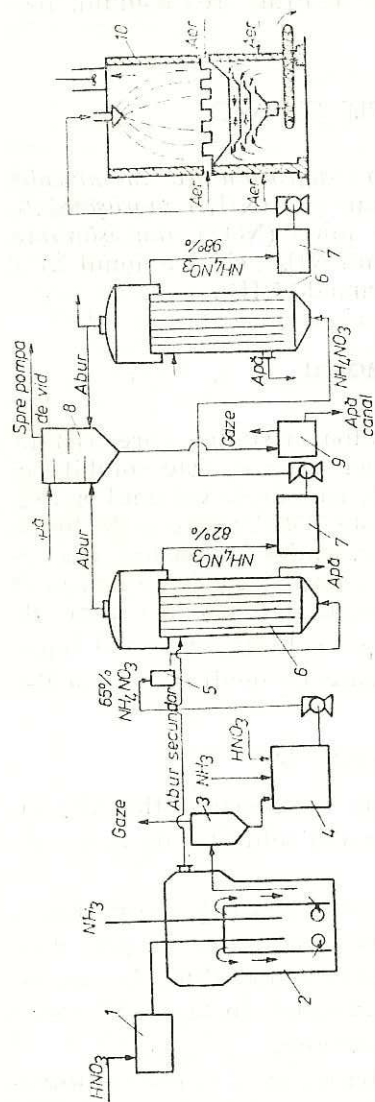


FIG. VI.3. Schema unei instalații de fabricare a azotatului de amoniu cu utilizarea căldurii de reacție : 1, 5 — vase de presiune ; 2 — reactor pentru neutralizare ; 3 — separator de gaze ; 4 — rezervor de soluție diluată ; 6 — evaporator ; 7 — rezervor de soluție concentrată ; 8 — condensator barometric ; 9 — colector de apă ; 10 — uscător-granulator.

primei trepte de evaporare sub vid (600 mm Hg). Soluția rezultată este corectată privind aciditatea cu amoniac sau acid, în rezervorul 4, după care se introduce în evaporatorul 6 încălzit indirect cu aburul secundar rezultat la faza de neutralizare.

Din prima treaptă de concentrare, soluția cu concentrația de 85% și cu temperatura de 85°C se concentrează în a doua treaptă la 69°C și vid de 550 mm Hg, până la 98,5%. Topitura obținută este pulverizată în turnul de granulare-răcire 10, unde în contracurent cu aerul rece se solidifică brusc, sub formă de granule. Temperatura produsului este de 60—80°C și umiditatea de maximum 1%.

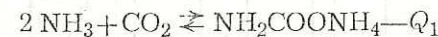
Răcirea până la 30—32°C se face cu aer în strat fluidizat, în interiorul turnului sau în exterior.

## 2. FABRICAREA UREEI

Ureea este o substanță cristalină cu conținut de 46% azot, incoloră, fără miros, higroscopică. Peste temperatura de 130°C, se descompune în amoniac și dioxid de carbon. Se dizolvă bine în apă, iar în prezență de azotat de amoniu solubilitatea crește.

Fazele de obținere a îngrășământului sînt : sinteza ureei, evaporarea soluțiilor de uree, cristalizarea și granulara ureei.

**Sinteza ureei** din dioxid de carbon și amoniac are loc în două faze : formarea carbonatului de amoniu și deshidratarea acestuia :



Se lucrează între 135 și 360 daN/cm<sup>2</sup>, la o temperatură de 180—190°C, care asigură o viteză satisfăcătoare a reacției de transformare a carbonatului de amoniu în uree.

**Evaporarea soluțiilor** trebuie să se efectueze astfel încît să se evite reacțiile de formare a biuretului și hidroliza ureei, deoarece se produc pierderi mari de NH<sub>3</sub> și CO<sub>2</sub>, iar biuretul este dăunător plantelor.

Concentrarea se realizează în evaporatoare cu peliculă, la o presiune de 2—3 daN/cm<sup>2</sup> și temperatura de 115—118°C, rezultînd o soluție de 90—93%. Din această soluție se obține, prin răcire, ureea cristalizată. Pentru a fabrica ureea granulată, soluțiile trebuie concentrate pînă la 99,5%.

**Cristalizarea și granulara.** Cristalizarea se efectuează în răcitoare cu șnec cu manta de răcire cu apă (sau cu aer direct), după care cristalele se separă de leșia mamă prin centrifugare. Granulara se realizează în turnuri de granulare sau în granatoare cu taler. Procedeul industrial de obținere a ureei se deosebește nu numai prin parametrii tehnologici, dar și prin modul cum se recuperează amoniacul și dioxidul de carbon nereacționat.

Ele se clasifică în :

- procedee fără recirculare (circuit deschis) ;
- procedee cu recirculare parțială (circuit semiînchis) ;
- procedee cu recirculare totală a gazelor (circuit închis).

Schema procesului de obținere a ureei prin procedeul cu circuit închis este redată în figura VI.4. Gazul reținut în absorbant, respectiv în coloana 4, se recuperează apoi prin desorbție în coloana 5 și după comprimare, se recirculă.



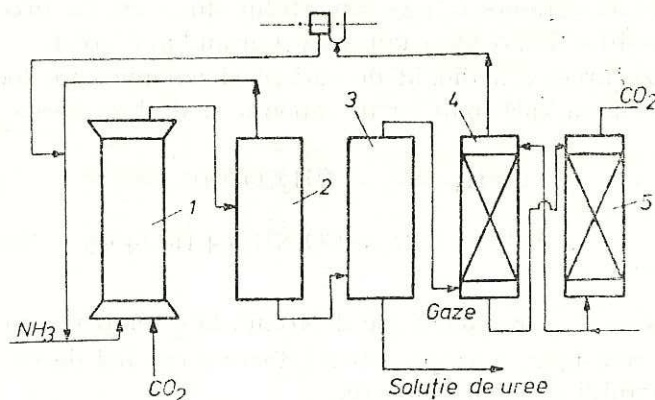


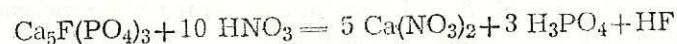
FIG. VI.4. Schema procedurii de obținere a ureei:  
1 — reactor ; 2 — coloană de destindere ; 3 — coloană de distilare ;  
4 — coloană de absorbție ; 5 — coloană de desorbție.

## D. ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE

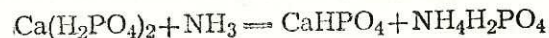
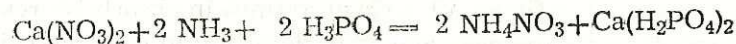
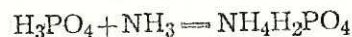
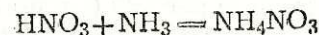
Sînt două categorii de îngrășăminte complexe : nitrofosfații obținuți prin descompunerea fosfaților cu acid azotic sau în amestec cu alți acizi (sulfuric, fosforic), precum și fosfații de amoniu obținuți din acid fosforic și amoniac.

### 1. OBTINEREA NITROFOSFAȚILOR

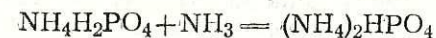
Obținerea nitrofosfaților poate fi exprimată prin reacția :



Soluția astfel obținută se tratează cu amoniac în două trepte pînă la pH 3,5—3,8, cînd au loc reacțiile :



și în a doua treaptă pînă la pH 6—6,3 cînd are loc reacția :



La valori ale pH-ului mai mari de 6,5 apare fosfatul tricalcic neasimilabil (retrogradarea îngrășămîntului). Excesul de azotat de calciu se elimină înainte de neutralizarea cu amoniac, deoarece este higroscopic. După metoda de îndepărtare a azotatului de calciu procedeele de obținere a îngrășămintelor complexe se împart în :

— *procedeul nitric*, în care separarea  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  se face prin cristalizare la rece ;

— *procedeul nitrosulfuric* în care excesul de azotat de calciu se leagă sub formă de sulfat de calciu cu acid sulfuric, sulfati de amoniu sau potasiu ;

— *procedeul nitrocarbonic*, în care azotatul de calciu este eliminat sub formă de  $\text{CaCO}_3$  cu ajutorul dioxidului de carbon în faza de neutralizare ;

— *procedeul nitrofosforic*, în care azotatul de calciu este transformat în fosfat dicalcic prin atacul rocii fosfatice cu amestec de acid azotic, acid fosforic.

În figura VI.5 se prezintă schema tehnologică a procedurii nitrofosforic. Amestecul de acid azotic, acid fosforic de concentrație 40—50% și fosfat, reacționează în reactoarele în serie 1, la 35—45°C

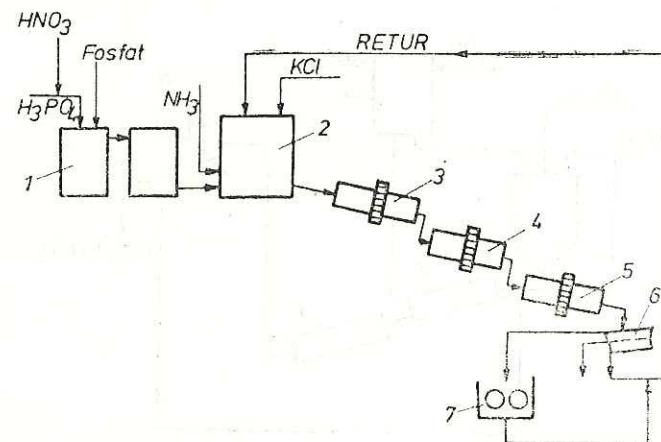


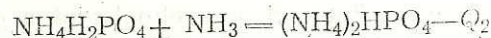
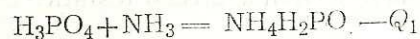
FIG. VI.5. Schema procesului de obținere a îngrășămintului NITROFOSCA.



sub agitare timp de 1—2 ore. În amortizorul 2 are loc neutralizarea cu amoniac la 90—100°C, pînă la  $pH = 4$ , sau chiar la  $pH = 9$  în cazul cînd se adaugă inhibitori de retrogradare (compuși cu fier, nichel, mangan, magneziu, aluminiu). Tot de la faza de neutralizare se adaugă și cristale de clorură de potasiu pentru obținerea raportului N : P : K stabilit. În timpul neutralizării are loc evaporarea soluției, obținîndu-se o pulpă, care se poate granula în tamburul 3. Granulele se usucă în uscătorul 4, se răcesc în răcitorul cu aer 5, după care se sortează pe sitele vibratoare 6. Granulele peste 4 mm se mărunțesc în concasorul 7 și se reintroduc la faza de neutralizare împreună cu partea finală de la sortare. Granulele între 2 și 4 mm reprezintă produsul finit cu un conținut de N :  $P_2O_5$  :  $K_2O$ , care poate varia astfel 14 : 14 : 14 ; 17 : 17 : 17 ; 10 : 15 : 20 etc.

## 2. FOSFAȚII DE AMONIU

Fosfații de amoniu se obțin prin neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac în două faze :



Fosfatul diamoniacal este stabil pînă la 70°C, iar fosfatul monoamoniacal pînă la 125°C. Procedeu industrial (fig. VI.6) constă din

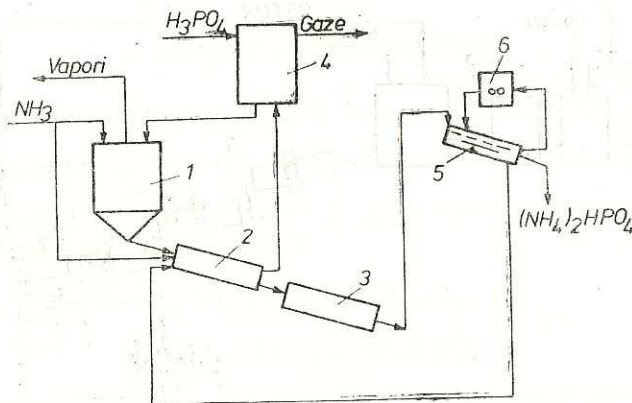


FIG. VI.6. Schema procedurii TVA de obținere a fosfatului diamoniacal.

neutralizarea acidului fosforic la fosfat monoamoniacal în vasul de reacție 1, prin barbotare cu amoniac gazos pînă la  $pH = 5,5-5,7$ , la temperatura de 125°C. Pulpă rezultată se introduce în granulatorul 2, unde se recirculă produs uscat în proporție dublă față de cantitatea de reactanți. Aici se continuă neutralizarea pînă la  $pH = 9$ , cînd se formează fosfat diamoniu (temperatura de 90°C). Din amonizatorul granulator, materialul intră în uscătorul 3 încălzit cu aer la 130°C în contracurent cu produsul. După uscare, materialul se sortează pe sitele vibratoare 5. Refuzul pe sitele de 4 mm se concasează în concasorul 6 și se resitează. Partea fină se returnează la granulator, iar utilul, între 2 și 4 mm, se ambalează.

## E. ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE

Îngrășămintele mixte conțin mai multe elemente nutritive și se obțin prin amestecarea îngrășămintelor simple sau complexe. La obținerea lor trebuie să se țină seama de influența reciprocă pe care o pot avea îngrășămintele individuale, cît și amendamentele folosite. Îngrășămintele care prin amestecare duc la degradare sau își înrăutățesc proprietățile sînt incompatibile, iar cele care nu înrăutățesc sau îmbunătățesc proprietățile, sînt compatibile la amestecare. De exemplu : fosfații de amoniu se pot amesteca cu sulfatul de potasiu, fosfatul dicalcic, ureea, azotatul de potasiu, clorura de potasiu.



## CAPITOLUL VII

### TEHNOLOGIA PRODUSELOR SODICE ȘI CLOROSODICE

În țara noastră, datorită rezervelor practic inepuizabile de sare și calcar de calitate superioară, s-a dezvoltat o puternică industrie a produselor sodice și clorosodice. Producția de sodă calcinată este localizată în două mari unități industriale: Ocna Mureș și Govora. Producția de clor cuprinde unități mari la Turda, Borzești, Râmnicu Vilcea, Brăila.

#### A. MATERII PRIME

Materiile prime folosite în industria sodei și a clorului sînt clorura de sodiu și calcarul. Clorura de sodiu constituie sursa de sodiu, iar carbonatul de calciu, sursa de dioxid de carbon.

Clorura de sodiu este răspîndită în natură sub formă de zăcămint (sare gemă) aparținînd tuturor formațiilor geologice, și sub formă de soluții (saramură).

Clorura de sodiu pură cristalizează în cuburi și uneori în cuburi cu fețe octaedrice sau dodecaedrice. NaCl are densitatea de 2 100—2 300 kg/m<sup>3</sup> și punctul de topire 801°C. Culoarea cristalelor pure variază de la incolor la alb. Sarea gemă este adesea colorată în albastru, dar își pierde culoarea prin încălzire la 250°C.

Se cunosc două metode de obținere a clorurii de sodiu: extragerea sării geme în exploatare miniere și extragerea prin sonde.

**Exploatarea sării geme în mine** constă în construirea unor puțuri în masivele subterane. Salina este împărțită în mai multe nivele de exploatare. Funcție de forma stratului de sare se disting saline cu camere, cu pilieri sau abataje.

**Metoda de exploatare a sării prin sonde** s-a extins destul de repede ca urmare a avantajelor de care dispune față de exploatarea

minieră. Se folosesc diferite metode de introducere a apei în puțuri, pentru dizolvarea sării și pentru scoaterea saramurii. Perfecționări ulterioare au îmbunătățit metoda de extragere prin introducerea de aer o dată cu apa. Aerul formează o pernă în partea superioară a stratului, ceea ce duce la protejarea boltii și la obținerea unei cavități cu diametru mare pe orizontală. Protecția boltii se poate realiza și cu ajutorul produselor petroliere introduse printr-un al treilea tub concentric (fig. VII.1).

Sarea conținută de apele mărilor constituie o altă sursă de obținere a clorurii de sodiu.

Problema îndepărtării impurităților a făcut ca sarea marină să nu fie întrebuințată în procesele electrolitice.

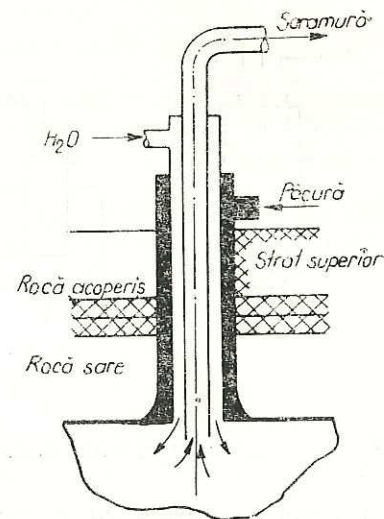


FIG. VII.1. Exploatarea sării prin sonde și protecția boltii cu produse petroliere.

#### PURIFICAREA SARAMURII

În funcție de domeniul de utilizare, industria carbonatului de sodiu, electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur sau cu diafragmă, procesul purificării prezintă unele particularități din care: nu lipsesc faza de saturare a saramurii pînă la un conținut în NaCl cuprins între 300 și 310 g/l, precipitarea impurităților și separarea acestora prin decantare și filtrare. În figura VII.2 este prezentată schema tehnologică a procesului de purificare.

Alimentarea cu sare se face din depozitul de sare cu ajutorul unui elevator pe la partea superioară. În instalații mai vechi saturarea are loc prin agitare mecanică. Saturatoarele sînt confecționate din oțel ebonitat și lucrează în contracurent.

După saturare, saramura ajunge prin cădere liberă într-un vas de precipitare a impurităților, unde are loc purificarea saramurii pe cale chimică.

În procesul purificării, se urmărește îndepărtarea ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Al}^{3+}$ . Purificarea de ioni de  $\text{Ca}^{+2}$  se face.



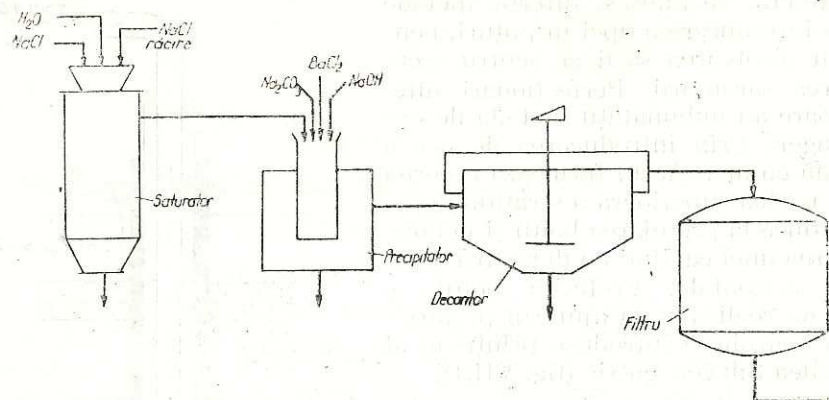
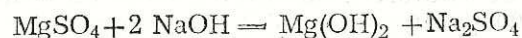
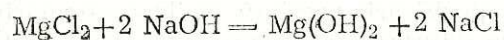


FIG. VII.2. Schema tehnologică pentru purificarea saramurii.

prin tratarea saramurii cu carbonat de sodiu și precipitarea acestora sub formă de carbonat de calciu puțin solubil în saramură :



Ionii de  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  precipită în mediu de hidroxid de sodiu, conform reacțiilor :



Purificarea de sulfați se face prin tratarea saramurii cu clorură de bariu :



Clorura de bariu poate fi înlocuită cu succes cu carbonatul de bariu.

În vasul de precipitare, impuritățile dizolvate în saramură sînt transformate în substanțe insolubile. Pentru a se ajunge la precipitate mari, cu bune posibilități de sedimentare, se urmărește agitarea flotei. Separarea precipitatului are loc într-un decantor,

unde se reduce viteza de circulație astfel încît, particulele de impurități să nu poată fi antrenate.

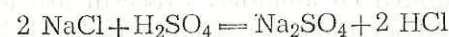
Procesul de filtrare are loc în filtre cu nisip, întrebuințate mai mult în procesul de electroliză cu catod de mercur și în filtre cu rame, întrebuințate în procesul de electroliză cu diafragmă și în industria carbonatului de sodiu.

Prin filtrare se urmărește eliminarea urmelor de impurități, astfel încît să rezulte o saramură limpede. Claritatea se urmărește optic, cu ajutorul unei lanterne sau cu ajutorul unei celule foto-electrice.

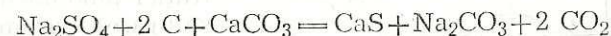
## B. FABRICAREA CARBONATULUI DE SODIU

Procedeele tehnologice de fabricare a carbonatului de sodiu se bazează pe schimbul de cationi dintre carbonatul de calciu și clorura de sodiu.

Primul procedeu de obținere a carbonatului de sodiu a fost procedeul *Leblanc*. Conform acestui procedeu clorura de sodiu este transformată în sulfat de sodiu prin tratare cu acid sulfuric și are la bază reacția :



Prin calcinarea sulfatului de sodiu cu cocs și carbonat de calciu (piatră de var) în cuptoare la  $1000^\circ\text{C}$ , suflatul se transformă în carbonat de sodiu :



Amestecul de carbonat de sodiu, sulfură de calciu și urme de impurități neintrate în reacție, denumit sodă brută, se supune unui proces de dizolvare și filtrare. Soluția obținută este supusă evaporării și cristalizării, obținîndu-se soda cristalizată.

Procedeul *Leblanc* s-a dovedit greoi în exploatare și neeconomic, din care cauză a fost înlocuit cu procedeul *Solvay*, mult mai simplu și mai economic.

## FABRICAREA CARBONATULUI DE SODIU PRIN PROCEDEUL AMONIAL

Procedeul amoniacal se bazează pe precipitarea carbonatului acid de sodiu dintr-o soluție apoasă de clorură de sodiu cu ajutorul carbonatului acid de amoniu. Pentru realizarea acestui proces se



introduce amoniac într-o soluție concentrată de clorură de sodiu până la saturatie care se supune unui proces de carbonatare cu dioxid de carbon. Precipită carbonatul acid de sodiu, care după filtrare și spălare se calcinează, transformându-se în carbonat de sodiu.

### Fazele procesului tehnologic

**Obținerea saramurii concentrate.** Soluția de clorură de sodiu se obține, de cele mai multe ori, direct din zăcămintul de sare și mai rar prin dizolvarea sării solide la o concentrație medie de 300 g/l. În ambele cazuri saramura se supune procesului de purificare pentru îndepărtarea impurităților mecanice, a ionilor de calciu, magneziu și fier. Spre deosebire de procedeul cunoscut, în unele instalații, ionii de fier se îndepărtează prin adăugarea laptelui de var, iar ionii de calciu și magneziu pot fi îndepărtați printr-un adaos de amoniac, când are loc formarea carbonatului dublu de amoniu și magneziu —  $MgCO_3(NH_4)_2CO_3$  — insolubil, care se depune în decantor.

**Saturarea saramurii cu amoniac.** Procesul are loc în coloane de absorbție prevăzută cu talere și clopote (fig. VII.3). Căldura care se dezvoltă în timpul absorbției se îndepărtează prin răcire. Solu-

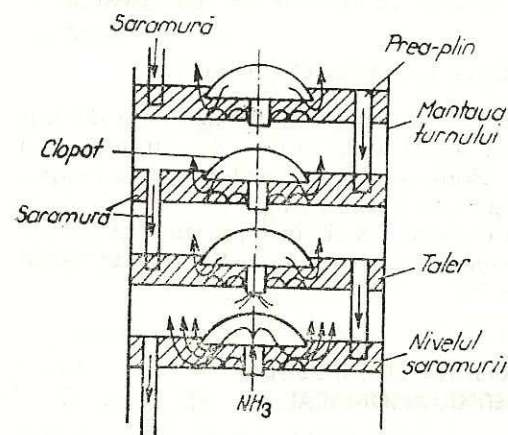


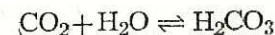
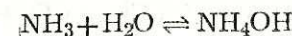
FIG. VII.3. Secțiune prin coloana de absorbție a amoniacului prevăzută cu talere și clopote.

bilitatea NaCl scade o dată cu creșterea concentrației amoniacului. După saturare, saramura conține 265 g/l NaCl și 75 g/l  $NH_3$ , aflat sub formă de amoniac liber și legat sub formă de carbonat de amoniu. Concomitent, în procesul saturării are loc creșterea volumului saramurii și diluarea acestuia datorită conținutului de vapori de apă antrenată cu amoniacul gazos.

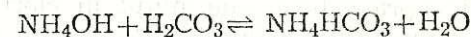
În coloanele de absorbție saramura este introdusă pe la partea su-

perioară și amoniacul pe la partea inferioară, străbătând coloana de jos în sus. Absorbția amoniacului are loc printr-un contact nemijlocit cu saramura. Timpul de staționare, numărul de talere și clopote, forma lor constructivă influențează randamentul procesului.

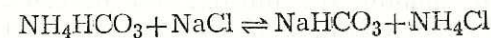
**Carbonatarea saramurii amoniacale și precipitarea carbonatului acid de sodiu.** Carbonatarea are loc prin introducerea în saramura amoniacală a unui curent de dioxid de carbon sub presiune de 2—3 daN/cm<sup>2</sup>. Au loc următoarele reacții :



Hidroxidul de amoniu și acidul carbonic reacționează :



Precipitarea carbonatului acid de sodiu începe după ce aproape toată cantitatea de amoniac aflată în saramură a fost transformată în carbonat acid de amoniu, adică la un conținut sub 15 g/l  $NH_3$  conform ecuației :



Formarea carbonatului acid de sodiu este favorizată de :

- concentrația inițială a saramurii, care să fie cât mai mare ;
- raportul molar între  $NH_3$  și NaCl să fie cuprins între 1,1 : 1 până la 1,12 : 1 ;
- conținutul în  $CO_2$  să fie cuprins între 30 și 40% ;
- temperatura de lucru să fie cuprinsă între 30 și 60°C.

Absorbția dioxidului de carbon în saramura amoniacală și precipitarea carbonatului acid de sodiu se realizează în coloane cu funcționare continuă, care satisfac condițiile de reacție și permit realizarea procesului de precipitare a carbonatului acid de sodiu.

Coloana este constituită din două părți : partea superioară prevăzută cu talere și clopote de o construcție simplificată față de talerele și clopotele montate în coloana de absorbție a amoniacului, și o parte inferioară în care se găsesc răcitoare tubulare, prin ale căror țevi curge apă de răcire, și care sînt scldate în exterior de saramura amoniacală, care intră pe la partea superioară. Gazul cu dioxidul de carbon comprimat se introduce pe la partea inferioară.

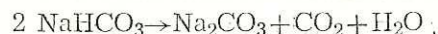
Carbonatul acid de sodiu precipitat evacuat la baza coloanei de carbonatare se separă de leșia mumă prin filtrare. De pe filtru, prin spălare, se îndepărtează resturile de leșie mumă, clorură de



sodiu și clorură de amoniu. Pentru această operație se folosesc filtre rotative cu vid cu funcționare continuă. În unele uzine sînt folosite și centrifuge decantoare de mare randament.

O reprezentare schematică a unui asemenea filtru este arătată în figura VII.4.

**Transformarea carbonatului acid de sodiu în carbonat de sodiu.** Procesul de transformare a carbonatului acid de sodiu are loc prin descompunere termică :



Reacția se desfășoară la temperaturi cuprinse între 170 și 180°C. Randamentul procesului crește dacă dioxidul de carbon este imediat evacuat din spațiul de reacție. Dacă procesul calcinării este corect condus și supravegheat, conținutul în clorură de sodiu al carbonatului de sodiu obținut este sub 0,5% NaCl.

Procesul calcinării are loc continuu în cuptoare rotative încălzite din exterior.

**Arderea calcarului, obținerea dioxidului de carbon și a hidroxidului de calciu.** Dioxidul de carbon folosit pentru precipitarea carbonatului acid de amoniu și a hidroxidului de calciu folosit pentru recuperarea amoniacului din leșia mumă, cunoscută și sub numele de leșie de filtru, se obține prin arderea calcarului.

Prin calcinare, calcarul (carbonatul de calciu) se descompune termic :

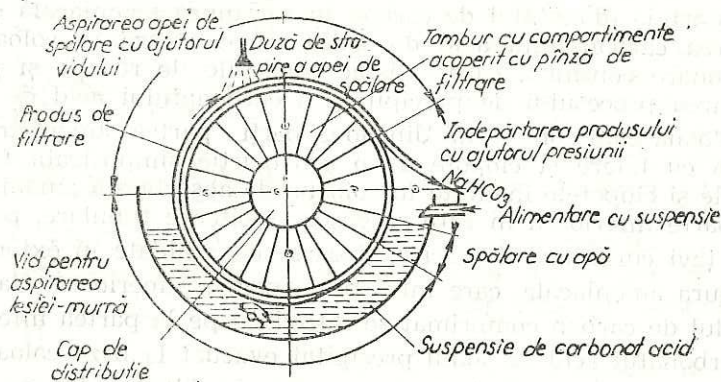
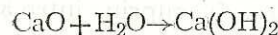
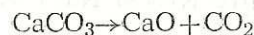
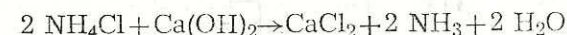


Fig. VII.4. Filtru celular rotativ.

Arderea calcarului are loc în cuptoare verticale.

Leșia de filtru conține o cantitate de amoniac care se găsește liber sau legat sub formă de clorură de amoniu, carbonat acid de amoniu și carbonat de amoniu. Carbonatul acid de amoniu și carbonatul de amoniu sînt instabili la temperaturi mai mari de 70°C și prin încălzire se descompun în amoniac, dioxid de carbon și apă, proces cunoscut în industrie sub numele de *predistilare*.

Amoniacul legat de clor, aflat sub formă de clorură de amoniu, este recuperat prin tratare cu hidroxid de calciu (lapte de var) conform ecuației :



Această operație se realizează în coloane de distilare prevăzute cu talere, clopote și se numește *distilare*.

Amoniacul gazos pus în libertate în procesele de predistilare și distilare se recirculă la saturarea saramurii. Pierderile mici de 0,5 pină la 0,7 kg/t  $\text{NH}_3$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se înlocuiesc prin adăugare de soluție amoniacală în leșia mumă de obicei la predistilare. Soluția rezultată de clorură de calciu cu un conținut de clorură de sodiu ne-transformată, urme de amoniac și un mic exces de lapte de var se diluează cu ape reziduale tehnologice și de cele mai multe ori se deversează în apele curgătoare.

Schema tehnologică de fabricare a carbonatului de sodiu este prezentată în figura VII.5.

## C. FABRICAREA HIDROXIDULUI DE SODIU PRIN CAUSTIFICAREA CARBONATULUI DE SODIU

Hidroxidul de sodiu se obține prin mai multe procedee :

— procedeul var-sodă, cunoscut sub numele de procedeul caustificării carbonatului de sodiu ;

— obținerea hidroxidului de sodiu din soluțiile rezultate la electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu în celule cu diafragmă și cu membrane ;

— din descompunerea amalgamului de sodiu rezultat în electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu în celule cu catod de mercur.

**Caustificarea carbonatului de sodiu.** Materiile prime folosite în obținerea hidroxidului de sodiu sînt oxidul de calciu (varul ars) și carbonatul de sodiu (soda) sub formă de soluție.



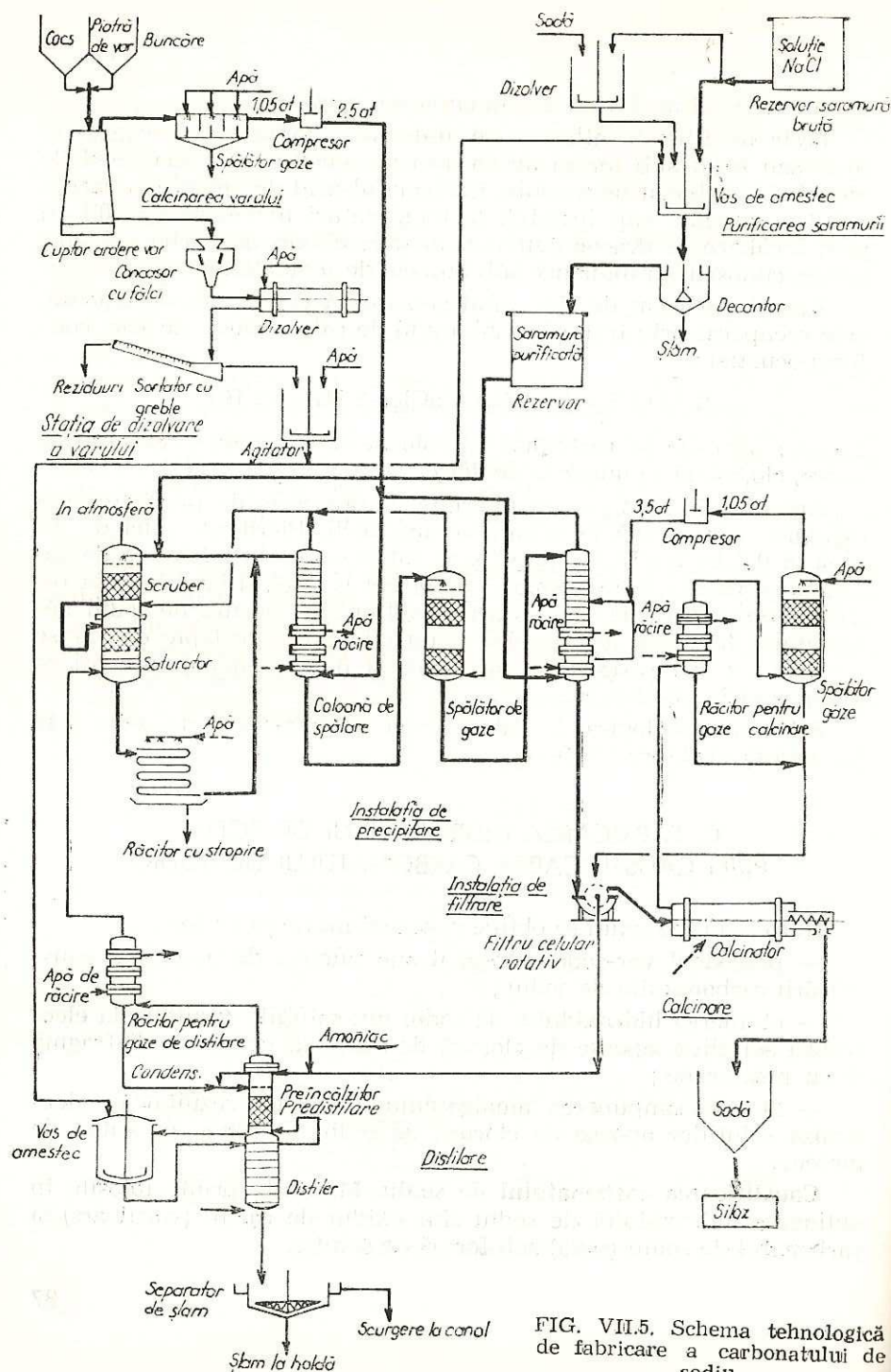
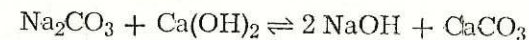


FIG. VII.5. Schema tehnologică de fabricare a carbonatului de sodiu.

Oxidul de calciu se supune unui proces de sortare. Particulele având dimensiunea cuprinsă între 20 și 80 mm se introduc în toba de caustificare.

**Caustificarea soluțiilor de carbonat de sodiu.** Ecuația care stă la baza procesului este :



Carbonatul de sodiu și hidroxidul de sodiu sînt ușor solubile în apă. Din această cauză, randamentul de transformare a carbonatului de sodiu în hidroxid de sodiu (randamentul caustificării) depinde de raporturile de solubilitate a hidroxidului de calciu și a carbonatului de calciu. Hidroxidul de calciu este puțin solubil, în timp ce carbonatul de calciu este practic insolubil. Din această cauză, gradul de caustificare este cu atît mai mare cu cît soluția în care are loc procesul este mai diluată. În industrie nu se urmărește desfășurarea procesului de caustificare la o diluție prea mare din cauza consumului prea ridicat de combustibil. Pe de altă parte, la concentrații prea mari de carbonat de sodiu pot lua naștere săruri duble insolubile ale carbonatului de sodiu și ale carbonatului de calciu.

Temperatura nu are nici o influență asupra randamentului de transformare, totuși temperaturile mai ridicate grăbesc reacția și favorizează decantarea carbonatului de calciu precipitat.

Procesul tehnologic constă în introducerea concomitentă a soluțiilor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{CaO}$  sortat în toba de caustificare (fig. VII.6). Soluțiile de  $\text{NaOH}$  formate se extrag printr-o conductă centrală în vasul intermediar, după care se introduc în caustificatorul vertical.

Separarea soluțiilor de  $\text{NaOH}$  are loc într-o instalație formată dintr-un decantor separator de nămol și un număr de trei spălătoare de nămol, fără elemente în mișcare, așezate în cascadă.

După separare, soluțiile de hidroxid de sodiu cu o concentrație de 14—15% sînt trimise în instalația de evaporare. Nămolul este spălat în contracurent apă-nămol, pentru recuperarea hidroxidului de sodiu rămas în masa de nămol. În același timp, soluția diluată este readusă în instalația de caustificare sau este folosită în alte scopuri ca atare.

**Evaporarea, concentrarea și topirea soluțiilor de  $\text{NaOH}$  obținute în procesul caustificării.** Procesul cuprinde trei etape. În prima etapă are loc evaporarea leșiilor diluate de la un conținut de 15% la circa 45%  $\text{NaOH}$ , cu ajutorul evaporatoarelor exploatate sub presiune (circa 7 daN/cm<sup>2</sup>). În această fază are loc cristalizarea sărurilor de



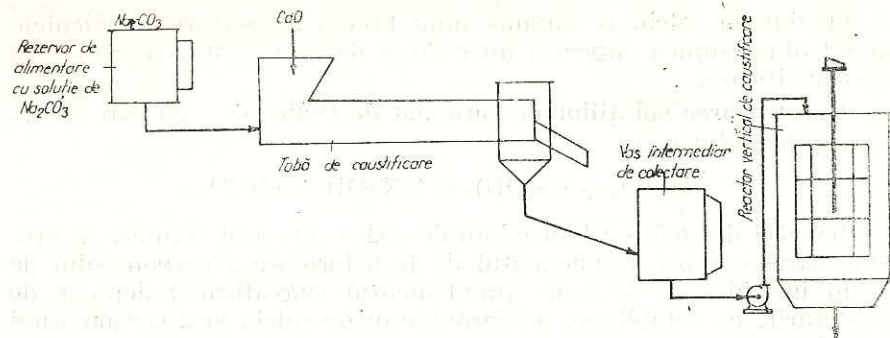


FIG. VII.6. Schema procesului tehnologic de caustificare.

sulfat de sodiu, carbonat de sodiu și clorură de sodiu și separarea lor.

În a doua etapă are loc evaporarea sub vid pînă la un conținut în NaOH cuprins între 72 și 75%.

În a treia etapă are loc concentrarea și topirea soluțiilor de NaOH în preîncălzitoare și căldări încălzite cu foc direct și gaze arse, cînd are loc o concentrare intensă de la 75% la 96% și peste 97,5% NaOH. Numărul căldărilor variază de la instalație la instalație între 9 și 11.

Economicitatea scăzută a procedeelor de concentrare și topire a soluțiilor de hidroxid de sodiu în căldări a determinat dezvoltarea unor procedee noi, care să realizeze cele trei stadii ale procesului într-o singură instalație (fig. VII.7). O astfel de instalație de concentrare și topire a soluțiilor de NaOH constă dintr-un preîncălzitor, un concentrator final, o baie de săruri topite și un cuptor de încălzire a sărurilor.

Din rezervorul de alimentare, soluțiile de NaOH sînt trimise cu ajutorul unei pompe într-un preîncălzitor încălzit cu abur secundar provenit de la concentratorul final, mărindu-și concentrația cu 8—15% în NaOH. Separarea vaporilor de apă are loc sub vid la partea inferioară a preconcentratorului. Soluția astfel pregătită este trimisă la partea superioară a concentratorului, unde este distribuită uniform sub formă de filon descendent de lichid printr-o baterie de țevi verticale de nichel. Timpul și debitul de trecere este astfel calculat încît printr-o singură trecere se ajunge la o concentrație de 99,5—99,8% NaOH.

Hidroxidul de sodiu topit este colectat într-un separator și se ambalează în butoaie de tablă.

## D. INDUSTRII ELECTROCHIMICE

Industriile electrochimice sînt producătoare de metale, nemetale și substanțe pure folosite în dezvoltarea altor ramuri industriale.

O instalație de electroliză constă din :

— o instalație de pregătire și purificare a materiei prime ;

— o hală de electroliză în care sînt montate electro-lizoarele ;

— o instalație de redresare a curentului electric și echipamentul aferent de conductoare ;

— o instalație anexă pentru confecționarea echipamentului anodic, a diafragmelor, reparație și întreținere a cuvelor de electroliză și a echipamentului de vehiculare a electrolitului etc.

Unitatea de bază a instalației de electroliză este electrolizorul sau celula de electroliză propriu-zisă. O celulă este formată dintr-o cuvă în care se află catodul, electrolitul și anodul. După modul de legare a electrozilor de conductoarele principale se deosebesc electrozi monopolari și electrozi bipolari.

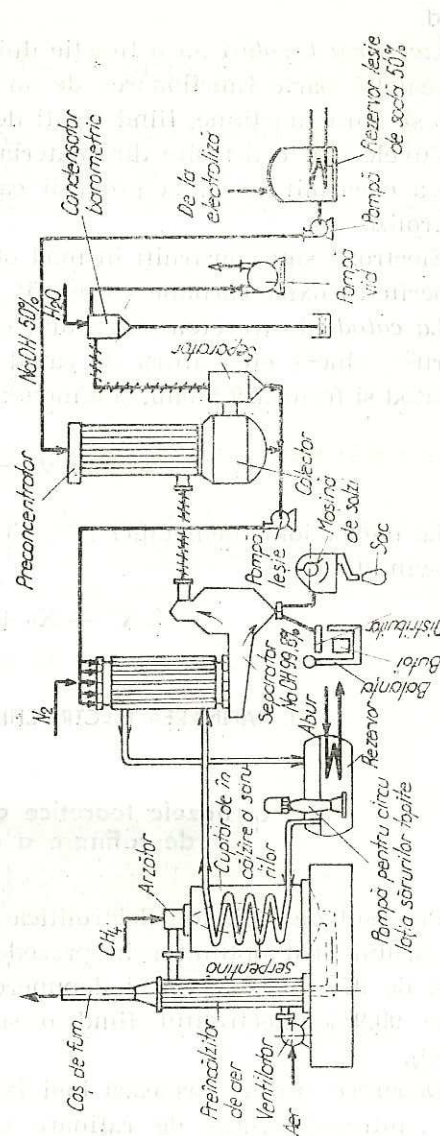


FIG. VII.7. Schema instalației de concentrare a soluțiilor de hidroxid de sodiu cu săruri topite.



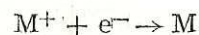
*Electrozii monopolari* au o singură funcție de anod sau de catod.

*Electrozii bipolari* au o funcție dublă, pe una din părți de catod, pe cealaltă parte funcționarea de anod. Numai electrozii marginali au o singură funcțiune, fiind legați de conductoarele principale.

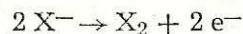
Cuvele sînt construite din materiale rezistente la acțiunea corosivă a electrolitului și la produșii care iau naștere în procesul de electroliză.

Electrozii sînt construiți în mod obișnuit din metale pure, aliaje acoperite cu oxizi, cărbune sau grafit.

*La catod* : la trecerea curentului electric, ionii de metal (sodiu<sup>+</sup>, cupru<sup>2+</sup>, zinc<sup>2+</sup> etc.) atrași de catod se combină cu electronii dați de catod și formează atomi, și anume :



*La anod* : ionii nemetalici (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> etc.) cedează electroni și devin atomi :



## 1. RAFINAREA ELECTROCHIMICĂ A CUPRULUI

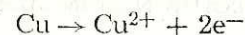
### a. Bazele teoretice ale procesului de rafinare a cuprului

Procesul de rafinare electrolitică constă din dizolvarea anodică a cuprului brut obținut prin procedee pirometalurgice cu un conținut de 97,5—99,8% Cu și depunerea catodică cu un conținut de peste 99,9%, electrolitul fiind o soluție de CuSO<sub>4</sub> acidulată cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Deoarece cuprul formează ioni la două stări de oxidare Cu<sup>+</sup> și Cu<sup>2+</sup>, întregul proces de rafinare este determinat de echilibrul :



Procesul anodic are loc conform reacției :



La catod are loc reducerea ionilor de cupru, Cu<sup>2+</sup>, la cupru metalic, Cu.

Impuritățile cele mai frecvent întâlnite în anodul de cupru sînt : Ag, Au, Pb, Bi, As, Sb, Fe, Ni, Se, Te, S, Zn etc.

Electrolitul cel mai corespunzător este o soluție de CuSO<sub>4</sub> cu adaos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liber.

În exploatarea industrială se lucrează cu o concentrație H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 150—220 g/l și la o temperatură de 55°C.

### b. Construcția electrolizorului

În general cuva electrolizoarelor se construiește din beton armat căptușită cu tablă de plumb.

Circulația în electrolizor se realizează de jos în sus, iar evacuarea pe la partea superioară. Tot la partea superioară sînt amplasate și barele de curent, izolate corespunzător prin tampoane de cauciuc.

În figura VII.8 este prezentată schema unui electrolizor sistem multiplu.

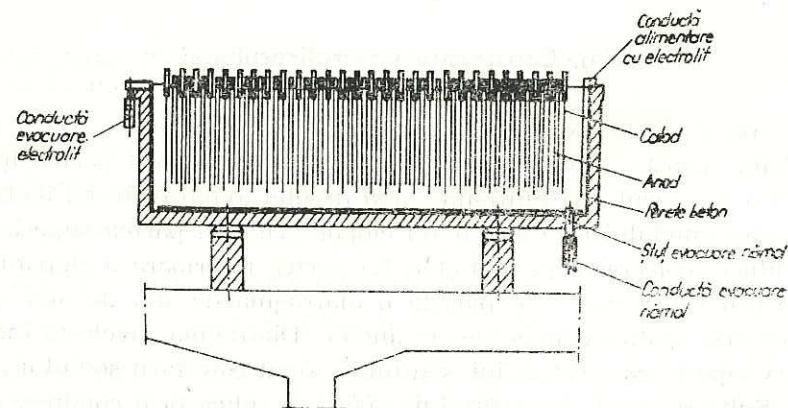


FIG. VII.8. Electrolizor pentru rafinarea cuprului sistem multiplu.

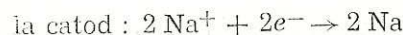


## 2. OBTINEREA SODIULUI METALIC PRIN ELECTROLIZA NaCl ÎN STARE TOPITA

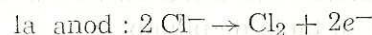
Randamentul de curent sub 35% și costul de producție ridicat al hidroxidului de sodiu în comparație cu al clorurii de sodiu au constituit doi din factorii care au impus definitiv procedeul de obținere a sodiului metallic prin electroliza NaCl în locul electrolizei NaOH-ului.

Clorura de sodiu pură se topește la 805°C; în prezența impurităților temperatura de topire scade pînă la aproximativ 775°C.

### a. Bazele procesului



Procese de electrod sînt :



Pentru coborîrea temperaturii de topire a electrolitului se adaugă săruri care au cel puțin un cation sau anion comun : NaF, KCl sau CaCl<sub>2</sub>. Rezultate bune au fost obținute cu un electrolit avînd un conținut de 62,5% NaCl; 12,5% KCl și 25% NaF care se topește la aproximativ 600°C, fapt care permite conducerea procesului de electroliză la 610—650°C.

### b. Construcția electrolizorului

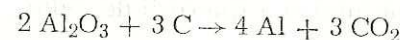
În figura VII.9 se arată o schemă a electrolizorului Downs.

Celula constă dintr-un anod de grafit introdus prin partea inferioară a reactorului și dintr-un catod de oțel avînd o formă inelară. Deasupra anodului este așezat un clopot avînd la partea superioară o conductă colectoră pentru clor. La partea inferioară a clopotului, în spațiul interpolar, este plasată o diafragmă de sită de oțel care delimitează spațiul catodic de cel anodic. Diafragma învelește inelar partea superioară a catodului, spațiul destinat colectării sodiului metallic. Sub presiunea electrolitului, sodiul se ridică prin conducta colectoră în rezervorul de produs finit. Topitura de NaCl + CaCl<sub>2</sub> se

introduce printr-o deschidere amplasată la partea superioară. Pentru a evita oxidarea sodiului și descărcarea oxigenului la anod, materia primă se utilizează fără urme de umiditate.

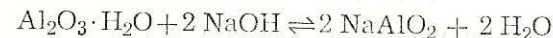
## 3. FABRICAREA ALUMINIULUI

Aluminiul metallic se obține prin electroliza unei soluții de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) în criolit (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) topit. Aluminiul depus la catod fiind mai greu, se depune la fundul electrolizorului transformîndu-se în catod. Anozii sînt confecționați din grafit și iau parte efectiv la descompunerea aluminei conform reacției :



### a. Materii prime

Principala materie primă pentru fabricarea aluminiului o constituie bauxita, care se supune unui proces de sfărîmare și măcinare. Apoi se usucă la circa 200°C. În vederea îndepărtării impurităților, bauxita se tratează cu o soluție de NaOH de 42—45% în autoclave de o construcție particulară, încălzită cu abur la 160—240°C și presiuni de 5—38  $\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ , cînd are loc dizolvarea ei sub formă de aluminat de sodiu conform reacției :



După decantare și filtrare soluția de aluminat de sodiu se răcește, se diluează, se tratează cu Al(OH)<sub>3</sub>, cînd are loc descompunerea aluminatului și se precipită circa 70—80% din alumina. Alumina se filtrează, se spală și se calcinează la 1 200°C.

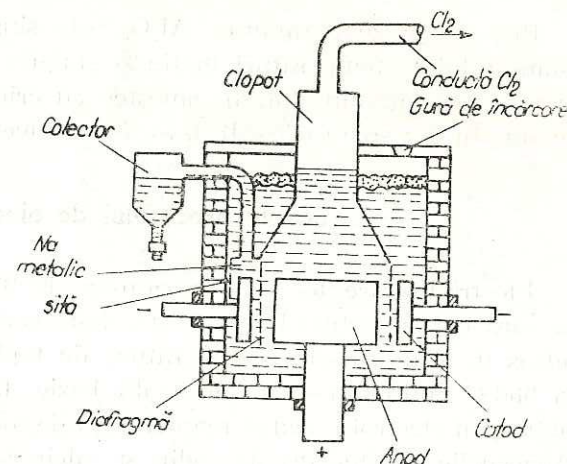


FIG. VII.9. Electrolizor Downs pentru obținerea sodiului metallic.



Pînă în prezent alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este singurul compus stabil al aluminiului la temperaturi înalte și singura materie primă folosită în industria aluminiului. În amestec cu criolitul, o fluorură dublă de aluminiu și sodiu ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), formează electrolitul.

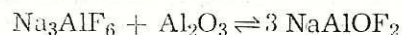
### b. Bazele procesului de electroliză

Electroliza are loc la temperaturi de  $930\text{--}980^\circ\text{C}$ , temperatură la care concentrația aluminei în criolit variază între 2 și 8%. Un adaos de  $\text{NaF}$  coboară temperatura de topire a electrolitului pînă la  $880^\circ\text{C}$  obținîndu-se un electrolit bazic. Dacă se adaugă  $\text{AlF}_3$  se obține un electrolit acid și temperatura de topire scade pînă la  $730^\circ\text{C}$ . Adaosurile de fluoruri de sodiu și calciu măresc în schimb densitatea electrolitului, în timp ce adaosul de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{AlF}_3$  scade. La temperatura de  $900^\circ\text{C}$  densitatea electrolitului se apropie de densitatea aluminiului. Din această cauză în industrie nu se lucrează sub temperatura de  $930^\circ\text{C}$ . La această temperatură se presupune că au loc următoarele reacții :

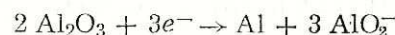
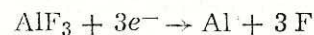
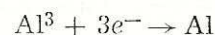
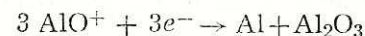
— disocierea criolitolului și a fluorurii de sodiu :



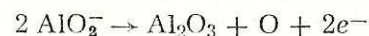
— reacția aluminei cu criolitul :



Reacțiile de electrod nu sînt încă bine cunoscute. La catod se depune aluminiu.



Procesul anodic constă în descărcarea anionului,  $\text{AlO}_2^-$ , conform reacției de electrod :



Pe un anod inert se degajă oxigen ; pe un anod de cărbune oxigenul intră în reacție cu acesta dînd  $\text{CO}_2$ .

### c. Construcția electrolizatoarelor

Un electrolizor (fig. VII.10) este format dintr-o cuvă metalică prevăzută cu căptușeală termoizolantă formată din cărămidă refractară. Catodul este format din blocuri de cărbune. Anodul este format dintr-un cadru metalic.

Amestecul de alumina și criolit joacă rolul unei rezistențe, care se încălzește la trecerea curentului electric. Căldura degajată este suficientă pentru topirea amestecului.

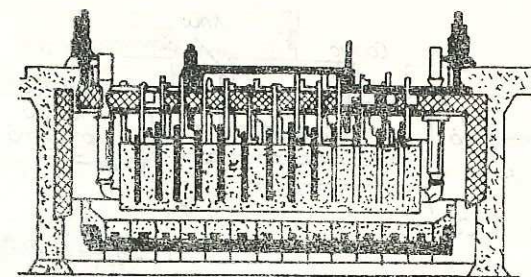


FIG. VII.10. Electrolizor Pechiney pentru obținerea aluminiului.

### d. Rafinarea aluminiului

Aluminiul obținut prin electroliza aluminei are o puritate de  $99\text{--}99,7\%$  ; impuritățile conținute sînt : Fe, Si, Ca, Zn, Ti etc. Îndepărtarea acestora se face prin rafinare. Aluminiul rafinat are un conținut minim de  $99,99\%$  Al și este caracterizat printr-o conductivitate mare, rezistență bună la coroziune, o conductibilitate mare.

### 4. PROCEDEE ELECTROCHIMICE DE FABRICARE A CLORULUI ȘI HIDROXIDULUI DE SODIU

În industrie se folosesc trei tipuri de electrolizoare :

- cu diafragmă ;
- cu catod de mercur ;
- cu membrane schimbătoare de ioni.

#### a. Electrolizoare cu diafragmă

Electrolizoarele cu diafragmă sînt : *orizontale* și *verticale*.

În figura VII.11 este prezentată schema unui electrolizor cu diafragmă filtrantă orizontală.



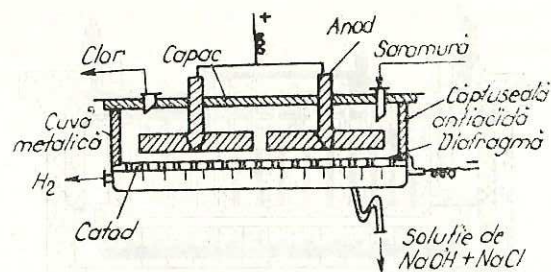
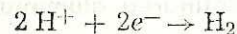


FIG. VII.11. Schema de principiu a unui electrolizor cu diafragmă filtrantă orizontală.

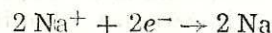
care separă spațiul anodic de cel catodic și permite să treacă încet, dar în mod continuu, electrolitul din spațiul anodic în spațiul catodic. Sub influența curentului electric ionii de clor se descarcă la anod :



iar ionii de hidrogen la catod :



Descărcarea ionilor de sodiu conform ecuației :



se consideră a nu avea loc din cauza potențialului de descărcare al ionului de hidrogen mai mic decât al sodiului.

În țara noastră, la Combinatul Chimic Borzești instalația de electroliză cu electrolizoare verticale este formată din trei părți distincte (fig. VII.12) :

- cuva anodică amplasată la partea inferioară a celulei ;
- corpul celulei, plasat la mijloc ;
- capacul celulei.

#### b. Electrolizoare cu catod de mercur

În urma procesului de electroliză ionii de clor se depun la anod :



Electrolizorul constă dintr-o cuvă metalică cu pereții laterali protejați cu ebonită și cauciuc, acoperită cu un capac. Anozii de grafit sînt suspendați de capac la o distanță convenabilă de catod, constînd dintr-o plasă metalică din oțel. Între anod și catod se găsește diafragma din azbest,

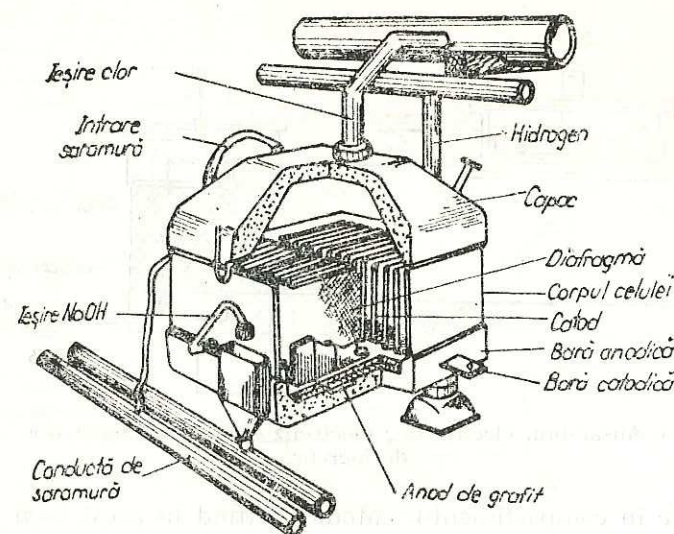
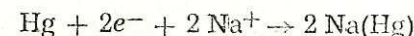
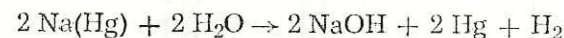


FIG. VII.12. Electrolizor cu diafragmă verticală.

Ionii de sodiu se depun pe catodul de mercur formînd amalgame de sodiu cu conținut de cel mult 0,3% Na.



Amalgamul este descompus cu ajutorul apei cu formare de hidroxid de sodiu și hidrogen, iar mercurul se recirculă.



În componența unui electrolizor cu catod de mercur intră electrolizorul propriu-zis (celula), dezamalgamatorul (pila) folosit pentru descompunerea amalgamului și pompa de recirculare a mercurului (fig. VII.13).

#### c. Electroliza soluțiilor apoase de NaCl în celule cu membrane

Deosebirea principală dintre celulele cu diafragmă și celulele cu membrane constă în selectivitatea pe care o au membranele, de a nu lăsa să treacă ionii de  $\text{Cl}^-$  și moleculele de  $\text{NaCl}$  din comparten-



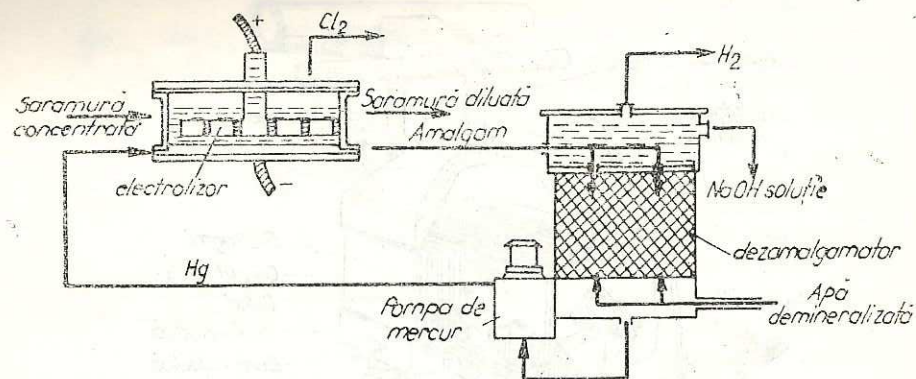


FIG. VII.13. Ansamblul electrolitic : electrolizor — dezamalgamator — pompă de mercur.

anodic în compartimentul catodic, evitând în acest mod impurificarea soluțiilor de NaOH cu clorură de sodiu.

Schema unei celule cu membrană este redată în figura VII.14. Anodul este construit din titan activat și constă dintr-o placă perforată, care permite saramurii să treacă din partea stângă în spațiul

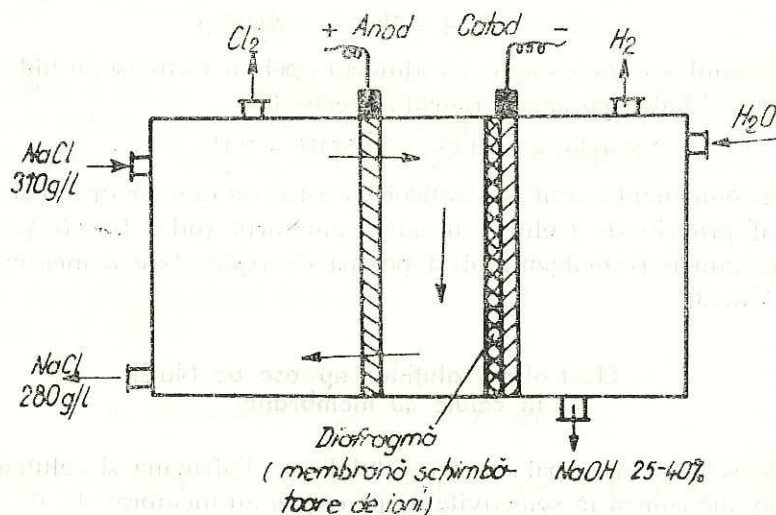


FIG. VII.14. Schema unei celule cu membrană schimbătoare de ioni.

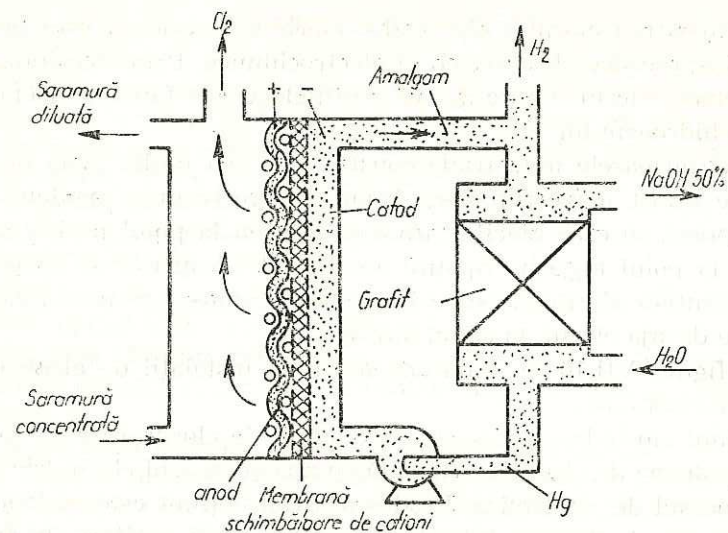


FIG. VII.15. Celula verticală cu mercur și cu membrană cationică.

interpolar. Catodul se construiește din fier și constă tot dintr-o placă perforată acoperită pe una din fețe cu o membrană schimbătoare de ioni, care de fapt separă spațiul anodic de spațiul catodic. Membrana trebuie să fie stabilă la acțiunea clorurii, a cloraților și hipocloratilor prezenți în proces la temperatură ridicată și față de hidroxidul de sodiu format în spațiul catodic.

S-au realizat noi perfecționări, care au dus la obținerea unor electrolizoare cu electrolit pe bază de polimeri stabili, folosit în celule cu combustie internă, având o constituție similară membranelor. De asemenea, se folosesc membrane în celule cu catod de mercur (fig. VII.15). În acest caz se folosește o membrană cu rol de a separa anodul de catodul de mercur, respectiv spațiul catodic de spațiul anodic.

## 5. OBTINEREA CLORULUI PRIN ELECTROLIZA ACIDUL CLORHIDRIC

Aproape 50% din clorul produs pe plan mondial se consumă în industria chimică organică. O mare parte din acesta revine înapoi (se regăsește) sub formă de acid clorhidric rezidual sau subprodus mai ales în fabricarea polimerilor.



Recuperarea clorului din acidul clorhidric rezidual este posibilă atât prin procedee chimice, cât și electrochimice. Prin electroliza acidului clorhidric în soluție apoasă se înțelege atât fabricarea clorului, cât și a hidrogenului.

Electrolizoarele industriale constau din mai multe plăci de electrod de grafit legate bipolar, dispuse succesiv după modelul unui filtru-presă, în care plăcile fără soț se leagă la polul pozitiv și cele cu soț la polul negativ. Spațiul anodic este despărțit de spațiul catodic printr-o diafragmă care împiedică amestecarea produselor. La anod se degajă clorul, la catod hidrogenul.

În figura VII.16 se arată schema unei instalații de electroliză a acidului clorhidric.

Acidul clorhidric gazos din instalațiile de clorurare este absorbit într-o coloană de absorbție stropită cu apă și cu acid clorhidric rămas din procesul de electroliză. Produsul astfel obținut este răcit și cu o concentrație de 30% se introduce în vasul de depozitare. În funcție de necesitate este distribuit în vasele intermediare pentru alimentarea spațiului catodic și anodic. Fiecare circuit este prevăzut cu o pompă, un filtru pentru reținerea impurităților mecanice, un preîncălzitor și un vas de alimentare a catolitului și a anolitului, amplasat deasupra electrolizorului.

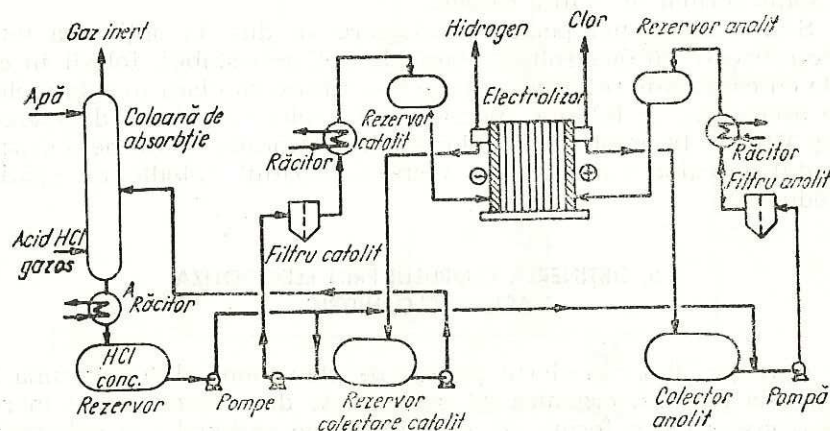


FIG. VII.16. Electroliza acidului clorhidric.

## 6. OBTINEREA CLORULUI LICHID

Clorul gazos obținut în instalațiile de electroliză în afară de umiditate mai conține ca impurități: hidrogen, aer, dioxid de carbon, în unele cazuri și substanțe organice. Pe de altă parte, clorul umed atacă oțelul, fonta, oțelurile speciale și aproape toate metalele. În stare uscată, la temperaturi sub 125°C practic clorul este inofensiv și poate fi transportat prin conducte și comprimat în instalații construite din oțel obișnuit.

Din această cauză, clorul rezultat în toate instalațiile de electroliză se supune unui proces de uscare.

**Uscarea clorului gazos.** Uscarea se realizează în turnuri umplute cu inele Raschig și stropite în contracurent cu acid sulfuric răcit și concentrat.

**Lichefierea clorului gazos.** La lichefierea clorului prin procedee mai vechi se urmărea comprimarea clorului gazos la 10—12 daN/cm<sup>2</sup>, la temperatura mediului ambiant 18—20°C. Randamentul de lichefiere nu depășea 90%, din cauza gazelor inerte — mai ales a conținutului de hidrogen în clor.

Un grad asemănător de lichefiere a putut fi obținut și prin răcirea avansată, de la —40°C până la —50°C, la presiunea atmosferică.

Progrese obținute în acest domeniu au condus la realizarea procesului de răcire în două trepte.

## 7. FABRICAREA ACIDULUI CLORHIDRIC

Acidul clorhidric se obține în mod curent prin trei mari procedee:

- sinteză din elementele clor și hidrogen;
- din cloruri, în special din clorură de sodiu prin tratare cu acid sulfuric;
- sub formă de coprodus în industria chimică organică, în care clorul constituie o materie primă indispensabilă în procesele de clorurare și substituție.

### a. Sinteza acidului clorhidric din elemente

Clorul și hidrogenul în condiții anhidre nu reacționează. Experimentările întreprinse au arătat că în absența luminii reacția de formare a acidului clorhidric din elemente decurge foarte încet. Încăl-



zind amestecul de clor și hidrogen sau supunându-l acțiunii luminii puternice reacția are loc cu explozie.

Sub influența unor cuante de lumină, moleculele de clor se disociază în radicali conform ecuației :

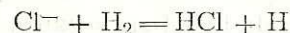
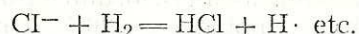


în care :

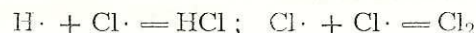
$h$  este constanta lui Plank ;

$\nu$  — frecvența razelor luminoase (numărul perioadelor pe secundă).

Radicalii de clor reacționează cu molecule de hidrogen formînd acid clorhidric și punînd în libertate radicali de hidrogen. Radicalii de hidrogen intră din nou în reacție cu o moleculă de clor dînd acid clorhidric și radicali noi de clor.



Are loc o reacție în lanț. Reacția poate fi întreruptă în urma reacțiilor dintre doi radicali :



Probabilitatea acestor reacții este mică, din cauza numărului mic de radicali liberi.

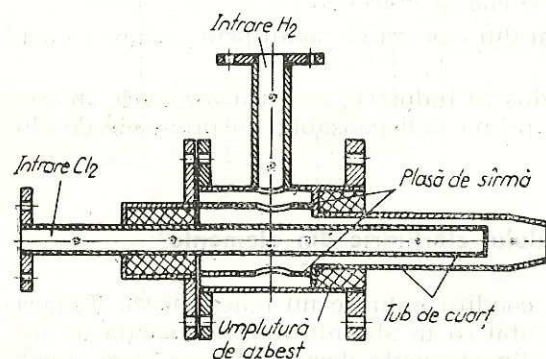


FIG. VII.17. Sobă de sinteză.

Prezența oxigenului frinează combinarea clorului cu hidrogenul, ruperea lanțului survenind în urma combinării oxigenului cu hidrogenul radicalic. Practic s-a determinat că viteza reacției este invers proporțională cu concentrația oxigenului în amestecul gazos.

Prin arderea hidrogenului într-o atmosferă de clor rezultă o temperatură în jur de 2 500°C ; în urma disocierii unei părți din acidul format, temperatura scade la circa 2 400°C.

Procesul fabricării acidului clorhidric din elemente se realizează în reactoare metalice (fig. VII.17).

## b. Absorbția acidului clorhidric gazos

Absorbția acidului clorhidric are loc în apă și este influențată de doi factori :

- concentrația gazelor în acid clorhidric ;
- temperatura gazelor și a apei de răcire.

Absorbția în apă se face cu degajare mare de căldură, din care cauză gazele sînt răcite în prealabil. Absorberele se construiesc din grafit.



## CAPITOLUL VIII

### TEHNOLOGIA MATERIALELOR DE CONSTRUCȚII

Materialele de construcție sînt produse de natură anorganică pe bază de silicați și oxizi, folosite în construcție, a căror obținere s-a dezvoltat ca industrie a silicaților și a produselor oxidice, separat de industria anorganică.

#### A. FABRICAREA PRODUSELOR DIN STICLĂ

Prin sticlă se înțelege orice corp amorf care se obține prin subrăcirea unei topituri, independent de compoziția chimică și de intervalul de temperatură la care s-a obținut întărirea topituri. Trecerea de la starea lichidă la starea sticloasă (vitroasă) trebuie să fie reversibilă.

Dezvoltarea producției atît în ceea ce privește cantitatea, cît și diversitatea sortimentelor, a crescut mai ales în ultimii 50 ani, astăzi fiind folosită în aproape toate domeniile : în construcții, în industria chimică, în industria alimentară, în industria electrotehnică, în medicină.

Cele mai vechi fabrici de sticlă din țara noastră datează din anul 1727 la Beliu, 1791 la Tîrgoviște, 1801 la Poiana Codrului, Azuga, apoi în 1921 la Mediaș, în 1922 la Turda și mai tîrziu la Ploiești, Scăieni, Tîrnăveni, Blejoi. Pe lîngă modernizarea acestora s-au mai construit fabrici de sticlă la Sighișoara, Buzău, București etc.

Sticla se clasifică după următoarele criterii :

— *Din punct de vedere al structurii* (în funcție de componentul de bază), sticlele pot fi : silicatice, boratice, fosfatice, borosilicatice etc.

— *După compoziție*, sticlele se clasifică după numărul de componente, în : sticle unare, binare, ternare etc.

— *După utilizări*, sticlele se clasifică în : sticlă pentru ambalaj și articole de menaj, sticlă optică, sticlă pentru tehnica nucleară, sticlă fotosensibilă, fibre de sticlă, sticlă pentru articole electrotehnice etc.

#### 1. PROPRIETĂȚILE STICLEI

Proprietățile sticlei topite determină procesul industrial de topire și fasonare. Acestea sînt : viscozitatea, tensiunea superficială, capacitatea de umectare, divitrificarea sau capacitatea de cristalizare.

Sticla în stare rigidă are toate proprietățile corpurilor solide, dozate într-un mod foarte avantajos. Acestea sînt :

— *proprietăți fizico-chimice* (densitate, rezistență mecanică, duritate, elasticitate, fragilitate) ;

— *proprietăți termice* (căldură specifică, conductibilitate termică etc.) ;

— *proprietăți chimice* (stabilitate chimică) ;

— *proprietăți electrice* (conductibilitate, permeabilitate dielectrică, rezistență dielectrică) ;

— *proprietăți optice* (indice de refracție, reflexia luminii, absorbția luminii etc.).

În funcție de valorile acestor caracteristici sticla poate fi folosită într-un domeniu sau altul.

#### 2. MATERIILE PRIME PENTRU INDUSTRIA STICLEI

Materiile prime se împart în :

— materii prime principale, care conțin oxizii principali ce contribuie la formarea sticlei de o anumită structură ;

— materii prime auxiliare care sînt substanțe folosite în general în cantități mici și influențează unele proprietăți ale sticlei, precum și procesul de topire, răcire etc.

Materiile prime principale se clasifică în :

— materii prime surse de oxizi acizi, oxizi care au rolul să formeze rețeaua (scheletului structural al sticlei) ; de aceea ele intră în ponderea cea mai mare în compoziția sticlei ( $\text{SiO}_2$ ) ;

— materii prime, surse de oxizi alcalini cu rol de fundați, accelerînd reacțiile și înglobarea integrală a  $\text{SiO}_2$  și a celorlalți oxizi acizi ;

— materii prime, surse de oxizi alcalino-pămîntoși și de oxizi ai unor metale grele (dolomita), care fac să crească stabilitatea chimică a sticlei, îmbunătățind proprietățile mecanice, termice și electrice.

Materiile prime auxiliare se împart în :

— afinanți, care au rolul de a limpezi sticla topită ;



— decoloranți, care înlătură culoarea imprimată sticlei de cantități mici de oxizi de fier prezenți întotdeauna în amestecul de materii prime ;

— acceleratori de topire, care intensifică reacțiile în stare solidă, scad punctele de topire, accelerează dizolvarea silicei în masa sticlei topite, reducând astfel durata procesului, măbind randamentul și productivitatea cuptoarelor [ $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ].

### 3. PROCESUL TEHNOLOGIC DE FABRICARE A STICLEI

Procesul tehnologic de fabricare a sticlei cuprinde următoarele faze :

- pregătirea materiilor prime ;
- realizarea amestecului de materii prime ;
- topirea ;
- fasonarea ;
- recoacerea.

**Pregătirea materiilor prime** constă în : uscarea, măcinarea, sortarea în utilaje specifice operațiilor respective. Uscarea se realizează în cuptoare rotative cu tambur, încălzite direct cu gaze arse sau în uscătoare în strat fluidizat ; măcinarea se face cu concasoare sau mori, iar sortarea pe ciururi oscilante sau rotative.

**Realizarea amestecului de materii prime** se face prin dozare (în greutate), care se efectuează cu ajutorul cântarelor automate cu cupe. Amestecarea materiilor prime cu 15—30% cioburi de sticlă rezultate din procesul de fabricație se realizează fie în amestecătoare cu tambur rotativ, fie în amestecătoare cu palete.

**Topirea amestecului de materii prime** cuprinde fazele de : topire propriu-zisă (formarea sticlei), limpezire (afinarea), omogenizare și condiționare.

**Topirea.** În prima etapă de topire au loc un mare număr de reacții chimice și transformări fizice pe care le suportă fiecare component.

Transformările fizice sînt : încălzirea, evaporarea apei higroscopice, topirea unora din componente, dizolvarea particulelor solide din amestec în faza lichidă formată, transformări polimorfe ale diferiților componente, volatilizarea unor substanțe din amestec.

Transformările chimice care au loc sînt : descompunerea hidraților prezenți în amestec, evaporarea apei legată chimic, descompunerea carbonaților, sulfatilor, azotaților, feroxizilor etc., formarea silicaților, aluminaților, boraților etc.

**Limpezirea (afinarea)** sticlei constă în eliminarea bulelor de gaz din topitură (gaze rezultate în urma reacțiilor) la temperaturi pînă la 1 500°C.

**Omogenizarea** sticlei topite se realizează în tot timpul topirii, datorită solubilității reciproce a componentelor și a afinării, dar destul de lent. Pentru grăbirea omogenizării este necesară reducerea viscozității prin ridicarea temperaturii și formarea unor curenți termici. În anumite cazuri (pentru sticlele optice) se folosește omogenizarea mecanică în creuzete cu ajutorul unui agitator din șamotă.

**Condiționarea** termică se realizează prin răcire treptată de la peste 1 400°C la 1 000—1 200°C.

Se pot utiliza mai multe metode :

**Fasonarea** este prelucrarea sticlei topite sub formă de obiecte. Se pot utiliza mai multe metode :

— suflarea la țevă (prelucrarea manuală) aplicată pentru producerea obiectelor de serie mică, cu forme complicate ;

— suflarea cu mașini semiautomate sau automate cu productivitate mare ; tragerea se folosește pentru fabricarea geamurilor, a tuburilor din sticlă, a fibrelor.

**Recoacerea.** Este tratamentul termic aplicat obiectelor fasonate, la o temperatură de 500—550°C în scopul eliminării tensiunilor interne ce apar în timpul prelucrării, prin răcire bruscă de la 1 200°C. Recoacerea are loc prin trecerea obiectelor printr-un cuptor cu bandă, răcit treptat pînă la temperatura comerei.

### 4. UTILAJE FOLOSITE LA TOPIREA STICLEI. CUPTOARE

Cuptoarele folosite pentru topire se diferențiază după elementele de construcție, modul de încălzire, modul de funcționare și recuperare a gazelor arse.

— *Din punct de vedere constructiv*, se deosebesc : cuptoare cu creuzet, cu vană etc.

— *După modul de încălzire*, ele pot fi : cuptoare încălzite cu combustibil gazos sau lichid, încălzite electric, sau încălzite mixt (gazos-electric).

— *După modul de funcționare*, cuptoarele pot fi : cu funcționare continuă sau periodică.

În prezent cuptoarele cu vană se folosesc pentru topirea unor cantități mari de sticlă, funcționînd continuu (între două reparații ca-



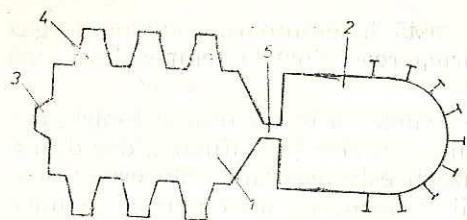


FIG. VIII.1. Secțiune orizontală a cuptorului vană pentru topit sticla.

pitale). Schița unui cuptor cu vană este dată în figura VIII.1.

Cuptorul este constituit din două părți principale: partea superioară 1 în care are loc procesul de topire și partea inferioară, care cuprinde sistemul de recuperare a căldurii 2. În partea superioară există spațiul de

topire 3 și spațiul de prelucrare 4. Bazinul cuptorului este constituit din blocuri de zidărie refractară rezistentă la acțiunea corosivă a sticlei la temperaturi înalte. Alimentarea se face pe la capătul bazinului 5, iar lateral sînt prevăzute arzătoare pe unde pătrund în cuptor gazul metan și aerul preîncălzit. În partea opusă alimentării se găsește deschiderea pentru prelucrarea sticlei din cuptor.

## B. FABRICAREA PRODUSELOR CERAMICE ȘI REFRACTARE

Produsele ceramice se obțin din substanțe anorganice insolubile în apă, care au proprietatea de a se îmbiba cu apă, putînd fi astfel modelate. Prin ardere la temperaturi înalte devin rigide și rezistente termic și chimic. Proprietățile lor variază mult, în funcție de compoziția chimică. Astfel, materialele refractare au o compoziție aproape în totalitate cristalină (cu puțină stare vitroasă), pe cînd porțelanurile au pînă la 85% fază vitroasă, restul fiind cristale.

În această categorie de materiale intră: produsele refractare (cărămizi de diferite sortimente), faianțele, porțelanurile. Sînt folosite în aproape toate ramurile economiei: în industria chimică pentru căptușirea cuptoarelor, a reactoarelor, placarea pereților și pardoselilor, fabricarea obiectelor de laborator, în industria electrotehnică, în construcții, în gospodărie etc.

Cărămida se fabrică la Roman, Piatra-Neamț, Tîndărei, Sighișoara, Pleașa etc., produse ceramice la București, Sighișoara, Alba-Iulia, Cluj-Napoca, Mediaș, Curtea-de-Argeș etc.

Fazele procesului tehnologic sînt:

- pregătirea amestecului de materii prime;
- fasonarea;
- uscarea;
- arderea.

**Materiile prime** folosite se împart în:

— *plastice*: caolinul și argila, care cu apa dau o pastă ce se molezează ușor păstrîndu-și forma;

— *degresante*: cuarțit, nisip, granule de argilă arsă sau de porțelan;

— *fondante*: care formează cu ceilalți componenți amestecuri ușor fuzibile micșorînd temperatura de topire.

**Fasonarea.** Pentru refractare, plăci de faianță, gresie etc., modelarea constă din presarea în forme a amestecului format din materiile prime omogenizate în prealabil cu 2—11% apă, iar pentru porțelan cu 18—25% apă.

**Uscarea** constă în îndepărtarea apei din produse, operație dificilă pentru că prin pierderea bruscă de apă, acestea pot să crape (prin contracție). Se realizează în cuptoare tunel cu bandă rulantă, în care temperatura și umiditatea se controlează riguros.

**Arderea** are loc prin încălzire la 1 200—1 700°C în cuptoare tunel, prin care produsele circulă în vagoane.

După ardere, porțelanul, faianța și alte produse ceramice se glazurează cu o peliculă de sticlă transparentă sau opacă pentru astuparea porilor masei ceramice prin scufundare sau pulverizare. După această operație urmează o nouă ardere, dar la temperaturi mai scăzute.

## C. FABRICAREA CIMENTULUI

Lianții anorganici sînt substanțe minerale, în formă pulverulentă, cu sau fără adaosuri, care amestecate cu apă sau alte lichide prezintă proprietatea de a se întări, fie în mediu umed (lianți hidraulici), fie în aer (lianți aerieni). Ei reprezintă sisteme disperse eterogene solid-lichid, a căror componență intră în interacțiune fizico-chimică, formînd o masă modelabilă, care în condiții determinate se transformă într-un corp întărit, rezistent. Lianții cei mai folosiți ca materiale de construcție sînt: cimentul, varul, sticla solubilă etc.

În țara noastră primele fabrici de ciment au fost construite la Fieni, Turda, apoi s-au construit unități noi la Bicaz, Medgidia, Tîrgu-Jiu, Islaz, Cîmpulung-Muscel.

Dintre numeroasele tipuri de ciment, cel mai utilizat este cimentul portland a cărui compoziție chimică se exprimă în: 63—67% CaO, 21—24% SiO<sub>2</sub>, 4—7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2—4% oxizi de fier (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO) și 2% oxizi alcalini, magneziu etc. Deosebirile calitative dintre diferitele sortimente (ciment de baraje, pentru construcții maritime etc.) se da-



toresc compoziției diferite, componenți care imprimă produsului finit proprietăți bine determinate.

Cimentul portland se obține prin măcinare fină cu adaos de ghips sau alte substanțe, a clincherului, rezultat prin arderea pînă la vitrificare a unui amestec artificial sau natural de calcar și argilă (sau alte materii prime de compoziție similară).

Procesul de fabricație are trei etape principale :

- prepararea amestecului brut ;
- arderea amestecului pînă la vitrificare sau topire (obținerea clincherului) ;
- măcinarea clincherului cu ghips sau alte adaosuri.

**Prepararea amestecului brut** constă în : mărunțirea materiilor prime, omogenizarea lor și a amestecului brut în scopul obținerii unei compoziții bine determinate.

Mărunțirea materiilor prime constă din concasare și măcinare.

Din procesul de măcinare, amestecul nu iese omogen din punct de vedere chimic, ceea ce impune omogenizarea acestuia.

**Arderea clincherului de ciment portland** se efectuează în două tipuri de cuptoare : cuptoare rotative și cuptoare verticale, primele fiind cele mai utilizate.

În funcție de succesiunea proceselor ce au loc în cuptor, ținînd seama de tipul de cuptor și metoda de ardere folosită, cuptoarele se pot împărți în mai multe zone :

- zona de evaporare, între 100 și 200°C ;
- zona de preîncălzire și deshidratare a argilei, la 850°C ;
- zona de decarbonare, la 950—1 000°C ;
- zona de desăvîrșire a reacțiilor în fază solidă, la 1 300—1 350°C ;
- zona de răcire, la 1 000°C.

Schița unui cuptor rotativ este dată în figura VIII.2.

Cuptoarele sînt construite dintr-un corp metalic protejat de acțiunea termică a gazelor, de căptușeala refractară, care are totodată o rezistență chimică și mecanică bună, o stabilitate termică și constanță de volum.

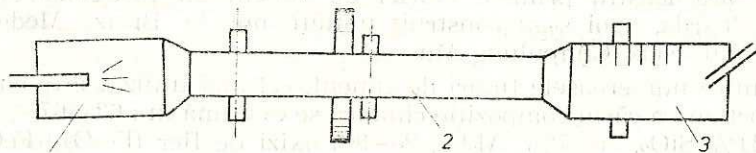


FIG. VIII.2. Cuptor rotativ cu răcitor grătar.

**Păstrarea și măcinarea clincherului.** Păstrarea clincherului înainte de măcinare este condiționată de necesitatea răcirii lui de la 250°C (temperatură cu care iese din răcitor) la maximum 50°C.

Clincherul se păstrează în silozuri calculate pentru o rezervă de 3—30 zile, după care se concasează în concasoare cu ciocane, cu impact sau cu fălci.

Măcinarea reprezintă operația finală în care clincherul se amestecă cu ghips sau alte adaosuri (zgură).

După măcinare, cimentul este depozitat în silozuri pînă la livrare, cînd are loc și răcirea lui. Acestea sînt ermetic închise și bine izolate de mediul ambiant, pentru a evita hidratarea unei părți din ciment și a nu înrăutăți calitățile sale.

Timpul de priză reprezintă o proprietate importantă a cimentului, care trebuie să aibă loc nu mai devreme de o oră, iar sfîrșitul de priză nu mai tîrziu de 10 ore.

Altă caracteristică a cimentului este rezistența la compresiune, care este folosită în standarde, ca principal criteriu de clasificare a cimenturilor după mărci.



## CAPITOLUL IX

### COROZIUNEA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Prin coroziune se înțeleg toate procesele de degradare și deteriorare care au loc la suprafața metalelor. Coroziunea este rezultatul unei reacții chimice sau electrochimice între metal și mediul înconjurător care, în multe cazuri, are loc lent și progresiv.

Diversele forme sub care se prezintă coroziunea sînt arătate în tabela IX.1.

**TABELA IX.1**

Diferite forme sub care se prezintă coroziunea

|                                        |                                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chimică                                | — produsul procesului de coroziune este solubil<br>— produsul procesului de coroziune este insolubil<br>— produsul procesului de coroziune s-a format în două stadii |
| Electrochimică                         | — coroziune între metale diferite<br>— coroziune cauzată de formarea elementelor locale pe un singur metal<br>— coroziune cauzată de curenți vagabonzi               |
| Cauzată de procese termice și mecanice | — coroziune intercristalină<br>— coroziune cauzată de tensiuni statice<br>— coroziune prin îmbătrînire                                                               |

#### A. TIPURI DE COROZIUNI

##### 1. COROZIUNEA CHIMICĂ

Coroziunea chimică are loc cînd produsul de coroziune care ia naștere în urma unei reacții dintre un metal și mediul corosiv este solubil în acesta din urmă. Produsul de coroziune este eliminat în timpul și pe măsura formării sale. Metalul este atacat pe toată suprafața și prezintă un aspect rugos. Acidul clorhidric, de exemplu, atacă fierul formînd clorură feroasă, care este solubilă și se dizolvă în soluția de acid clorhidric. Din această cauză acțiunea acidului clorhidric este atît de violentă.

Agenții corosivi nu sînt totdeauna lichizi. Un gaz în condiții propice poate fi tot atît de dăunător. Oxidul de carbon se combină la temperaturi înalte cu fierul formînd fiercarbonilul.

Azotul molecular uscat este practic inert față de cele mai multe metale și aliaje, totuși azotul molecular atacă oțelul.

Metalele reacționează cu oxigenul sau cu oxigenul și apa la un loc formînd oxizi. Reacția are loc spontan și este însoțită de o scădere a energiei libere a sistemului. Unii oxizi sînt insolubili în apă și formează o peliculă fină, protectoare la suprafața metalului. Prezența peliculei nu are un efect protector decît în cazul în care într-adevăr este impermeabilă. Acesta este cazul cînd volumul ocupat de moleculele de oxid este egal sau mai mare decît volumul ocupat de atomii de metal înainte de combinarea lor cu oxigenul. Cînuoscînd masa moleculară și densitatea metalului și a oxidului este posibil de a ști cu anticipare dacă pelicula va fi protectoare sau nu.

Pentru aceasta se examinează raportul :

$$\frac{M \cdot d}{m \cdot D}$$

în care :

$M$  este greutatea moleculară a oxidului ;

$D$  — densitatea oxidului ;

$d$  — densitatea metalului ;

$m$  — masa atomică a metalului multiplicată cu numărul de atomi de metal intrat în formula oxidului.

Dacă acest raport este mai mare decît 1, pelicula este impermeabilă. Dacă raportul este mai mic decît 1, pelicula oxidului formată la suprafața nu este protectoare. Magneziul are valoarea raportului de 0,77 fapt care indică că pelicula nu este impermeabilă, iar alumi-niul are valoarea raportului de 2,6, filmul de oxid de aluminiu este protector. Este de asemenea cunoscută pasivitatea fierului față de acidul azotic, pasivitate cauzată de formarea unui strat invizibil de oxid. Oțelul inoxidabil s-a dovedit și mai rezistent.

Coroziunea metalelor poate avea loc și printr-un atac indirect. Fierul reacționează cu apa pentru a da hidroxid feros. Dacă pelicula de hidroxid nu este solubilă, rămîne poroasă și aderentă la suprafața metalului. Coroziunea continuă să aibă loc. Dacă hidroxidul feros intră în contact cu oxigenul se transformă în oxid feric hidratat — rugină, care este insolubilă.



## 2. COROZIUNEA ELECTROCHIMICA

Coroziunea electrochimică între metale diferite este cauzată de diferența de potențial a două metale scufundate într-un electrolit, legate printr-un conductor. În acest caz ia naștere un curent electric care tinde să echilibreze diferența dintre cele două potențiale; mărirea lui crește cu creșterea diferenței de potențial. Metalul a cărui potențial este mai negativ constituie anodul, celălalt catodul.

Reacțiile care au loc la suprafața metalică sînt foarte complexe și diferă de la un metal la altul.

Pentru a înlătura un proces de coroziune rapid se impune evitarea folosirii a două metale în construcția utilajelor chimice.

Coroziuni de natură electrochimică pot apărea și pe suprafața unui singur metal, cauzate de prezența unor impurități incluse în metal de ruptura peliculei protectoare sau a unor suprafețe parțial oxidate, ori parțial scufundate în apă.

Coroziuni cauzate de curenți vagabonzi se întîlnesc în vecinătatea liniilor de tramvai și a instalațiilor de electroliză și electrotermie de mare putere. Liniile de tramvai emit curenți vagabonzi, care provoacă electroliza sărurilor din conductele de apă montate greșit în paralel cu acestea.

## 3. COROZIUNEA CAUZATĂ DE PROCESE TERMICE ȘI MECANICE

Un număr mare de factori de origine termică sau mecanică pot modifica structura cristalină a metalului, devenind vulnerabile la acțiunea agenților corosivi. Efectele termice și mecanice nu sînt prin ele însele agenți corosivi, însă ele sensibilizează într-un anumit fel metalele, și anume:

- printr-un atac al agentului corosiv după un tratament termic;
- printr-un atac asupra unui metal supus unor tensiuni statice;
- printr-un atac asupra unui metal supus unor mișcări repetate, aceasta fiind o coroziune prin îmbătrînire.

## B. METODE DE PREVENIRE ȘI COMBATERE A COROZIUNII

Metodele și procedeele de combatere a coroziunii pot fi grupate în mai multe categorii (tab. IX.2).

## 2. ACOPERIRI CU MATERIALE PLASTICE

Materialele plastice prin natura lor sînt polimeri cu rezistența mecanică limitată, din care cauză nu pot înlocui metalele în totalitate. Materialele plastice prezintă o bună rezistență față de agenți corosivi. Acidul sulfuric, clorhidric și azotic, ca și un număr foarte mare de substanțe chimice corosive se transportă și se depozitează în butelii și containere construite din mase plastice.

Masele plastice pot fi depuse pe metale prin gelifierea acestora pe suprafața lor. Depunerea și gelifierea au loc prin insuflare în stare topită sau scufundarea pieselor în paste polimer/plastifiant convenabil alese pentru formarea unui strat de 1—2 mm.

## 3. ACOPERIRI ANORGANICE

Fosfatarea se aplică suprafețelor bine decapate de fier prin tratare cu soluții calde de fosfat acid de zinc sau de mangan. Se formează o peliculă de fosfat complex insolubilă și aderentă suprafeței. Suprafața astfel obținută se vopsește pentru o mai bună protecție. Fosfatarea se realizează prin imersare sau prin pulverizare. Acest procedeu se utilizează în mod curent pentru protecția caroseriei autoturismelor.

Emailarea este operația de acoperire a suprafețelor metalice de fontă sau fier cu un borosilicat și oxizi anorganici pentru protecție anticorosivă. Emailarea se execută prin imersie, scufundînd piesa de emailat într-o baie formată din email în suspensie în apă, prin udare, operație prin care se varsă peste piesă conținutul unui recipient cu email topit, prin pulverizare cu aer comprimat și prin alte mijloace.

Aderența emailului la metal este o consecință a unor reacții electrochimice care au loc la depunere și încălzire la temperatura de topire a emailurilor.

Oxidarea anodică este un tratament de suprafață aplicat aluminului și aliajelor sale. Metalul este scufundat într-o baie electrolitică acidă și se leagă la un generator de curent, astfel încît alumiul să constituie anodul. Prin acțiunea curentului se formează la suprafață oxigen în stare născîndă, care conduce la formarea oxidului de aluminiu.



TABELA IX.2

Metode și procedee de combatere a coroziunii

|                                             |                                                                  |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Acoperiri metalice :                        | Galvanizare, cositorire, nichelare, cromare, plumbuire, cadmiere |
| Acoperiri anorganice :                      | Fosfatare, emailare, oxidare anodică                             |
| Acoperiri organice :                        | Vopsire și lăcuire                                               |
| Modificarea stării electrice a sistemului : | Inhibitori, protecție anodică                                    |

## 1. ACOPERIRI METALICE

**Zincarea.** Zincul posedă o rezistență chimică superioară fierului, din care cauză este folosit la protecția acestuia. Procesul de acoperire constă în scufundarea pieselor într-o baie de metal topit. În cazul în care piesele sînt prea mari, acoperirea se face prin pulverizare într-o flacără reductoare, care evită oxidarea. Zincul prezintă avantajul de a proteja fierul nu numai datorită peliculei formate la suprafață, dar în egală măsură și prin acțiunea electrochimică, zincul fiind mai electronegativ decît fierul.

**Cositorirea** se folosește pentru a acoperi fierul, oțelul și cuprul. Procedeu este răspîndit în industria alimentară și se realizează după procedee analoage galvanizării.

**Cadmierea** este un proces mai puțin răspîndit decît zincarea, prezintă o rezistență mai slabă în medii alcaline.

**Plumbuirea.** Plumbul rezistă bine în medii de acid sulfuric, însă este un metal prea moale pentru a putea fi folosit singur în construcție. În mod curent se folosește la protecția fierului prin acoperire cu tablă și prin depunere omogenă sub jet de flacără sau sub formă topită. Se întrebuintează în mod deosebit la omogenizarea reactoarelor folosite în clorurarea substanțelor organice, de exemplu clorurarea toluenului, a alcoolului etilic etc.

**Nichelarea și cromarea.** Nickelarea se realizează pe cale electro-litică. Printr-un procedeu analog se realizează și cromarea pieselor, însă numai după ce în prealabil au fost nichelate. Cromul și nichelul rezistă foarte bine agenților corosivi.

## 4. ACOPERIRI ORGANICE

Pentru protejarea metalelor, utilajelor și a instalațiilor industriale de acțiunea mediilor corosive se folosesc pe scară largă acoperiri de protecție pe bază de vopsele și lacuri. Aplicate pe o anumită suprafață, aceste acoperiri formează prin uscare pelicule subțiri protectoare. Formarea peliculelor are loc prin evaporarea solvenților, oxidare, polimerizare sau policondensare.

## 5. COMBATEREA COROZIUNII PRIN MODIFICAREA STĂRII ELECTRICE A SISTEMULUI

Prin schimbarea compoziției mediului de coroziune, viteza procesului se poate micșora sau chiar anihila. De exemplu, prin îndepărtarea oxigenului din apă și a dioxidului de carbon, activitatea corosivă față de metale scade la valori foarte mici. Un efect asemănător se obține și printr-un adaos de anumite substanțe în mediul agresiv. Aceste substanțe se numesc inhibitori de coroziune. Inhibitorii de coroziune pot influența fie procesul anodic, fie procesul catodic. De cele mai multe ori ei influențează ambele procese. Substanțele inhibitoare se absorb la suprafața metalului formînd pelicule protectoare de suprafață. Inhibitorii anodici pot deveni uneori periculoși, deoarece măresc coroziunea în anumite condiții. Inhibitorii catodici s-au dovedit în toate împrejurările inofensivi.

Inhibitorii au găsit o întrebuintare importantă în decaparea metalelor, tratament realizat în vederea curățirii suprafețelor.

Protecția catodică este un procedeu de protecție prin schimbarea mediului. Coroziunea poate fi împiedicată făcînd să treacă un curent contrar în soluție pe suprafața metalică, suprafața întreagă devine catod, iar fenomenul constituie o protecție catodică contra coroziunii. Curentul necesar pentru a opri coroziunea trebuie să fie egal sau mai mare decît curentul emis de metalul protejat.

Mecanismul protecției catodice constă în a lega suprafața metalului care se corodează la un anod independent. Suprafața metalului se polarizează ajungînd la un potențial egal. Curentul nu mai circulă și coroziunea încetează.

Ca anod independent, se recomandă platina. În practică, se folosește aluminiul deși este puțin atacat. Magneziul și zincul au un potențial suficient de mare pentru a fi cuplați cu fierul, fără aportul unui curent auxiliar.



# CUPRINS

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Cap. I. Noțiuni generale</b>                                                           | 3   |
| A. Procese tehnologice                                                                    | 3   |
| B. Eficiența proceselor tehnologice                                                       | 5   |
| C. Ramurile principale ale tehnologiei chimice                                            | 12  |
| D. Materii prime folosite în industria chimică                                            | 13  |
| <b>Cap. II. Norme de protecție a muncii</b>                                               | 17  |
| A. Principiile de bază ale legislației muncii în România                                  | 17  |
| B. Scopul și domeniul de aplicare a normelor de protecție a muncii                        | 18  |
| C. Tehnica securității muncii                                                             | 19  |
| D. Norme de igienă a muncii pentru evitarea îmbolnăvirilor profesionale și a accidentelor | 24  |
| E. Prevenirea și combaterea incendiilor și exploziilor                                    | 26  |
| <b>Cap. III. Apa în industria chimică</b>                                                 | 27  |
| A. Importanța și utilizarea apei                                                          | 27  |
| B. Dureitatea apei                                                                        | 28  |
| C. Metode de purificare a apelor                                                          | 29  |
| <b>Cap. IV. Tehnologia acidului sulfuric</b>                                              | 36  |
| A. Fabricarea acidului sulfuric                                                           | 36  |
| B. Fabricații anexe                                                                       | 51  |
| <b>Cap. V. Tehnologia amoniacului și a acidului azotic</b>                                | 53  |
| A. Fabricarea amoniacului                                                                 | 53  |
| B. Fabricarea acidului azotic                                                             | 64  |
| <b>Cap. VI. Tehnologia îngrășămintelor chimice</b>                                        | 69  |
| A. Generalități                                                                           | 69  |
| B. Îngrășăminte simple cu fosfor                                                          | 70  |
| C. Îngrășăminte simple cu azot                                                            | 73  |
| D. Îngrășăminte complexe                                                                  | 76  |
| E. Îngrășăminte mixte                                                                     | 79  |
| <b>Cap. VII. Tehnologia produselor sodice și clorosodice</b>                              | 80  |
| A. Materii prime                                                                          | 80  |
| B. Fabricarea carbonatului de sodiu                                                       | 83  |
| C. Fabricarea hidroxidului de sodiu prin caustificarea carbonatului de sodiu              | 87  |
| D. Industrii electrochimice                                                               | 91  |
| <b>Cap. VIII. Tehnologia materialelor de construcții</b>                                  | 106 |
| A. Fabricarea produselor din sticlă                                                       | 106 |
| B. Fabricarea produselor ceramice și refractare                                           | 110 |
| C. Fabricarea cimentului                                                                  | 111 |
| <b>Cap. IX. Coroziunea în industria chimică</b>                                           | 114 |
| A. Tipuri de coroziuni                                                                    | 114 |
| B. Metode de prevenire și combatere a coroziunii                                          | 116 |