

ÜLDINE TÖÖSTUS- TEHNOLOOGIA II

Keemiline tehnoloogia

ANDRES TALVARI

Õppematerjal annab ülevaate anorgaaniliste ja orgaaniliste ainete tööstusest, käsitledes tooraine ja selle tehnoloogilise käitluse etappe kuni saadusteni, nii tehnika kui ka tehnoloogia aspektist. Näidatakse protsessis peituvaid ohte nii inimesele kui keskkonnale. Õppematerjal on abiks päästeteenistuse eriala üliõpilastele tööstustehnoloogiliste põhiteadmiste omandamisel.

Kasutatud joonised (v.a 1., 20. ja 21. pärinevad M. Veiderma ja L. Mölderi raamatust "Tähtsamate keemiasaaduste tehnoloogia".

© Andres Talvari, 2002

Sisekaitseakadeemia kirjastus
Kase 61 12012 Tallinn
mai 2002

SISUKORD

1. KEEMILISE TEHNOLOOGIA ÜLDKÜSIMUSED	4
1.1. Keemilise tehnoloogia sisu ja klassifikatsioon	4
1.1.1. Anorgaaniliste ainete tööstus	4
1.1.2. Orgaaniliste ainete tööstus	5
1.2. Keemiatööstuse ja keemilise tehnoloogia areng	6
1.3. Keemilise tehnoloogia põhimõisted ja seaduspärasused	7
2. TOORAINE, ENERGIA JA VESI KEEMIATÖÖSTUSES	10
2.1. Keemiatööstuse tooraine	10
2.2. Energia keemiatööstuses	14
2.3. Vesi	16
2.3.1. Vete liigitus ja iseloomustus	16
2.3.2. Vee analüüs	16
2.3.3. Vee karedus	17
2.3.4. Veele esitatavad nõuded	17
2.3.5. Vee puhastamise ja pehmemdamise meetodid	18
2.3.6. Heitvesi	22
3. SEOTUD LÄMMASTIKU TEHNOLOOGIA	24
3.1. Lämmastikühendite tähtsus ja tootmise meetodid	24
3.2. Lähtegaasi saamine ammoniaagi sünteesiks	25
3.3. Ammoniaagi süntees	25
3.3.1. Sünteesi füüsikalise-keemilised alused	25
3.3.2. Sünteesi tehnoloogiline skeem ja aparatuur	26
3.4. Lämmastikhappe tootmine	27
4. MINERAALSOOLADE JA-VÄETISTE TEHNOLOOGIA	28
4.1. Mineraalväetiste tähtsus, liigitus ja tootmine	29
4.2. Lämmastikväetiste tehnoloogia	30
4.3. Fosforväetiste tehnoloogia	33
5. ORGAANILISTE AINETE TEHNOLOOGIA	35
5.1. Tahkekütuse omadused	35
5.1.1. Eesti põlevkivi	37
5.2. Tahkekütuse töötlemise põhimeetodid	38
5.2.1. Poolkoksistamine	39
5.2.2. Gaasistamine	42
6. NAFTA JA GAASI TEHNOLOOGIA	44
6.1. Nafta koostis ja omadused	44
6.2. Tähtsamad naftasaadused	45
6.3. Nafta eeltöötlemine	47
6.4. Nafta destilleerimine	47
6.5. Naftasaaduste rafineerimine	49
6.6. Naftasaaduste krakkimine ja reformeerimine	51
6.6.1. Destruktiivsed ja reformeerivad protsessid	51
6.6.2. Termiline krakkimine	52
6.6.3. Katalüütiline krakkimine	54
6.6.4. Mootorikütuste reformeerimine	55
6.7. Süsivesinikgaaside töötlemine	56
6.7.1. Süsivesinikgaaside koostis ja töötlemise põhimõtted	56
6.7.2. Gaaside kuivatamine ja puhastamine	57
6.7.3. Gaasbensiini eraldamine ja gaasi lahutamine komponentideks	59
Kasutatud kirjandus	60

1. KEEMILISE TEHNOLOOGIA ÜLDKÜSIMUSED

1.1. Keemilise tehnoloogia sisu ja klassifikatsioon

Keemiline tehnoloogia on teadus tooraine keemilisest töötlemisest tarbaineks ja tootmisvahenditeks, selle meetoditest ja protsessidest. Keemilise tehnoloogia aineks on eelkõige tööstuslikud tehnoloogilised protsessid, vähemal määral laboratoorne-preparatiivne keemiasaaduste valmistamine. Tööstuslik protsess nõuab spetsiaalset aparatuuri, operatsioonide mehhaniseerimist ja automatiseerimist, ökonoomsust jm eritingimusi, mis pole olulised aine valmistamisel väikestes hulkades laboratooriumis või pisiettevõttes. Keemilise tehnoloogia põhiobjektiks on seega tähtsamate ja koguselt mahukamate keemiasaaduste tootmine.

Keemiline tehnoloogia uurib protsesse, kus toimuvad keemilised reaktsioonid ning muutuvad ainete omadused, koostis ja sisemine struktuur. See erineb **mehaanilisest tehnoloogiast**, mille objektiks on ainete välise kuju või vormi ja füüsikaliste omaduste muutmisega seotud protsessid. Sageli toimuvad mõlemat liiki muutused üheaegselt ning tehnoloogia jaotus keemiliseks ja mehaaniliseks osutub tinglikuks.

Keemilise tehnoloogia sisuks on tootmisprotsesside füüsikalise-keemiliste aluste uurimine, samuti tehnoloogiliste skeemide ja režiimide ning tähtsamate reaktsiooniaparaatide väljatöötamine. See on kompleksne teadus, mis põhineb keemial (eriti füüsikalisel keemial), füüsikal, matemaatikal, mitmetel tehnika- ja majandusteadustel. Koos vastavate protsesside ja aparatuuride, keemilis-tehnoloogiliste protsesside modelleerimisega, nende kontroll-mõõtetehnika ja automatiseerimise ning teiste spetsiaalsete teadusharudega moodustab keemiline tehnoloogia keemiatööstuse teaduslik-tehniline aluse. Keemilis-tehnoloogilistel meetoditel põhinevad paljud protsessid ka metallurgias, ehitusmaterjalide-, toiduainete-, paberi-tselluloosi-, tekstiilitööstuses jt tööstusharudes.

Keemilis-tehnoloogilisi protsesse võib klassifitseerida, lähtudes mitmesugustest tunnustest:

- tooraine järgi (mineraalse, taimse ja loomse tooraine töötlemise tehnoloogia, nafta tehnoloogia jne);
- saaduste järgi (mineraalväetiste, värvainete, hapete jne tehnoloogia);
- ainete agregaatoleku järgi (gaasiliste, vedelate, tahkete ja mitmefaasiliste süsteemide tehnoloogia);
- perioodilise süsteemi elementide rühmade järgi (leelismetallide, halogeenide, raskemetallide jne tehnoloogia);
- keemiliste reaktsioonide ja protsesside tüübi järgi (kloorimise, oksüdeerimise, sulfoneerimise, elektrolüüsi jne tehnoloogia).

Ükski nimetatud klassifikatsioonisüsteemidest pole omaette seni üldist tunnustust leidnud. Sagedamini liigitatakse keemilis-tehnoloogilisi protsesse üheaegselt mitme tunnuse järgi.

Kõige levinumaks on järgmine keemilis-tehnoloogilistel protsessidel põhinevate tööstusharude ajalooliselt kujunenud klassifikatsioon.

1.1.1. Anorgaaniliste ainete tööstus

1. Põhikeemiatööstus (hapete, aluste, soolade ja mineraalväetiste tootmine).
2. Anorgaaniliste preparaatide tööstus (anorgaaniliste reaktiivide, ravimite, haruldaste metallide jt tootmine).
3. Elektrokeemiatööstus (kloori, vesiniku, leeliste jt tootmine elektrokeemilisel meetodil).
4. Elektrotermiatööstus (fosfori, kaltsiumkarbiidi, kaltsiumtsüaanamiidi jt tootmine elektrotermilisel meetodil).
5. Metallurgia (mustmetallide, värviliste, haruldaste ja väärismetallide tootmine).
6. Silikaatide ja sideainete tööstus (klaasi, tsemendi, lubja, keraamika jne tootmine).
7. Mineraalvärvide ja -pigmentide tööstus.

1.1.2. Orgaaniliste ainete tööstus

1. Põhiorgaaniline süntees (alkoholide, aldehüüdide, ketoonide, orgaaniliste hapete, estrite, mitmesuguste orgaaniliste lahustite ja pindaktiivsete ainete, polümeeride tooraine jne tootmine).
2. Peenorgaaniline süntees (poolproduktide ja värvainete, ravimite, lõhnaainete, orgaaniliste reaktiivide jne tootmine).
3. Kõrgmolekulaarsete ainete (polümeeride) tööstus (plastmasside, keemiliste kiudainete, sünteetilise kautšuki jt tootmine).
4. Kütuste (nafta, kivisöe, põlevkivi jne) töötlemine.
5. Toiduainete tööstus (suhkru, valkude, rasvade, süsivesikute jt tootmine).
6. Biokeemiatööstus (alkoholide, atsetooni, äädikhappe jt biokeemiline süntees).

See klassifikatsioon ei ole kõikehaarav (puudub paberi-tselluloositööstus, puhaste gaaside tootmine jne). Mitte kõik loetletud tööstusharud ei kuulu keemiatööstuse alla, vaid moodustavad iseseisvaid suuri tööstusharusid (metallurgia, chitumaterjalide tööstus, koksikeemiatööstus, naftatöötlemise ja naftakeemiatööstus, toiduainete tööstus, farmatseutiline tööstus, biokeemiatööstus). Täiendavalt aga kuulub keemiatööstusse mäekeemiatööstus, mille ülesandeks on keemiatööstuse mineraalse tooraine (apatiidi, fosforiidi, väävli, kaaliumsoolade jt) kaevandamine ja rikastamine.

Sectõttu hakkab keemilis-tehnoloogiliste protsesside liigitamine üldiste väliste printsiipide alusel kaotama oma tähtsust. Esiplaanile tõuseb nende sisemine liigitus tehnoloogilis-aparatuurse ühtsuse alusel.

Paljude keemiasaaduste tootmisel korduvad analoogilised protsessid ja meetodid. Osa nendest on seotud kindlate keemiliste reaktsioonidega, teine osa **kindlate füüsikaliste muutustega**. Esimesi on hakatud nimetama **tüüpprotsessideks**, teisi **tüüpoperatsioonideks**. Enamikku tehnoloogilisi skeeme võib liigendada üksikuteks tüüpprotsessideks ja -operatsioonideks, mis põhinevad samadel seaduspärasustel. Nende seaduspärasuste tundmaõppimine on tehnoloogiliste protsesside eduka väljatöötamise ja juurutamise eeltingimuseks. R. Shreve* eristab 26 tähtsamat tüüpprotsessi ja 17 tüüpoperatsiooni (vt tabel 1).

Tabel 1. Tüüpprotsessid ja tüüpoperatsioonid.

Tüüpprotsessid	Tüüpoperatsioonid
1. Põletamine	1. Vedelike voolamine
2. Oksüdeerimine	2. Soojusvahetus
3. Neutraliseerimine	3. Aurutamine
4. Silikaatide moodustamine	4. Niisutamine
5. Kaustifitseerimine	5. Absorptsioon
6. Elektrolüüs	6. Ekstraktsioon
7. Lagundamine	7. Adsorptsioon
8. Kaltsineerimine, dehüdratiseerimine	8. Destillatsioon, sublimatsioon
9. Nitreerimine	9. Kuivatamine
10. Esterdamine	10. Segamine
11. Taandamine	11. Klassifitseerimine, settimine
12. Amiinimine	12. Filtreerimine
13. Halogeenimine	13. Sõelumine
14. Sulfoneerimine	14. Kristallisatsioon

15. Hüdratiseerimine, hüdroolüüs	15. Tsentrifugimine
16. Hüdrogeenimine	16. Peenestamine
17. Alkүүлimine	17. Materjalide hoidmine
18. Kondensatsioon	
19. Polümerisatsioon	
20. Diasoteerimine	
21. Käärimine	
22. Pürolüüs, krakkimine	
23. Aromatiseerimine	
24. Isomeerimine	
25. Hüdrogeeniv reformeerimine	
26. Ioonvahetus	

* *The Chemical Process Industries*, 2nd Ed, N.-Y. , 1956

Tüüpoperatsioonide teoreetiliste aluste ja vastavate aparaatide väljatöötamine on teadusharu ülesandeks, mida nimetatakse keemilise tehnoloogia protsessideks ja aparaatideks. Tüüpotsesside süstemaatiline uurimine on eelkõige keemilise tehnoloogia ülesandeks.

Peale eeltoodud liigituse klassifitseeritakse keemilis-tehnoloogilisi protsesse veel teiste printsiipide alusel. Sõltuvalt reageerivate ainete kuuluvusest ühte või mitmesse faasi liigitatakse need homogeenseteks ja heterogeenseteks protsessideks, soojusefektilt – eksotermilisteks (soojuse eraldumisega) ja endotermilisteks (soojuse neeldumisega) protsessideks. Lähtematerjalide etteandmise ja saaduste eraldamise viisi järgi jaotatakse protsessid perioodilisteks ja pidevateks.

1.2. Keemiatööstuse ja keemilise tehnoloogia areng

Looduslikku toorainet töödeldi keemiliselt juba kauges minevikus. Tuhandeid aastaid enne meie ajaarvamist valmistati klaasi ja keraamilisi esemeid, saadi maakidest rauda, vaske ja vasesulameid, töödeldi nahka, õlisid jm taimseid ning loomseid saadusi.

Kaasaegse keemiatööstuse alguseks võime lugeda XVIII saj lõppu – XIX saj algust, kui tööstusrevolutsioon suurendas mitmel maal vajadust keemiasaaduste järele. Kitsamalt võib keemiatööstuse alguseks arvata 1791. a, mil prantsuse teadlane N. Leblanc töötas välja tema nime all tuntuks saanud sooda tootmise meetodi. Leblanci meetod meenutab kaasaegset mitmeastmelist tehnoloogilist protsessi, mis on seotud lähteainete eelneva valmistamise ja kõrvalsaaduste ärakasutamisega. Sellele järgnes väävelhappe tööstuslik tootmine, esmalt kambri- (XVIII sajandi lõpul), seejärel kontaktimeetodil (1847), esimese valgustusgaasitehase käikulaskmine (1813), superfosfaadi tootmise organiseerimine (1841), kaalisoolade tehase rajamine (1864), keedusoola lahuse elektroolüüs (1890) jm saavutused, mis panid põhja keemiatööstuse üksikute harude arenemisele. Pöördelise tähtsusega sündmusteks keemiatööstuse arengus XX sajandil võib lugeda ammoniaagi sünteesi (1913), sünteetilise kautšuki tootmise alustamist, eriti aga suurtööstusliku nafta- ja gaasikeemia, orgaanilise sünteesi ning polümeeride tootmise rajamist. Ka aatomi- ja raketitehnika areng on tihedalt seotud keemiatööstusega.

1.3. Keemilise tehnoloogia põhimõisted ja seaduspärasused

Keemilis-tehnoloogilist protsessi iseloomustatakse mitmesuguste tehniliste näitajatega. Tähtsamad neist on keemiatööstuses järgmised:

- kulukoefitsendid ja produkti saagis;
- aparatuuri tootlikkus ja võimsus, protsessi intensiivsus;
- produkti kvaliteet.

Tehniliste näitajatega on tihedalt seotud tootmise majanduslik külg: saaduste omahind, ettevõtte rentaablus, tööviljakus jt.

Kulukoeffitsientideks nimetatakse tooraine ja energia eriliikide koguseid, mis on kulutatud valmisaaduse massi- või mahuühiku tootmiseks.

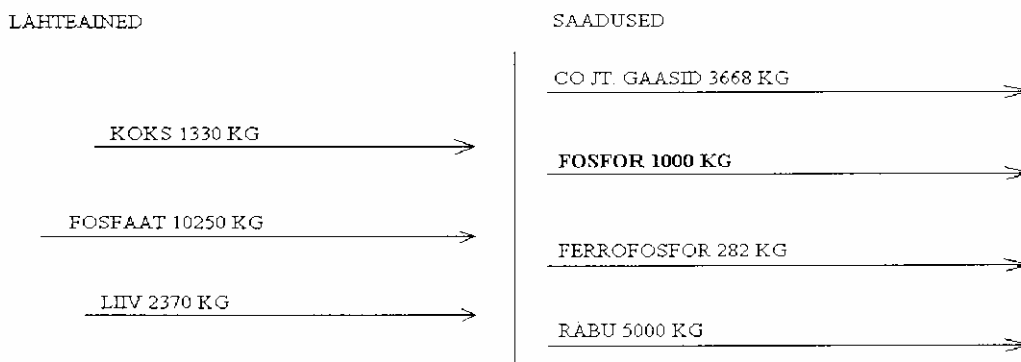
Saagiseks nimetatakse tegelikult saadud aine koguse suhet teoreetiliselt võimalikku (maksimaalsesse) kogusesse. Mida lähem on saagis 100%-le, seda väiksem on toorainekulu ning täiuslikum tootmisprotsess. Saagist piiravad mitte ainult tootmiskaod, vaid sageli ka keemiliste reaktsioonide kulgemise staatilised ja kineetilised tingimused.

Aparaadi **tootlikkuseks** nimetatakse kindla tehnoloogilise režiimi juures ajaühikus toodetud saaduse hulka, **võimsuseks** tootlikkust optimaalsel režiimil ja täiskoormusel. Aparaadi (või protsessi) **intensiivsus** väljendab aparatuuri tootlikkust ümberarvutatult teda iseloomustavale suurusele (mahu-, pinna- jne ühikule). Nii hinnatakse kuivatuse intensiivsust niiskuse hulga kg-des, mis eraldatakse materjalist tunnis kuivati mahu m^3 kohta; püriidi põlemise intensiivsust püriidi hulga kg-des, mis põletatakse tunnis aparatuuri tööpinna m^2 (mehaanilistes ahjudes) või mahu m^3 (tolmpõletusahjudes) kohta jne. Mida intensiivsem protsess, seda suurem on aparatuuri tootlikkus.

Saaduse **kvaliteeti** iseloomustab põhiaine- ja lisanditesisaldus, sageli ka füüsikalised, mehaanilised jm omadused. Need on määratud riiklike standardite või tehniliste tingimustega. Et luua ühtset alust erinevate ettevõtete või tsehhide tehniliste näitajate hindamiseks, arvutatakse need ümber tingühikutele. Näiteks püriidi põletamise tehnilis-majanduslikud näitajad arvutatakse ümber püriidile, mis sisaldab 45% väävlit, aga lahustuvate fosforväärtiste tootmise näitajad tinglikule saadusele, mis sisaldab 100% (või 18,7%) omastatavat difosforpentoksiidi jne.

Tehnoloogiliste arvutuste tähtsamaks osaks on materjali- ja soojusbilansid. **Materjalibilanss** koostatakse aine jäävuse seaduse alusel, mille järgi protsessi (aparaati) suunduvate ainete mass on võrdne väljuvate ainete massiga. Materjalibilansi koostamisel lähtutakse põhi- ja kõrvalreaktsioonide stöhiomeetristest arvutustest ning toorainete ja saaduste analüütilistest näitajatest. Materjalibilanss tehakse tavaliselt põhitooraine või -saaduse massi- või mahuühiku kohta, harvem seadme töö ajaühiku kohta.

Arvutuse tulemused esitatakse tabelis või graafiliselt. Materjalibilansi arvutused on aluseks lähtematerjalide kulukoefitsientide ja saaduste saagise määramisel. Joonisel 1 ja tabelis 2 on kujutatud elementaarse fosfori elektrotermilise tootmise ligikaudne materjalibilanss (1 t fosfori kohta).



Joonis 1. Fosfori tootmise materjalibilansi diagramm.

Tabel 2. Fosfori tootmise materjalibilanss.

Siseneb	kg	%	Väljub	kg	%
Fosfaat (28% P ₂ O ₅)	10250	73,5	Fosfor	1000	7,2
Koks (80% C)	1330	9,5	Ferrofosfor	282	2,0
Liiv (95% SiO ₂)	2370	17,0	CO ja teised gaasid	3668	26,3
			Räbu	9000	64,5
KOKKU	13950	100 %	KOKKU	13950	100 %

Soojusbilanss (üldisemalt energiabilanss) koostatakse energia jäävuse seaduse alusel. Protsessi sisenev soojus moodustub:

- eksotermiliste reaktsioonide soojusefektist;
- lähteainete füüsikalisest soojusest;
- väljastpoolt sisseviidavast soojusest.

Protsessist eemaldatakse soojust:

- endotermiliste reaktsioonide kulgemiseks;
- saaduste füüsikalise soojusena;
- aparatuuri jahutamisega ja soojuskadudena ümbruskond.

Reaktsioonide soojusefektid võetakse kirjandusest või arvutatakse reageerivate ühendite tekkesoojuste väärtusest. **Lähteainete või saaduste soojussisaldus** arvutatakse valemist,

$$Q = G \cdot c \cdot t,$$

milles G on aine hulk, c - selle soojusmahtuvus ja t - temperatuur.

Täpsematel arvutustel tuleb arvestada reaktsioonide soojusefekti ja ainete soojusmahtuvuse sõltuvust temperatuurist. Soojusbilanss esitatakse samuti tabelina või graafiliselt. Elektrokeemilistel ja -termilistel protsessidel koostatakse ka elektrilisi bilansse. Energiabilansid on aluseks auru, jahutusvee, elektrienergia jne kulukoeffitsientide määramisel.

Keemilise tehnoloogia teoreetiliseks aluseks on eelkõige protsesside **staatika** (tasakaal) ja **kineetika** (kiirus).

Protsesside tasakaalu ja suuna määravad termodünaamilised tingimused.

Reaktsiooni tasakaalu nihutamiseks soovitavas suunas muudetakse kontsentratsiooni, temperatuuri ja rõhku. Nende tegurite mõju reaktsiooni tasakaalule väljendab **Le Chatalier' printsiip**: *väliste mõjutustega tasakaalust väljaviidud süsteemis toimuvad muutused, mis nõrgendavad nende mõjutuste toimet*. Vastavalt sellele nihutab temperatuuri tõstmine reaktsiooni tasakaalu endotermilise reaktsiooni kulgemise suunas ja vastupidi. Rõhu tõstmine soodustab reaktsiooni kulgemist suunas, millega kaasneb süsteemi mahu vähenemine. Saagise tõstmiseks on otstarbekasprodukte reaktsioonisfäärist pidevalt eemaldada või tõsta lähteainete kontsentratsiooni segus. Nii tuleb ammoniaagi sünteesi tasakaalu nihutamiseks paremale

($3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + Q$) kasutada puhast lähtegaasisegu, kõrget rõhku ja suhteliselt madalat temperatuuri.

Staatika määrab reaktsiooni võimalikkuse ning maksimaalse saagise. Tegelikuses maksimaalset saagist ei saavutata, sest selleks kulub palju aega. Produkti saagist piirab reaktsiooni kineetika või esinevad muud takistused.

Keemilis-tehnoloogiline protsess koosneb tinglikult kolmest põhistaadiumist:

1. reageerivate komponentide ülekanne reaktsioonitsooni;
2. keemiline reaktsioon;
3. saaduste eemaldumine reaktsioonitsoonist.

Esimeses ja kolmandas staadiumis kulgevad peamiselt difusiooniprotsessid. Protsessi kui terviku kiiruse määrab kõige aeglasem staadium. Kui kõige aeglasemaks on teine staadium, siis öeldakse, et protsess kulgeb kineetilises piirkonnas. Kui limiteeritavaks osutub reagentide või saaduste difusioon, siis toimub protsess difusioonilises piirkonnas. Sõltuvalt kuuluvusest ühte või teise nimetatud piirkondadest kasutatakse protsessi kiirendamiseks erinevaid teid.

Protsessi kiirust väljendatakse järgmiste põhivalemitega:

- homogeensetele protsessidele ja kineetilises piirkonnas kulgevate heterogeensetele protsessidele

$$v = \frac{dM}{dt} = K \cdot \Delta c$$

- heterogeensetele protsessidele üldjuhul

$$v = \frac{dM}{dt} = K \cdot F \cdot \Delta c$$

Nendes valemites F on faaside kokkupuutepind; $v = \frac{dM}{dt}$ väljendab protsessi summaarset kiirust, s.o

saaduse hulga vähenemist ajaühikus. Homogeensetes süsteemides võib reaktsiooni kiirust väljendada aine kontsentratsiooni muutmisega ajaühikus; k on protsessi kiiruskonstant, mille väärtus sõltub paljudest teguritest. Kui protsess kulgeb kineetilises piirkonnas, siis on selle kiiruskonstant funktsioon põhi- ja kõrvalreaktsioonide kiiruskonstantidest, kui aga protsessi limiteerivad difusiooninähtused, kujutab see endast massiülekanne kiiruskoefitsienti; c on protsessi liikumapanev jõud, mis homogeensetel protsessidel sõltub reageerivate ainete kontsentratsioonidest või osarõhkudest (üldisemalt aktiivsustest või lenduvustest).

$$\Delta c = [A]^m \cdot [B]^n ;$$

massiülekanne

$$\Delta c = c_r - c_t ,$$

kus c_r on komponendi tegelik kontsentratsioon seda äraandvas faasis antud ajamomendil, c_t - komponendi kontsentratsioon samas faasis tasakaaluolekus..

Keemilis-tehnoloogilise protsessi kiirus määrab selle intensiivsuse, seega ka aparatuuri tootlikkuse ning vajalikud gabariidid.

Seetõttu on protsesside kiirendamisel suur praktiline tähtsus. Seda saavutatakse kiirust mõjutavate tegurite k , Δc ja F suurendamisega.

Protsessi kiiruskonstandi suurendamiseks kasutatakse kõrgemaid temperatuure, katalüsaatoreid või massivahetust intensiivistavaid võtteid (segamist jms).

Kiiruskonstandi k sõltuvust temperatuurist T (°K) kineetilises piirkonnas toimuvatele protsessidele väljendab **Arrheniuse võrrand**

$$k = k_0 \cdot e^{E/RT}$$

kus k_0 on konstant, e - naturaallogaritmide alus, E - reageerivate ainete aktiveerimisenergia, R - gaasikonstant. Enamiku reaktsioonide puhul kehtib Van't Hoffi reegel, mille järgi temperatuuri tõstmine 10°C võrra tõstab reaktsiooni kiirust 2–4 korda. Difusiooni temperatuuri tõstmine nii palju ei kiirenda – 10 kraadine tõus keskmiselt 1,1–1,3 korda.

Katalüsaatorid alandavad lähteainete aktiveerimisenergiat ja seega tõstavad mitu korda reaktsiooni kiirust, jäädes ise keemiliselt muutumatuks. Katalüsaatorite toime seisneb tavaliselt aktiivsete vähepüsivate vaheühendite tekitamises. Katalüsaator peab olema põhireaktsiooni suhtes aktiivne ja selektiivne, vähetundlik mürkide suhtes, ajaliselt püsiv. Tegelikult katalüsaatori aktiivsus aja jooksul langeb ning vajab regenereerimist või asendamist. Katalüsaatorid võimaldavad sageli protsessi toimumise madalamal temperatuuril. Sellega saavutatakse saagise suurenemine eksotermilises protsessis, hoitakse kokku energiat jne. Katalüüs on kõige efektiivsemaks keemiliste reaktsioonide kiiruse tõstmise vahendiks.

Protsessi liikumapaneva jõu Δc suurendamiseks tõstetakse reageerivate ainete kontsentratsiooni nende eelneva rikastamise või kontsentreerimisega, eemaldatakse saadused reaktsioonitoonist nende kondenseerimise, absorptsiooni, adsorptsiooni või desorptsiooni teel, väljasadestamisega või muul viisil, samuti nihutatakse protsessi tasakaalu temperatuuri või rõhu muutmisega (c_t vähendamiseks).

Faaside kokkupuutepinna suurendamiseks kasutatakse sõltuvalt nende iseloomust mitmesuguseid meetodeid – peenestamist, segamist, pihustamist, barbotaaži, täidisaparaate, keevkihti jne.

2. TOORAINE, ENERGIA JA VESI KEEMIATÖÖSTUSES

2.1. Keemiatööstuse tooraine

Tooraine on keemilis-tehnoloogilise protsessi tähtsamaid elemente. Toorainest sõltuvad suurel määral nii tehnoloogia valik ja parameetrid, aparatuurne kujundus kui ka saaduse kvaliteet ja omahind. Tooraine võib olla tahke, vedel või gaasiline.

Päritolult eristatakse mineraalset, taimset ja loomset toorainet.

Mineraalset toorainet ammutatakse maapõuest, veest või atmosfäärist, koostiselt jaguneb see anorgaaniliseks ja orgaaniliseks. Mineraalne tooraine erineb taimse ja loomse päritoluga toorainest selle poolest, et praktiliselt ei uuendu ja on äärmiselt ebaühtlaselt jaotunud üle maakera pinna, moodustades maavarade leiukohti ehk maardlaid. Taimset ja loomset toorainet iseloomustab amorfne-kolloidaalne struktuur, varumise ja töötamise sesoonsus ning omaduste muutumine hoidmisel. Säilitamiseks tuleb neid kuivatada, konserveerida või töödelda mõnel muul viisil.

Taimne ja loomne tooraine on lähteaineks loomasöödade ja toiduainete tootmisel ning nende kasutamist keemiatööstuse toorainena ei saa pidada otstarbekaks.

Siit johtub üks toorainebaasi tähtsamaid arengutendentse – toidutooraine asendamine mineraalse toorainega. Keemiatööstuse areng on rikas vastavatest näidetest: looma- ja taimerasvade toodetud seebi asendamine sünteetiliste pesemisvahenditega, teraviljast ja kartulist saadud piirituse asendamine sünteetilisega, sünteetiliste materjalide osatähtsuse tõus laki- ja värvitööstuses jne.

Mineraalse tooraine varude väärtus sõltub paljudest teguritest: kasuliku aine ja lisandite vahekorra, leiukoha geograafilisest asendist, maagikihi sügavusest, kaevandamise ja töötlemise majanduslikest näitajatest jm. Nendest olulisemaks on tooraine maksumus. Valikuvõimaluse korral püütakse lähtuda kõige odavamast toorainest. Keemiatööstuse saaduste omahinnas on tooraine osa suhteliselt suur – tavaliselt tunduvalt üle 50%, mistõttu nii odavama tooraine kasutamisel kui ka selle kokkuhoiul on eriline tähtsus.

Tootmise ökonomika ja maavarade ratsionaalse kasutamise seisukohalt on väga oluline **tooraine kompleksne töötlemine**. Toorainebaas muutub kogu tehnika arenguga. Paljud varem väärtusetuks peetud materjalid on kaasajal muutunud väärtuslikeks tooraineteks.

Tööstuse arendamise seisukohalt on väga tähtis toorainevarude õige hindamine. Sõltuvalt geoloogiliste andmete täielikkusest ja ettevalmistusastmest tööstuslikeks eksploatatsiooniks liigitatakse mineraalse **tooraine varud** kategooriatesse, mida tähistatakse tähtedega A, B ja C. Kategooriatesse A ja B kuuluvaid varusid nimetatakse tööstuslikeks. Nendele saab toetuda tööstusettevõtete projekteerimisel ja ehitamisel või laiendamisel. C-kategooria varud on geoloogilised ehk perspektiivsed. Need on määratletud ligikaudselt ja on aluseks varude perspektiivsel hindamisel, edasiste geoloogiliste uurimistööde planeerimisel. Geoloogiliste uurimistega ei määrata ainult maavara kvantitatiivsed varud, vaid ka nende kvaliteet, ladestumise tingimused jne.

Üksikute keemiliste elementide hajusus maakoores on ebaühtlane. Seetõttu pole nende sisaldus selles alati vastavuses vastavate maakide tööstuslike ja geoloogiliste varudega. Näiteks maakoores suhteliselt levinud element titaan (0,61% maakoores) moodustab harva suuri lademeid. Seevastu näiteks süsinik ja vask, mida maakoores leidub vaid vastavalt 0,35% ja 0,01%, on koondunud suuremateks maardlateks ning on palju kättesaadavamad. 14 levinumat keemilist elementi (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H, Ti, C, Cl, P, S) moodustavad 99,5% maakoores. Ülejäänud 89 elemendile, sealhulgas sellistele suurtes kogustes toodetavatele, nagu Cu, Pb, Mn, Cr, Ni, Zn, Sn jt jääb vaid 0,5%. Kõige levinumateks elementideks kosmoses peetakse vesinikku ja heeliumi.

Tooraine peab tavaliselt enne keemilis-tehnoloogilisi protsesse läbima rea ettevalmistavaid staadiume.

Tooraine ettevalmistamise ja rikastamise ülesandeks on selle viimine vastavusse tehnoloogiliste protsesside nõuetega kasuliku aine, lisandite- ja niiskusesisalduselt, tüki suuruselt või granulomeetriliselt koostiselt, füüsikalistelt jm omadustelt. Nõuded toorainele on fikseeritud riiklikes standardites ja tehnilistes tingimustes.

Tooraine ettevalmistamine hõlmab sorteerimise, purustamise ja peenestamise, tükistamise (granuleerimine, aglomeerimine, briketeerimine), vectustamise jm operatsioone, eelkõige aga rikastamise.

Rikastamise eesmärgiks on kasuliku komponendi sisalduse tõstmine, lisandite- (eriti edasise töötlemise suhtes kahjulike lisandite) sisalduse vähendamine ja ühtlasema koostisega produkti saamine. Kasulikult ainult rikkamat saadust nimetatakse **kontsentraadiks**, aherainelt rikkamat saadust **rikastusjäätiks**. Keerukama keemilis-mineraloogilise koostisega maakide rikastamisel võib saada mitu erineva komponendi suhtes rikastatud kontsentraati. Rikastamise tähtsaimateks kvalitatiivseteks näitajateks on kasuliku aine eraldus (maagist kontsentraati) ja sisaldus kontsentraadis, samuti kontsentreerimisaste (kontsentreerimisaste on arv, mis näitab, mitu korda kasuliku aine sisaldus kontsentraadis on suurem kui lähteaines). Täiuslikumate rikastamismeetodite rakendamisel ulatub eraldus 92–95%-ni, kasuliku komponendi sisaldus kontsentraadis 85%-ni või rohkemgi.

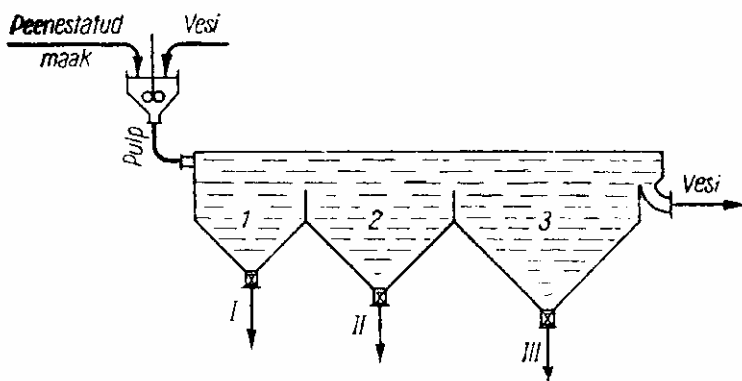
Rikastamismeetodid liigitatakse keemilisteks, füüsikalisteks ja füüsikalis-keemilisteks.

Keemilised meetodid põhinevad maagi komponentide selektiivsel lahustumisel (näiteks sülviniidi töötlemisel) või reageerimisel eriliste reagentidega (kulla- ja hõbedamaakide töötlemisel elavhõbedaga, klooriga või tsüaniidiga), maagi kuumutamisel (karbonaatide lagundamiseks, kristallisatsioon- ja konstitutsioonivee eraldamiseks, orgaanilise aine väljapõletamiseks) jt keemilis-tehnoloogilistel protsessidel. Keemilise rikastamise erijuhuks on madalamal temperatuuril sulavate komponentide väljasulamine maagist (väävli väljasulatumisel väävlimaakidest).

Füüsikalised meetodid põhinevad mineraalide füüsikalis-mehaaniliste omaduste (osakeste suurus ja kuju, tihedus, värvus, kõvadus, elektrijuhtivus, magnetiline läbitavus jt) erinevusel. Tähtsamateks füüsikalisteks rikastamismeetoditeks on sorteerimine, sõelumine, gravitatsioonimeetodid, elektromagnetilised ja -staatilised meetodid.

Füüsikalis-keemiliseks meetodiks on flotatsioon. Materjal sorteeritakse väliste tunnuste – värvuse või läike järgi ning tavaliselt käsitsi. **Sõelumisel** jaotatakse maak fraktsioonideks osakeste suruse ja kuju järgi. Ühed mineraalid koonduvad seejuures peenematesse fraktsioonidesse, teised jämedamatesse. Sõelumiseks kasutatakse tavaliselt lamesõelu (liikumatud, kiikuvaid või vibreerivaid) või pöörlevaid trummelsõelu.

Gravitatsioonimeetodid põhinevad erisuguse tiheduse ja suurusega osakeste erineval langemiskiirusel vedelikus (tavaliselt vees) või gaasis (õhus). Kui maagi komponendid lahustuvad vees, tuleb kasutada vedelikku, milles need ei lahustu. Viimasel ajal levib klassifitseerimine rasketes suspensioonides, mis valmistatakse peenestatud raske aine (ferrosiliitsium, galeniit jt) suspendeerimisel vees. Suspensiooni tihedus valitakse eraldatavate mineraalide tiheduste vahepealne. Sel puhul tõuseb kergem fraktsioon suspensioonikihi pinnale, raskem aga sadestub. Gravitatsioonirikastamiseks kasutatakse mitmesuguseid aparate: hüdraulisi ja mehaanilisi klassifikaatoreid, uhtumismasinaid, kontsentreerimislaudu, õhk-separaatoreid, keevkihiaparate jt.

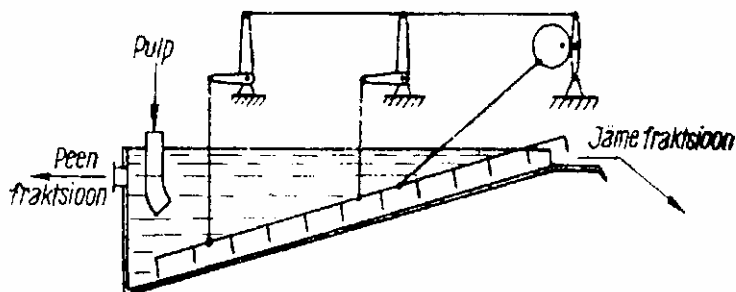


Joonis 2. Hüdraulise klassifikaatori skeem.

1, 2, 3 – sadestamiskambrid; I – raske (järe) fraktsioon, II – keskmine fraktsioon, III – kerge (peen) fraktsioon.

Hüdraulisel klassifitseerimisel (vt joonis 2) juhitakse maavara pulp (pulp on peenestatud tahke aine suspensioon vedelikus) settenõusse, mis on vertikaalsete vaheseintega jaotatud sadestuskambriteks. Kõige raskemad ja jämedamad osakesed sadestuvad esimeses kambris, kergemad ja peenemad osakesed järgnevas või lahkuvad koos vedelikuga. Hüdraulise klassifikaatori eriliigiks on hüdrotsüklon (vt joonis 3). Selles kasutatakse osakeste separeerimiseks ka tsentrifugaaljõudusid, mis tekivad pulbi tangentsiaalsel sisseandmisel.

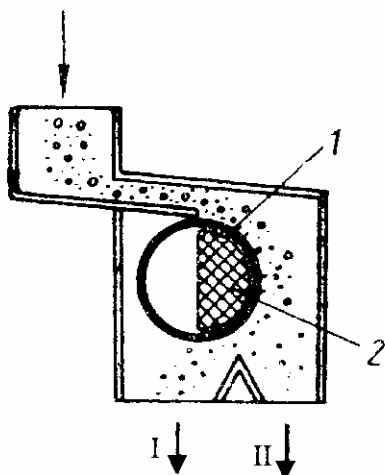
Hüdrotsükloni tootlikkus on suur suhteliselt väikeste gabariitide juures. Uhtumismasinas rikastatakse maaki vedeliku või gaasi pulseerivas vooluses. Mehaanilised klassifikaatorid kujutavad endast kaldrenne, mis on varustatud mehaanilise vahendiga (pöörlev spiraal, liikuvad latid) jämedamate osakeste eraldamiseks ja eemaldamiseks. Tüüpilise lattklassifikaatori skeem on toodud joonisel 4.



Joonis 4. Lattklassifikaatori skeem.

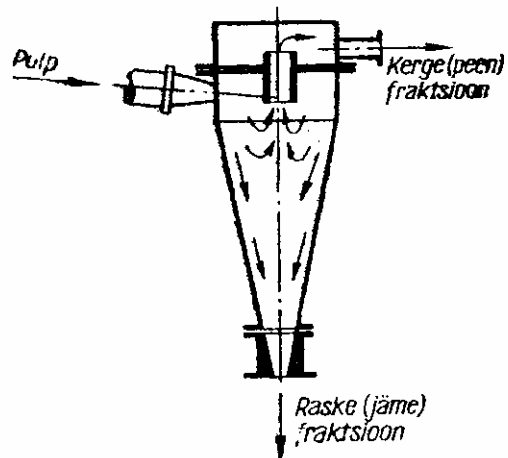
Õhkseparaatoreid kasutatakse kuivade peente materjalide eraldamiseks, mille töötlemine vedelikes pole lubatav. Tsentrifugaalse õhkseparaatori skeem on kujutatud joonisel 5.

Elektromagnetiline rikastamine põhineb mineraalide erinevatel magnetilistel omadustel. Peenestatud maagi juhtimisel läbi magnetvälja tõmbuvad magnetiliste omadustega komponendid elektromagnetile, mittemagnetilised komponendid liiguvad kõrvale-kaldumatult edasi (vt joonis 6).

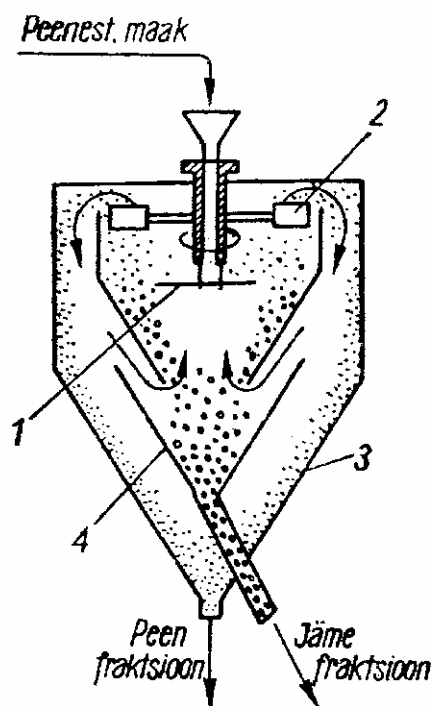


Joonis 6. Elektromagnetilise trummelseparaatori skeem.

1 – pöörlev trummel; 2 – seisev elektromagnet; I – magnetiline materjal; II – mittemagnetiline materjal.



Joonis 3. Hüdrotsükloni skeem.

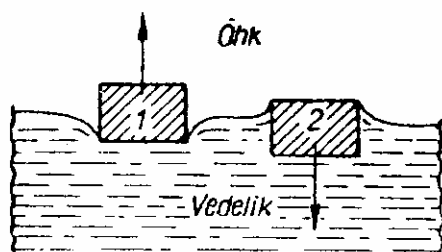


Joonis 5. Õhkseparaatori skeem.

1 – pöörlev ketas; 2 – ventilatori tiivik; 3 – väline koonus; 4 – sisemine koonus.

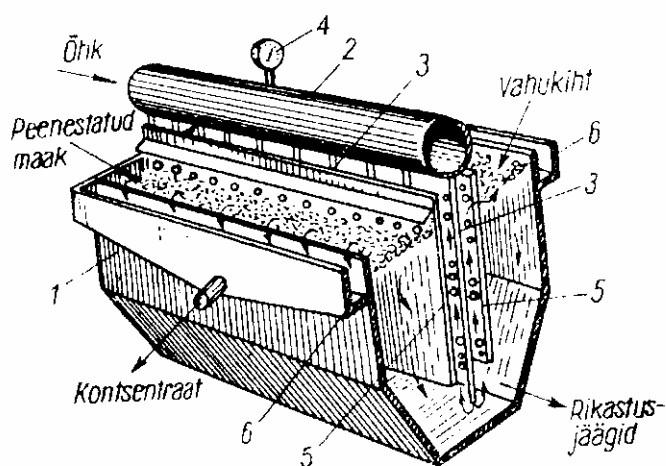
Elektrostaatilisel rikastamisel läbib peenestatud maak kõrgepinge-alalisvooluvälja. Hea elektrijuhtivusega osakesed omandavad negatiivse laengu ja tõukuvad elektroodist eemale. Dielektrikute osakesed langevad otse alla langemissuunda muutmata.

Flotatsioon on kõige levinum ja universaalsem rikastusmeetod, mis põhineb mineraalide erineval märgumisel (vt joonis 7). Pindpinevuse tõttu mittemärguv (hüdrofoobne) osake tõugatakse vedeliku pinnale, märguv (hüdrofiilne) osake aga tõmbub vedelikku. Mida väiksemad on osakesed, seda tugevamat mõju avaldab märgumine ja seda vähem mõjub osakeste eraldamisele nende tihedus.



Joonis 7. Osakeste liikumine vedelikes. 1 – mittemärguv osake; 2 – märguv osake.

tekitavad teatud mineraalide osakeste pinnale hüdrofoobse kelme, soodustades sellega nende liitumist õhumullikestega ning tõusmist vahukihti. **Depressorid** seevastu tõstavad teiste mineraalide osakeste hüdrofiilsust ning takistavad nende tõusmist pulbi pinnale. Kollektoritena kasutatakse mitmesuguseid anion- ja kationaktiivseid või mitteionogeenseid pindaktiivseid orgaanilisi aineid (ksantogenaadid, merkaptaanid, ditiofosfaadid, rasvhapped ja nende soolad, kõrgemad alifaatsed amiinid jt), depressoritena aga elektrolüüte (leelised, vesiniktsüaniid-, väävel-, väävlis- ja ränihappe soolad) või kolloide (želatiin, tärklis, dekstriin jt). Aktivaatorite ülesandeks on tõsta valitud mineraali floteeritavust ja seega nõrgendada depressorite toimet tema suhtes, regulaatorite ülesandeks – reguleerida vedela ja tahke faasi omadusi, soodustada teiste reagentide mõju tugevnemist. Floteerimisreagentide kulu on suhteliselt väike – mõnest grammist kuni paari kilogrammini 1 t maagi kohta.



Joonis 8. Pneumaatilise segamisega floteerimismasin. 1 – flotatsioonikamber; 2 – õhukollektor; 3 – õhutorud; 4 – manomeeter; 5 – vaheseinad; 6 – kontsentraadi renn.

Tabel 3. Pulbri granulomeetriline koostis.

Granulomeetriline fraktsioon, nm	Saagis, %
+ 200	12,3
- 200 + 150	14,4
- 150 + 100	16,2
- 100 + 75	13,6
- 75 + 50	18,5
- 50	25,0
KOKKU	100,0

Floteerimisel suunatakse õhumullikesed läbi peenestatud maagi pulbi. Õhumullikesed haaravad kaasa mittemärguvad osakesed ja tõstavad need pinnale, vahukihti, märguvad osakesed jäävad pulpi. Tavaliselt on mineraalide märguvuse erinevused väikesed ning nende eraldamine üksteisest nii lihtsalt küllaltki raske. Seepärast kasutatakse mitmesuguseid floteerimisreagente.

Floteerimisreagendid liigituvad toime ja omaduste järgi mitmesse rühma. Vahutekitajate ülesanne on tugevate püsivate õhumullikeste ja vajalike omadustega vahu tekitamine pulbi pinnale, et mittemärguvad osad ei vajuks tagasi pulpi. Nendena kasutatakse mitmesuguseid pindaktiivseid aineid (männiõli, kivisöetõrva mõningaid fraktsioone, kõrgemaid alkohole jt). **Kollektorid**

Floteerimismasinaid liigitatakse mehaanilise, pneumaatilise ja kombineeritud segamisega masinateks. Esimesel juhul segatakse pulpi mehaanilise seguriga, teisel juhul suruõhuga, kolmandal aga mõlemaga. Pneumaatilise segamisega floteerimismasina sektsiooni kujutab joonis 8. Floteerimismasinaid koosnevad kümnest sellistest sektsioonidest. Saadud kontsentraat veetustatakse settenõudes, filtritel või tsentrifuugides ja kuivatites. Rikastusjäägid suunatakse aherainemäele. Vee kokkuhoiuks kasutatakse selle ringlust.

Sageli rakendatakse tooraine rikastamiseks kombineeritud skeeme, mis sisaldavad järjestikku mitut rikastusmeetodit, näiteks sõelumist, gravitatsioonimeetodit ja flotatsiooni.

Rikastamisel saadavaid kontsentraate hinnatakse keemilise ja granulomeetrilise koostise järgi. Materjalide granulomeetriline koostis (piirides 0,05 kuni 10 mm) määratakse sõelanalüüsil, s.o sõelumisel läbi erinevate avadega sõelte (kuivalt või märjalt). Sõelad on ruudukujuliste avadega, neid klassifitseeritakse tavaliselt ava külje suuruse järgi (mm-tes), harvem avade arvu järgi sõela pinna 1 cm² kohta. Varem tähistati sõelu mesh-skaala järgi, mille aluseks on avade arv ühe tolli (24,5 mm) kohta. Granulomeetrilise analüüsi tulemused võetakse kokku tabeliks, näiteks tabelis 3 toodud vormi kohaselt.

Peente pulbrite granulomeetriline koostis määratakse ultratsentrifugaalsel, mikroskoopilisel või sedimentatsioonimeetodil.

2.2. Energia keemiatööstuses

Keemiatööstus kulutab suurel hulgal elektri- ja soojusenergiat. Ühtlasi on ta ka energia tootjaks, peamiselt eksotermilistel protsessidel eralduva soojuse näol. Kulutused energiale moodustavad tähelepandava osa keemiatööstussaaduste omahinnast. Keemiatehaste ehitamisel kulutatakse 13–56% kapitaalmahutustest energiabaasi rajamiseks. Energia ökonoomne kasutamine on seetõttu keemiatööstuses eriti tähtis.

Elektrienergia läheb keemiatööstuses peamiselt järgmiseks otstarbeks:

- elektrokeemilistele ja elektrotermilistele protsessidele (lahuste ja sulatiste elektrolüüs, kõrgtemperatuurilised tehnoloogilised protsessid, sulatamine, kuumutamine jne) – üle 25% keemiatööstuses kulutatavast elektrienergiast;
- mehaanilisteks ja füüsikalisteks operatsioonideks (purustamine, peenestamine, segamine, tsentrifuugimine, tahkete materjalide, vedelike ja gaaside transport jpt) – 67–70%;
- valgustuseks – umbes 6%.

Elektrienergia kulu mitmesuguste keemiasaaduste tootmiseks (vt tabel 4) on väga erinev. Energiamahukate saaduste tootmine on otstarbekas korraldada odava elektrienergia poolest rikaste rajoonides.

Tabel 4. Elektrienergia kulu erinevate keemiasaaduste tootmisel.

Saadus	Energiakulu, kW/t
Fosfor	14 000 – 18 000
Kaltsiumkarbiid	2 500 – 3 200
Süntetilise ammoniaaki	2 200 – 3 500
Kloor	2 300 – 3 500
Süntetilise metanooli	2 000 – 2 100
Väävelhape	60 – 100
Ammooniumsalpeeter	7 – 5
Lihtsuperfosfaat	2 – 10

Tähtsamad **soojusenergia** tarbijad keemiatööstuses võib jaotada järgmistesse rühmadesse:

- soojust tarbivad tehnoloogilised aparaadid (sojusvahetid, aurutid, destillatsioonikolonnid, kuivatid, kontaktiaparadid, ahjud endotermilisteks protsessideks jne);
- auruaajamiga aparadid;
- ruumide kütte ning ventilatsioon.

Kõige rohkem kulub soojust tehnoloogiliseks otstarbeks.

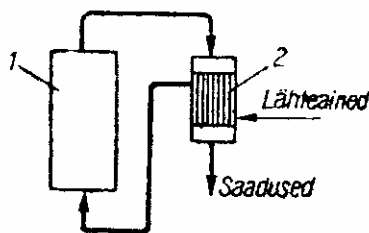
Soojusreagendina kasutatakse siin tavaliselt küllastatud või ülekuumutatud auru rõhuga kuni 16 atm (300°C) või rohkemgi. Kõrgete temperatuuride saamiseks kasutatakse kütuse põletamist tehnoloogilises seadmes või kuumi suitsugaase eraldi asetsevatest kolletest.

Peale elektri- ja soojusenergia kasutab keemiatööstus veel valgusenergiat (fotokeemilistes reaktsioonides), keemilist energiat (biokeemilistes protsessides, akumulaatorites) ning üha suuremal hulgal tuuma- ja kiirgusenergiat.

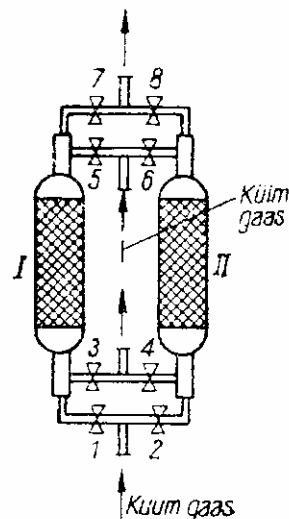
Energiaallika valik sõltub selle energeetilisest väärtusest, varudest, hinnast ja kättesaadavusest, samuti tehnoloogilise protsessi nõuetest. Rohkem kui kolmveerand maailmas kulutatavast energiast saadakse mineraalsest kütusest (kivisüsi, pruunsüsi, turvas, nafta, maagaas) kusjuures kasvab vedel- ja gaaskütuste tähtsus. Ülejäänud energiavajadus kaetakse taimse kütusega ja hüdroenergiaga. Üksikute maade ja rajoonide energeetilises bilansis on tunduvalt erinevusi.

Soojuse kasutamist keemilis-tehnoloogilises protsessis iseloomustab **soojuslik kasutegur**, mis väljendab keemiliste reaktsioonide läbiviimiseks vajaliku soojushulga suhet soojuse üldkulusse. Keemiatööstuses läheb palju soojust kaduma aparaatidest eralduvate saadustega ja soojuskadudena ümbruskonda. Lubja põletamisel kasutatakse karbonaatide lagundamiseks 65% kulutatud soojusest, fosfori tootmisel elektrotermilisel meetodil keemilisteks reaktsioonideks alla 50% kasutatud soojusest jne. Tehnoloogiliste protsesside soojusliku kasuteguri parandamiseks rakendatakse mõningaid võtteid, millest tüüpilisemaid järgnevalt vaatleme.

Reaktsiooniaparaadist lahkuvate gaaside soojust on sageli otstarbekas kasutada lähteainete eelsoojendamiseks. **Rekuperaatoris** (joonis 9) toimub soojusvahetus kuuma ja jaheda vooluse vahel pidevalt läbi neid lahutava seina.



Joonis 9. Reaktsioonisaaduste soojuse kasutamine. 1 - reaktsiooniaparaat, 2 - rekuperatuur (soojusvaheti).



Joonis 10. Regeneraatorite töö skeem.

1. faas: kuum gaas läbib I regeneraatori, külm gaas II regeneraatori (avatud siibrid 1, 7, 6 ja 4). 2. faas: kuum gaas läbib II regeneraatori, külm gaas I regeneraatori (avatud siibrid 2, 8, 5 ja 3).

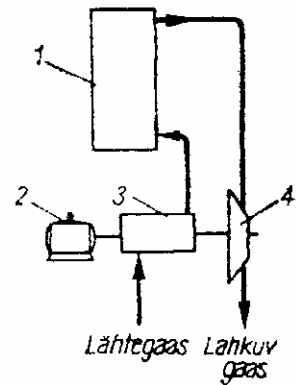
Regeneraatorid (joonis 10) on perioodiliselt töötavad kuumuskindla täidisega kambrid, mida läbib vaheldumisi kuum ja jahe gaas. Kuum gaas soojendab täidise üles, järgmises faasis kulutatakse täidisesse akumuliseerunud soojus jaheda gaasi soojendamiseks.

Pidevaks tehnoloogiliseks protsessiks on vaja vähemalt kahte regeneraatorit. Sellal kui üht läbib kuum gaas, juhitakse jahe gaas teise. Gaasi ümberlülitamine toimub automaatselt. Regeneraatoreid ja rekuperaatoreid näeme edaspidi mitmes tehnoloogilises skeemis (väävelhappe tootmine kontaktmeetodil, sünteesgaasi saamine ammoniaagi sünteesiks, kivisöe koksistamine jt). Neid kasutatakse ka külmakulu vähendamiseks jahutusseadmetes.

Kui protsessi suunduvate ainete eelsoojendamine pole vajalik, on otstarbekas lahkuvate kuumade gaaside soojust kasutada kas auru tootmiseks utilisaatorkateldes või kuivatamiseks, aurutamiseks jm operatsioonideks. Vääveltooraine põletamisel vabaneva soojuse kaasabil võiks saada kuni 1 t auru 1 t väävelhappe kohta. Kui kõrgsurveaur turbiinidel elektrienergiaks muundada, võib viimast toota hulgal, mis rahuldab peaaegu täielikult tsehi vajaduse. Mõnikord on kasulik eksotermilisi protsesse ühendada järgneva dehüdratiseerimise, aurutamise või teiste operatsioonidega. Hästi on lahendatud reaktsioonisoojuse kasutamine lahuse kokkuaurutamiseks ammoniumnitraadi tootmisel. On loomulik, et soojuskadude vähendamiseks peavad aparaadid olema hästi isoleeritud ning minimaalse jahtumispinnaga.

Keemiatööstuses on võimalusi ka **elektrienergia kokkuhoiuks**. Eriti kehtib see energiamahukate elektrokeemiliste ja -termiliste protsesside kohta. Kokkuhoidu annab näiteks aparaatide võimsuse suurendamine, konstruktsiooni parandamine, elektroodide ja elektrolüüdi takistuse vähendamine.

Joonis 11. Agregaadi mootor-kompressor-turbiin skeem.
1 - reaktor, 2 - elektrimootor, 3 - kompressor, 4 - turbiin.



Kõrgrõhulistel protsessidel on otstarbekas aparatuurist lahkuvate gaaside ja vedelike energiat tarvitada protsessi suunduvate ainete komprimeerimiseks ja transpordiks. Selleks kasutatakse agregate mootor-kompressor-turbiin ja mootor-pump-turbiin. Esimese tööpõhimõtet selgitab joonis 11. Reaktorisse suunduv gaas komprimeeritakse kompressoris, mis on ühel võllil turbiini ja elektrimootoriga. Reaktorist rõhu all väljuv gaas, mis juhitakse turbiinile, käivitab selle ja kaotab oma energia, mis kasutatakse ära värse gaasi komprimeerimiseks. Energiakaod kompenseerib elektrimootor. Nii on võimalik kokku hoida enam kui 50% gaasi komprimeerimiseks vajalikust energiast. Elektrienergiat regenereerivate agregaatide kasutamine levib seotud lämmastiku tööstuses ja teistes keemiatööstusharudes, mis kasutavad kõrget rõhku.

2.3. Vesi

2.3.1. Vete liigitus ja iseloomustus

Looduslikud veed. Looduses esinevad veed jagunevad:

- atmosfääriveeks (sademed);
- põhjaveeks (allikad ja kaevud);
- pinnaveeks (jõed, järved, mered ja sood).

Looduslik vesi pole keemiliselt puhas. Sademetena maapinnale langev **atmosfäärivesi** sisaldab lahustunud hapnikku, lämmastikku, süsihappegaasi ja teisi gaase (tööstuspiirkondades eriti väävliühendeid).

Põhjavesi moodustub vett läbilaskvaid maapinnakihte läbinud atmosfääriveest. Pinnasekihtide läbimisel muutub vee koostis: väheneb hapnikusisaldus ja suureneb mineraalainete hulk. Põhjavee koostis on püsiv ja otseses sõltuvuses vett läbilaskva kihi keemilisest koostisest. Sellele veele on iseloomulik madal temperatuur ja väike bakterisisaldus.

Põhjavete erirühma moodustavad nn mineraalveed, mis kõrge soolasisalduse tõttu (2 kuni 20 kg/m^3) on tehniliseks otstarbeks ebasobivad, kuid leiavad kasutamist raviks.

Pinnaveed on kas magedad või soolased. Merede ja mõnede järvede soolane vesi on kõlbmatu nii joogi- kui ka tehnilise veena. Keskmise soolasisaldus Läänemeres on $7,5 \text{ kg/m}^3$, Mustas meres 18 kg/m^3 , Atlandi ookeanis 36 kg/m^3 . Merevees leiduvatest sooladest moodustab põhiosa NaCl, ülejäänud magneesiumi-, kaltsium- ja kaaliumkloriidid ning -sulfaadid jm. Jõevees on tavaliselt $0,05$ kuni $1,6 \text{ kg/m}^3$ lahustunud sooli.

Pinnavesi sisaldab mineraalsete soolade ja hõljuvainete (näiteks saviosakeste) kõrval orgaanilisi aineid, mis on sattunud sinna veekogudes elavate taimede ja loomade elutegevuse ning hävimise tagajärjel. Vee koostist mõjutavad nii organismid, mis vees hõljuvad (plankton), kui ka veekogude põhjas elav bentos. Mineraalse ja orgaanilise päritoluga hõljuvainete hulk on pinnavees eriti suur kevadise ja sügisese suurvee ajal.

Pinnavee koostis pole püsiv, vaid seda mõjutavad kliima, aastaaeg, pinnas, heitvesi jne. Iseloomulik on vee koostise muutumine ajas: hõljuvained sadestuvad, keemiliste ja bioloogiliste protsesside tulemusena lagunevad kergelt hapenduvad orgaanilised ühendid, hapenduvad ja sadestuvad raud- ning mangaansoolad.

2.3.2. Vee analüüs

Loodusliku vee sobivus tehniliseks otstarbeks tehakse kindlaks analüüsiga. Vees leiduvate lisandite hulka ja omadusi iseloomustatakse mitmesuguste keemiliste ja füüsikaliste näitajatega.

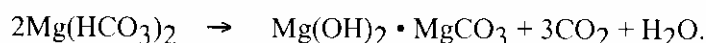
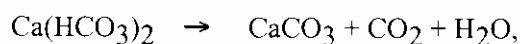
Looduses esineva vee reaktsioon on tavaliselt peaaegu neutraalne: pH muutub piires 6,8–7,3. Suuremad hälbed sellest normist näitavad veekogu reostatust kas tööstuse heitvete või orgaaniliste ainete laguproduktidega.

Kuivjääk (vee aurutamisel saadav tahke jääk) näitab soolade ja kolloidsete orgaaniliste ühendite hulka vees. Kuumutusjäägi (kuivjäägi kuumutamisel järelejääva osa) moodustavad vee mittelenduvad lisandid.

Vee hapendatavus näitab taandajate (eelkõige humiainete, väävelvesiniku ja sulfiidide) hulka vees, mis reageerib tugevate oksüdeerijatega. Hapendatavus määratakse kindlates tingimustes kas KIO_3 (täielik hapendatavus) või KMnO_4 (osaline hapendatavus) kulu kaudu 1 liitri vee kohta. Täielikku hapendatavust nimetatakse ka keemiliseks hapnikutarviduseks vastandina biokeemilisele hapnikutarvidusele. Biokeemiline hapnikutarvidus on hapnikukulu vees leiduvate lisandite oksüdeerimiseks aeroobsete bakteritega. Seda näitajat kasutatakse eeskätt heitvee või sellega reostatud loodusliku vee puhul (BHT).

2.3.3. Vee karedus

On tingitud selles lahustunud kaltsiumi- ja magneesiumiühenditest. Tehakse vahet mööduva, jääva ning üldise kareduse vahel. Mööduvat karedust põhjustavad kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadid, mis keetmisel lagunevad ning sadestuvad karbonaatidena või aluselistel karbonaatidena.



Jääva kareduse tekitavad teised vees lahustunud kaltsiumi- ja magneesiumiühendid: sulfaadid, kloriidid, fosfaadid, silikaadid jne, mis jäävad vette ka pärast keetmist.

Üldine karedus on mööduva ja jääva kareduse summa.

Vee karedust mõõdetakse Ca^{2+} ja Mg^{2+} ionide hulga järgi milligrammekvivalentides 1 liitri vee kohta (1 mgekv vastab 20,04 mg Ca^{2+} või 12,16 mg Mg^{2+} -le). Vee liigitus kareduse järgi on toodud tabelis.

Tabel 5. Vee liigitus kareduse järgi

Vee liik	Karedus mgekv/l
Väga pehme	0 – 1,5
Pehme	1,5 – 3
Keskmine	3 – 4,5
Suhteliselt kare	4,5 – 6
Kare	6 – 10
Väga kare	üle 10

Vee täielikul keemilisel analüüsil määratakse peale karedussoolade ka teiste katioonide (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+) ja anioonide (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , J^- , NO_2^- , NO_3^-) hulk vees. Lämmastikuühendite sisaldus iseloomustab eelkõige vee reostatust valkainete laguproduktidega.

Füüsikalistest omadustest määratakse vee lõhn, maitse, hõljuvainete hulk, vee värvus jne.

2.3.4. Veele esitatavad nõuded

Tarbijad esitavad veele erinevaid nõudeid. Joogivesi peab olema steriilne, s.t vaba haigusidudest. Lisaks määravad normid vee värvuse, lõhna, maitse, läbipaistvuse, üldise kareduse ülemmäära (7 mgekv/l), mõningate elementide (As, Cu, Zn, Fe) hulga, jääkkloorisisalduse ja pH. Fluorisisaldus joogivees peab olema

piirides 0,7–1,5 mg/l. Fluori puudumine põhjustab hambakaariese teket, lubatust kõrgem kontsentratsioon kutsub aga esile hambaemaili purunemise – fluoroosi.

Jahutusveelt nõutakse suhteliselt väikest karedust ja väikest hõljuvainete sisaldust. Ka ei tohi jahutusvesi olla korrodeeriv. Hõljuvained sadestuvad koos mööduvat karedust põhjustavate ühenditega katlakivina soojusvahetusaparaatide seintele.

Katlavesi peab olema võimalikult pehme ja madala ränihappesisaldusega. Pole lubatud lahustunud gaaside (CO_2 , O_2), vabade hapete, õlide ja orgaaniliste ühendite esinemine. Kare katlatoitevesi põhjustab katlakivi teket, korrosiooni, katlavee vahutamist jt ebasoovitavaid nähteid. Katlakivi tekib vee soojendamisel kaltsiumi ja magneesiumi vesinikkarbonaatide lagunemisest, samuti kaltsiumsulfaadist. Katlakivis on ka kaltsium- ning magneesiumsilikaate ja ränihapet.

Kesk- ja kõrgsurvekatelde toitevees peab täielikult puuduma aparatuuri korrosiooni põhjustav lahustunud hapnik.

Tehnoloogilisele veele esitab iga tööstusharu oma nõuded. Näiteks paberi- ja tekstiilitööstus nõuavad raua, mangaani ja ränihappe puudumist vees ning piiravad klooriisisaldust. Kunstkiu tootmisel ei tohi vees olla hapenduvaid orgaanilisi ühendeid. Nahatööstus vajab pehmet vett, kuna karedust põhjustavad soolade halvendavad parkainete mõju. Sageli nõutakse veelt väikest raua- ja mangaanisisaldust, sest see põhjustab nn raua- ja mangaanibakterite kolooniate arenemist torustikes.

Vesi peab olema stabiilne, s.t ei tohi kontaktis metalli ega betooniga muuta oma koostist. Kõige sagedamini on ebastabiilsuse põhjustajaks asjaolu, et vaba CO_2 ja vesinikkarbonaatioonid pole vees vesinikkarbonaatsüsihappe tasakaalule vastavas vahekorras. Kui CO_2 hulk vees ületab selle tasakaalukontsentratsiooni, põhjustab liigne agressiivne süsihape betooni ja metalli korrosiooni. Kui vaba süsihappe hulk on väiksem tasakaaluhulgast, siis kokkupuutes betooniga sadestub veest kaltsiumkarbonaat.

Tööstusettevõtte veemajandus. Tööstusettevõtte varustamisel veega kasutatakse läbivoolu- ja ringvooluskeemi. On võimalik ka mõlema kombinatsioon. **Läbivooluskeemi** puhul kaetakse kogu veevajadus veeallika ülemvoolust ja tootmisprotsessi läbinud vesi juhitakse kas puhastatult või puhastamata veekegu alamvoolu. **Ringvoolu** kasutamisel puhastatakse tarvitatud vesi ja juhitakse tootmisse tagasi. Nii hoitakse vett kokku.

Tootmisprotsessis soojenenud jahutusvett jahutatakse korduval kasutamisel kas gradiirides, pritsbasseinides või tiikides. Gradiirid on kõrged tädistornid, mille ülaossa piserdatakse jahutatav vesi. Tädist mööda alla nirisedes jahtub vesi auramise tulemusena alt vastujuhitava õhu toimel. Gradiiride tootlikkus ulatub mõne tuhande m^3 -ni tunnis. Jahutustiikides toimub vee pinnaline jahtumine. Kuna aurumine jahutamisel põhjustab soolade kontsentratsiooni tõusu vees, siis tuleb aeg-ajalt osa vett ringlusest välja juhtida ja asendada värskega. Ringlevale jahutusveele lisatakse mõnikord heksanaatriummatafosfaati (NaPO_3)₆ jt stabiliseerivaid aineid, mis pidurdavad katlakivi teket.

Rahvamajanduslikult on õige kasutada ka tehnoloogilise vee ringlust. Tootmisprotsessis reostunud veest eraldatakse reostusained ning puhastatud vesi juhitakse süsteemi tagasi. Sel puhul on ettevõtte heitvee hulk minimaalne või ei ole seda üldse.

Kuna keemiatööstuse ettevõtted tarbivad väga palju vett (veetarvidus ulatub miljonitesse m^3 -sse ööpäevas), siis mõjutab vee leidumine nende paigutust ja arengut.

2.3.5. Vee puhastamise ja pehmendamise meetodid

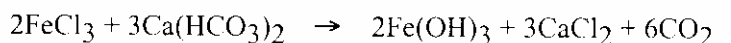
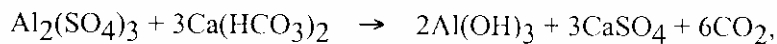
Looduslikud veed vastavad harva tarbijate poolt esitatavatele nõuetele, mistõttu on vajalik vee puhastamine ebasoovitavatest lisanditest. Puhastusmeetodi valik sõltub nii lähtevee omadustest kui ka tarbijast. Vee osaliseks või täielikuks puhastamiseks rakendatakse järgmisi võtteid:

- setitamine ja filtrimine;
- gaaside eemaldamine;
- koagulatsioon;
- magestamine (vees leiduvate soolade kõrvaldamine);
- pehmendamine;
- raua-, mangaani-, ränihappe- ja fluorisisalduse reguleerimine;
- steriliseerimine;
- maitse ja lõhna parandamine;

Hõljuvainete eemaldamine. Looduslik vesi on tavaliselt sogane savi, liiva, muda ja orgaaniliste hõljuvainete tõttu. Hõljuvained võivad olla kas jämedisperssed, mis settivad vee liikumiskiiruse alanemisel, või peendisperssed.

Settivad mehaanilised lisandid eraldatakse veest settebasseinides. Settimise järel filtreeritakse vesi läbi kruusa- ja liiva-, antratsiidi-, koksi- või kivikillustiku kihi.

Peendisperssed (kolloidsete mõõtetega) hõljuvained ei eraldu täielikult ka vee filtrimisel. Need eemaldatakse veest koagulatsioonil. Hõljuvainete koaguleerimiseks lisatakse veele koagulanti, milleks kasutatakse kas $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ või FeCl_3 (harvem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jt ühendeid). Vees lahustunult reageerivad need ühendid põhiliselt vesinikkarbonaatidega, andes vastavate metallide hüdroksiide:



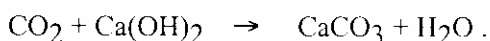
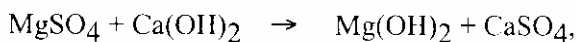
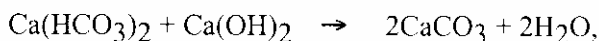
Hüdroksiidid eralduvad positiivset laengut kandvate kolloidosakestena. Kuna vees leiduvad hõljuvained – liiva-, savi- ja orgaanilise päritoluga osakesed (plankton) – on tavaliselt negatiivse laenguga, siis adsorbeeruvad koagulandi osakesed hõljuvainetel ja sadenevad koos viimastega välja. Tekkinud helbed eraldatakse kas setitamise või settebasseinides koos järgneva filtrimisega või vahetu filtrimisega läbi liivafiltri.

Mõnikord on koagulandi hüdrolyüsi soodustamiseks vajalik vee leelistamine. See saavutatakse lubjapiima, sooda või naatriumhüdroksiidi lisamisega.

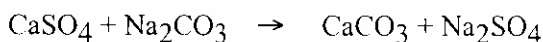
Koagulatsiooni kiirendajana kasutatakse viimasel ajal nn flokulante: polüakrüülamiidi, tärklise, aktiveeritud vasiklaasi jt kolloidseid vesilahuseid. Veele lisatud flokulandid adsorbeeruvad nii koagulandi kui ka lisandite pinnale ja muudavad need suurteks ning püsivaiks agregaatideks, millega väheneb see selgimise aeg.

Vee pehmemdamine. Vee pehmemdamine, s.t karedussoolade väljaviimine veest toimub kas keemiliselt, ionivahetusega või termiliselt. Vahel kombineeritakse mitut meetodit. Tähtsamad keemilised meetodid on järgmised:

1. Lubja-soodameetod. Lubjapiima mõjul sadenevad vesinikkarbonaadid välja kaltsiumkarbonaadi ja magneesiumhüdroksiidi kujul:



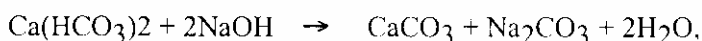
Jäävat karedust põhjustavad kaltsiumiühendid sadestatakse sooda (naatriumkarbonaadi) abil:



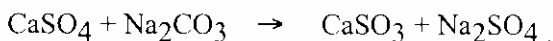
Sadenemiseks vajalik kaltsiumkarbonaadi kristallide kasv toimub kiiremini vee soojendamisel, mistõttu protsess viiakse läbi 80–90°C juures.

Lubja-soodameetodi kasutamisel sadenevad veest ka raudsoolad ja väheneb räniühendite sisaldus. Pehmendatud vee karedus on 0,25–0,35 mg ekv/l piirides.

2. Naatriumhüdroksiidimeetod. Naatriumhüdroksiid seob kaltsiumi ja magneesiumi vastavalt võrranditele:



Tekkinud naatriumkarbonaat reageerib mittekarbonaatse kaltsiumiga:



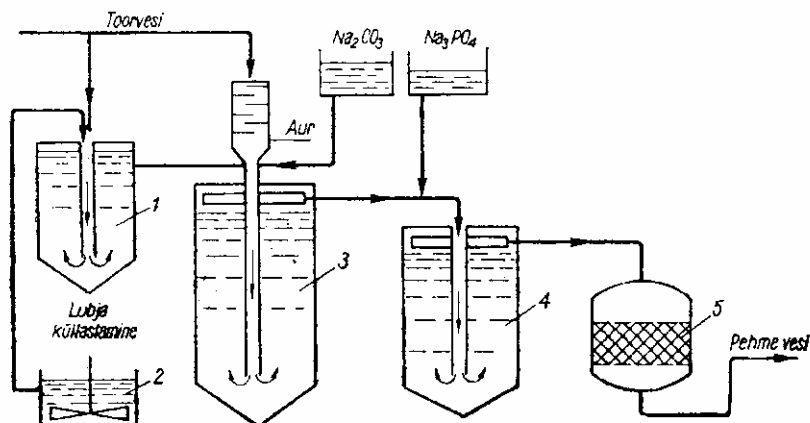
Selle meetodiga kõrvaldatakse karbonaatne karedus ja tekkinud naatriumkarbonaadi hulga ekvivalentne osa mittekarbonaatsetest kaltsiumisooladest.

3. Vee pehmdamine fosfaatidega. Sadestavaks reaktiiviks on trinaatriumfosfaat, mis moodustab kaltsiumi- ja magneesiumisooladega raskeltlahustuvaid ühendeid:



Fosfaatide kasutamine võimaldab vähendada vee karedust kuni 0,035 mgekv/l. Trinaatriumfosfaadi kõrge hinna tõttu kasutatakse fosfaadimeetodit põhiliselt eelnevalt pehmdatud vee järelpuhastuseks.

Joonis 12 kujutab kaheastmelist vee pehmdamise skeemi fosfaadi-lubja-soodameetodi kasutamiseks.

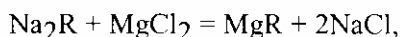
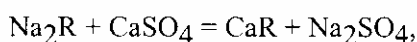


Joonis 12. Kaheastmeline vee pehmdamise skeem. 1 - saturaator, 2 - lubjapiima valmistamine, 3 - pehmdamine lubja-soodameetodil, 4 - järelpehmdamine fosfaadimeetodil, 5 - liivafilter.

Vee pehmdamine **ioonivahendajate** abil kuulub füüsikalise-keemiliste meetodite hulka. Ioonivahetajate ehk ioonitide kasutamine põhineb asjaolul, et need seovad teatud ioone, eraldades samaaegselt lahusesse ekvivalentse hulga teisi.

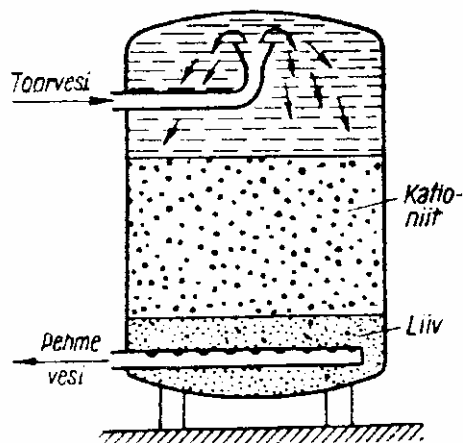
Ioniidid on kas looduslikud mineraalid (näiteks glaukonit), sünteetilised mineraalid (permutiit) või sünteetilised orgaanilise päritoluga ained (sulfosüsi, kõrgmolekulaarsed ühendid). Ioniidid liigitatakse kationiitideks (katioone siduvaiks) ja anioniitideks (anioone siduvaiks).

Vee filtrimisel läbi kationiitikihi (vt joonis 13) asenduvad Ca^{2+} ja Mg^{2+} -ioonid kas Na^+ , H^+ või NH_4^+ -ioonidega kationiidi tahkest faasist.



kus R on kationiidi koostises olev kõrgmolekulaarne anioon.

Kationiitide võimet ionide vahetamiseks hinnatakse vahetusmahtuvusega, mida mõõdetakse vahetava katiooni grammekvivalentide hulga 1 m³ töötava (paisunud) või 1 g kuiva kationiidi kohta. Mõnede kationiitide vahetusmahtuvus on toodud tabelis 6.



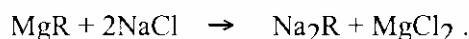
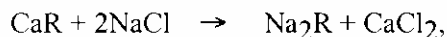
Joonis 13. Kationiitfilter.

Tabel 6. Kationiitide vahetusmahtuvus

Kationiit	Vahetusmahtuvus, gekv/m ³
Glaukoniit	143
Sulfosüsi	400
Vaik KY-1	1000
Vaik KY-2	1500

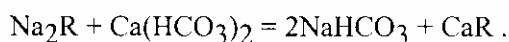
Töö käigus kationiit küllastub Ca²⁺ ja Mg²⁺-ioonidega. Küllastunud kationiidi regenereerimiseks juhitakse temast läbi Na⁺, H⁺ või NH₄⁺-ioone sisaldav lahus.

Na-kationiidi puhul kasutatakse 7–10% NaCl lahust, mille kulu on 3–3,5-kordne, võrreldes järgnevatest reaktsioonidest arvatud kogusega:



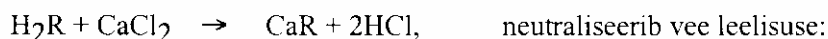
Na-kationiidi abil saab vett pehendada kuni kareduseni 0,05 mgekv/l. Kahe järjestikku lülitatud kationiitfiltril kasutamisel saavutatakse jääkkaredus 0,01–0,02 mgekv/l.

Karbonaatse karedusega vete puhul kasvab Na-katsoonvahetusel vee leelisus:

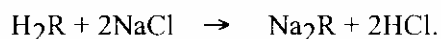
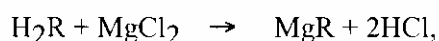


Kõrgemal temperatuuril tekkinud NaHCO₃ hüdrolüüsib, andes NaOH, mis põhjustab katlavee vahutamist ja metalli korrosiooni.

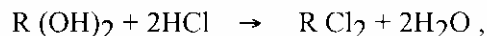
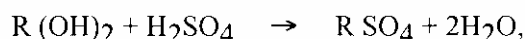
Vee leelisuse vähendamiseks filtritakse seda kas järjestikku läbi Na- ja H-kationiidi või jagatakse veevool kahte ossa, millest üks juhitakse läbi Na-kationiidi, teine läbi H-kationiidi. Seejärel filtraadid segatakse. Tugev hape, mis tekib H-kationeerimisel vastavalt võrrandile



Ioniidid võimaldavad vee pehendamise kõrval vähendada ka soolasisaldust. Lihtsaim ioniitide kasutamise skeem on kaheastmeline. Esimeses astmes kasutatakse H-kationiite:



Teises astmes juhitakse vesi läbi OH-anioniidi:



kus R on anioniidi koostises olev kõrgmolekulaarne katsoon.

Kõrgsurvekatelde toitevee ettevalmistamisel lülitatakse kationiit- ja anioniitfiltril järele tugevalt aluseline anioonivahetajaga filter, milles adsorbeeritakse nõrgalt happeliste omadustega ränihape.

Termilist pehendamist (vee kuumutamist) kasutatakse harva madalsurvekatelde toitevee pehendamiseks. See on sobiv toorvee kõrge karbonaatse kareduse puhul.

Vee steriliseerimine. Joogivees tuleb põhinõudena hävitada haiguseod. Steriliseerimiseks juhitakse vette reagente, mis hävitavad patogeenseid (tõvestavaid) mikroorganisme. Mõningatel juhtudel steriliseeritakse ka jahutusvett, et vältida jahutite saastumist mikroorganismidega. Reagentidena on kasutusel kloor ja klooriühendid (kloorlubi, klooramiinid, kloordioksiid, hüpoklorit), osoon, hõbeda- ja vasesoolad. Füüsikalistest meetoditest rakendatakse steriliseerimist ultravioletkiirtega ning ultraheliga.

Praktikas on levinud vee steriliseerimine klooriga. Kloori mõju seisneb oksüdeerivas toimes orgaanilistele ainetele, sealhulgas ka bakterite rakkudele, mis põhjustab nende hävimise. Desinfitseeriva toime kõrval

kutsub kloorimine esile (eriti suurte koguste kasutamisel) orgaaniliste lisandite lagunemise, millega paraneb vee maitse ja lõhn. Kloorimine on ebasobiv juhul, kui toorvesi sisaldab fenoolide (veekogusse juhituid heitvetest). Fenoolide reageerimisel klooriga tekivad kloorfenoolid, mis on eriti ebameeldiva maitse ja lõhnaga.

Viimasel ajal leiab veepuhastuses üha laialdasemat kasutamist osoon. See on veel tugevam oksüdeerija kui kloor, mistõttu mikroobid ja veele maitset, värvust ning lõhna andvad orgaanilised ained oksüdeeruvad täielikult. Osooni kasutamisel ei teki uusi ebameeldiva maitse ja lõhnaga ühendeid. Vee puhastamiseks vajalik osoon toodetakse kohapeal õhuhapnikust. Selleks juhitakse kuivatatud õhk läbi osonaatori, kus osoon tekib tugeva elektrivälja toimetel.

Vee steriliseerimiseks ujumisbasseinides jm kasutatakse ka ultraviolettkiirgust (eriti lainepikkusega 200–295 nm), mis surmab bakterid ja hävitab viirused. Desinfitseeritava vee õhuke kiht valgustatakse läbi kvartslampide all.

Gaasi- ja soolasisalduse reguleerimine. Lahustunud gaasid (Cl_2 , O_2 , CO_2 , H_2 jt) eraldatakse veest keemiliste või füüsikaliste võtetega. Keemilisel degaseerimisel lisatakse veele aineid, mis reageerivad seal leiduvate gaasidega. Kloorimisel vette jääv liigne kloor kõrvaldatakse kas vääveldioksiidi, ammoniaagi, naatriumtiosulfaadi, naatriumsulfiidi või aktiivsöe abil. Hapnik eemaldatakse veest reaktsioonil naatriumsulfiidi, hüdrasiini või raualaastudega. Füüsikalistest võtetest on vee degaseerimisel kasutusel temperatuuri tõstmine või kuuma õhu läbijuhtimine.

Raua eemaldamise meetodid põhinevad kaheväärsel raua oksüdeerimisel kolmeväärsel ja viimase sadestamisel hüdroksiidina. Oksüdeerijana kasutatakse tavaliselt õhuhapnikku. Mangaan eraldatakse veest kaheväärseliooni oksüdeerimisega neljaväärsel.

Kui fluori hulk looduslikus vees ületab joogiveele lubatud normi, siis fluorärastatakse vesi alumiiniumsulfaadi, magneesiumsoolade või kaltsiumfosfaadiga. Vähesel fluori puhul aga rikastatakse joogivett fluoriga NaF , Na_2SiF_6 , HF , H_2SiF_6 või teiste lahuste lisamisega.

Vee stabiliseerimiseks kasutatakse olenevalt lähtevee iseloomust kas pehmemdamist või degaseerimist.

2.3.6. Heitvesi

Heitveeks nimetatakse tööstusettevõtetest ja asulatest eemaldatavat reostunud vett. Heitvesi jagatakse päritolu järgi elukondlikuks veeks, tööstuse heitveeks ja sademete veeks.

Elukondlik heitvesi tekib köögi-, pesu- ja fekaalveest. See on orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid sisaldav ebapüsiv polüdispersne süsteem, mis on reostatud ka patogeensete mikroorganismidega.

Tööstuse heitvesi tekib tehnoloogilises protsessis, seadmete, aparaatide pesemisel jne. Erinevalt elukondlikust heitveest võivad tööstuse heitveed olla väga mitmesugused. Sõltuvalt reostumise astmest ja esitatavast sanitaar nõudeist juhitakse heitvesi veekogudesse kas otseselt või pärast puhastust.

Väga reostunud vee sattumine veekogusse võib halvata viimase isepuhastusvõime. Veekogude isepuhastus põhineb bioloogilistel, keemilistel ja keemilis-füüsikalistel protsessidel, milles tähtsat osa mängib mikrofloora ning-fauna, vee hapnikuvarustus, veemasside liikumine, valgustus ja temperatuur.

Isepuhastust soodustab otsene päikesevalgus ja puhta vee juurdevool veekogusse.

Heitvees leiduvad lahustumatud orgaanilised ained sadestuvad mudana ja oksüdeeruvad, põhjustades hapniku vähenemist või täielikku kadumist vees, mille tagajärjeks on kalade hukkumine. Selliste veekogude vesi on joogi- ja tarbeveeks kõlbmatu. Rasva ja õli sisaldavad tööstuse heitmed tekitavad õlikelme veekogude pinnale ja katkestavad seega õhu juurdepääsu. Eriti ohtlik on mineraalõli, mis on tunduvast vastupidavam biokeemilisele lagunemisele kui taime- ja loomarasvad. Viimasel ajal reostavad veekogusid ka sünteetilised pesemisvahendid, mis visalt lagunevad bioloogilises puhastuses. Ka keemiatööstuse jäägid (tõrvad, värvid, parkained, vesiniksulfiid, sulfitid jne) tarvitavad hapnikku ning põhjustavad vee ebameeldivaid organoleptilisi (meeleorganitega tajutav) omadusi. Tööstuse heitveed võivad sisaldada aineid, mis hävitavad veekogu mikrofloora, luues seega soodsad tingimused tõvestavate bakterite arenguks.

Heitvett võib veekogusse lasta ainult sel tingimusel, et kahjulike lisandite kontsentratsioon viimases ei ületa lubatud piire.

Heitvee puhastamiseks kasutatavad meetodid liigitatakse destruktiivseteks ja regeneratiivseteks.

Regeneratiivsel töötlemisel saadakse üheaegselt vee puhastamisega kätte selles leiduvad väärtuslikud ained. Näiteks sisaldavad kütusetööstuse heitveed nimetamisväärses koguses fenooli, mis suuresti reostavad veekogusid. Kuna aga fenoolid on hinnaliseks tööstuse tooraineks, saavutatakse nende eraldamisega heitveest kaks eesmärki.

Kui reostavad ained on väheväärtuslikud või nende eraldamine liialt kulukas, kasutatakse **destruktiivset** puhastust, mille puhul vees leiduvad lisandid lagundatakse kas keemiliselt või biokeemiliselt. Laguproduktid eemalduvad veest settena või gaasina, võivad aga ka lahustunult vette jääda. Eriti suure reostavate ainete kontsentratsiooniga reondite korral on otstarbekas isegi heitainete põletamine.

Nii tööstusliku kui elukondliku heitvee puhastamine algab mehaaniliste lisandite eemaldamisega. Jämefraktsioon püütakse kinni restidel, hõljuvained eraldatakse aga settimise teel. Hõljuvainete setitamine on esimeseks seadmeks tavaliselt liivapüüdlid, kus sadestuvad suurema tihedusega mineraalsed ained. Järgnevais settebasseinides alandatakse vee kiirust sellisel määral, et eralduksid kergemad orgaanilised ained. Vahel lisatakse peendisepersete hõljuvainete sadestamiseks koagulante. Hinnaliste ainete (näiteks rasvade) eraldamiseks veest kasutatakse ka floteerimist. Õli ja nafta püüdmiseks on konstrueeritud erilised seadmed. Tihti tuleb tööstuse heitvett puhastada keemiliselt. Nii ei või veekogudesse nende mikrofloorat hävitava toime tõttu lasta happelist ja leelist vett. See tuleb eelnevalt neutraliseerida. Happelise vee neutraliseerimiseks kasutatakse lubjapiima, leeliselise neutraliseeritakse kas tehnilise väävelhappe või heithapetega. Puhastamiseks kasutatakse heitvee koostisest sõltuvalt ka mitmesuguseid teisi kemikaale: tsüaniidide sisaldavat heitvett (näiteks galvaanikasehhiidest) oksüdeeritakse klooriga, fenooli aga katalüsaatorite juuresolekul õhuhapnikuga, metalliioonid sadestatakse leeliste lisamisega hüdroksiididena, lahustunud pliiühendid muudetakse dolomiidi abil vähelahustuvaks pliiakarbonaadiks jne. Tööstuse heitveele on keemiline puhastus kas iseseisvaks operatsiooniks või eelastmeks enne bioloogilist puhastust.

Bioloogiline puhastus põhineb vees esinevate orgaaniliste heitainete lagunemisel aeroobsete (õhu juuresolekul elavate) mikroorganismide elutegevuse tulemusena. Selleks peab vesi sisaldama küllaldaselt hapnikku ja toitesooli (lämmastikku, fosforit, kaaliumi, süsinikku, vitamiine ja mikroelemente). Vajaduse korral lisatakse veele superfosfaati ning ammooniumnitraati. Et vees leiduvad toksilised ained ei ületaks mikroorganismidele talutavat kogust, peab mõnede tööstusharude heitvett eelnevalt lahjendama kas puhastatud veega või elukondliku heitveega. Bioloogilise puhastuse seadmetena kasutatakse biofiltreid, aerofiltreid, aerotanke jne.

Bioloogilistest puhastusseadmetest ja elukondlikust heitveest eraldatud setted töödeldakse ilma hapniku juurdepääsuta (anaeroobsetes tingimustes), kusjuures orgaanilised ained lagunevad anaeroobsete mikroorganismide elutegevuse tagajärjel põhiliselt süsihappegaasiks ja metaaniks. Mädanenud sete leiab väetisena kasutamist põllumajanduses.

Tabel 7. Mõnede ainete piirkontsentratsioonid kasutatavates veekogudes.

Aine	Piirkontsentratsioon, g/m ³	Aine	Piirkontsentratsioon, g/m ³
Ammoniaak	5	Nafta	25-30
Arseen	0,1-0,2	Plii	0,1-0,2
Benseen	5	Tõrvad, õlid	20-50
Elavhõbe	0,005	Vask	0,1-0,2
Fenool	0,001-0,002	Väävelhape	20-30
Fluor	0,5-1,0	Vesiniksulfiid	1-3
Kloor	0,25-0,5		

Bioloogilistes seadmetes toimuvad reaktsioonid matkivad looduslikke pinnases ja veekogudes toimuvaid füüsikalisi-keemilisi ning biokeemilisi protsesse. Seega on võimalik heitvett puhastada ka pinnases. Seda saab mõnikord ühendada põllumajanduslike eesmärkidega – kasutada vett kastmiseks, temas leiduvaid aineid aga väetisena.

3. SEOTUD LÄMMASTIKU TEHNOLOOGIA

3.1. Lämmastikühendite tähtsus ja tootmise meetodid

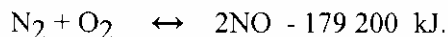
Seotud lämmastiku tööstus on tähtsamaid ja tehniliselt täiuslikumaid keemiatööstusharusid, mis valmistab majandusele ammoniaaki, lämmastikhapet ja selle sooli, karbamiidi jpm. Lämmastikuühendeid kasutatakse peamiselt lämmastikväetisena põllumajanduses, lõhkeainete tootmisel, samuti mitmetes teistes tööstusharudes.

Elementaarse lämmastiku hiiglaslikuks allikaks on maakera atmosfäär – 1 ha maapinna kohal on umbes 80 000 t lämmastikku. Lämmastik on inertne gaas, mis ei võta osa orgaanilise aine sünteesist taimedes ega evi iseseisvalt suurt tähtsust ka tööstuses. Seotud lämmastiku suuri maardlaid looduses peaaegu polegi. Ainukesena neist on praktiline tähtsus naatriumnitraadi lademetel Tšiilis. Lämmastikku sisaldavad ka tahkekütused.

Seotud lämmastiku vähesus looduses ning üha kasvav vajadus selle järele, esmalt lõhkeainete tootmiseks, seejärel põllumajanduses, tekitab omal ajal lämmastikuprobleemi. Eriti aktuaalseks muutus see XIX saj teisel poolel seoses põllumajanduse intensiivse arenguga. Selgus, et seotud lämmastiku naasmine mulda looduslikus ringkäigus ei kata kaugeltki saakidega mullast eemaldatava lämmastiku hulka. Sellega seoses ennustati mulla viljakuse langust lämmastikunälga ja isegi tsivilisatsiooni hukkumist. Sõjaks valmistuvad Euroopa suurriigid ei leppinud olukorraga, mil nende sõjaline potentsiaal sõltus suurel määral ookeani tagant imporditavast tšiili salpeetrist. Need asjaolud stimuleerisid laiaulatuslikke uurimistöid õhulämmastiku sidumiseks.

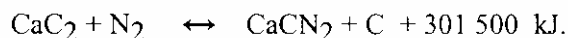
XX saj algul kroonis teadlaste jõupingutusi edu. Töötati välja ja juurutati kolm õhulämmastiku sidumise meetodit: elektrikaaremeetod (Birkeland, Eyde, 1905), tsüaanamiidimeetod (Frank, Caro, 1905) ja ammoniaagi süntees (Haber, Bosch, 1913).

Elektrikaaremeetod kujutab endast äikese ajal toimuva loodusliku protsessi rakendamist tööstuses. Kaarleegis toimuva õhuhapniku ja -lämmastiku osaline ühinemine:



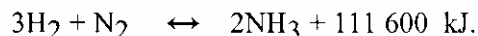
NO tasakaaluline kontsentratsioon gaasisegus kasvab koos temperatuuriga ja ulatub 3 000°C juures 3,8%-ni. Reaktsioon toimub silmapilkselt; NO dissotsiatsiooni vältimiseks tuleb tekkivad nitroosgaasid kiiresti maha jahutada.

Tsüaanamiidimeetodi juures kasutatakse ära kaltsiumkarbiidi omadust siduda temperatuuril 1 000-1 100°C lämmastikku:



Saadav tehniline kaltsiumtsüaanamiid sisaldab 18–20% lämmastikku.

Ammoniaagi süntees vesinikust ja lämmastikust viiakse läbi suhteliselt kõrg rõhu (10 000-100 000 kN/m²) all ja kõrgel temperatuuril (400-600°C) katalüsaatori kaasabil:



See meetod nõuab kõige vähem energiat (3 000–5 000 kWh 1 t seotud lämmastiku kohta) ning on kõige odavam. Andes praegu umbes 90% seotud lämmastikku maailmatoodangust, on ta muutunud praktiliselt ainuvaldavaks. Enamikku teisi mineraalseid lämmastikuühendeid saadakse ammoniaagi sünteesi kaudu.

3.2. Lähtegaasi saamine ammoniaagi sünteesiks

Vastavalt reaktsiooni võrrandile vajatakse ammoniaagi sünteesiks gaasisegu, mis sisaldab iga mahuosa lämmastiku kohta 3 osa vesinikku. Segu peab olema puhastatud katalüsaatori mürkidest (väävelvesinikust, süsinikoksiidist jt) ning inertsetest (mittereageerivatest) gaasidest.

Sellise gaasisegu saamine on põhimõtteliselt võimalik kahel viisil:

1. eraldi saadud lämmastiku ja vesiniku segamisega vastavas vahekorras;
2. valmis gaasisegu (sünteesgaasi) saamisega ühtses tehnoloogilises protsessis.

Viimane nimetatuist on ökonoomsuse tõttu kaasajal valdavaks.

Sünteesgaasi tootmise põhitooraineks on tahkekütus (peamiselt koks ja kivisüsi), koksigaas, maagaas jt süsivesinikgaasid, vedelkütus (nafta, masuut). Vesinikku saadakse veel vee või naatriumkloriidi lahuse elektrolüüsil ja nn raua-aurumeetodil. Enamikel juhtudel kasutatakse toorainena maagaasi (Eestis AS Nitrofert). Metaani konversiooni teostatakse veeauruga või hapnikuga.

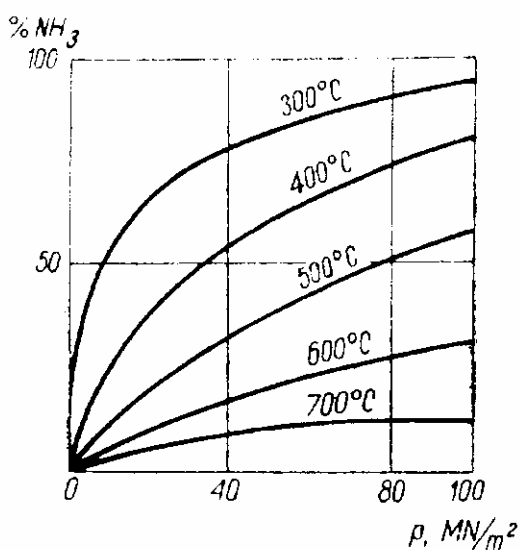
3.3. Ammoniaagi süntees

3.3.1. Sünteesi füüsikalised-keemilised alused

Ammoniaagi süntees toimub järgmise keemilise võrrandi järgi:



Vastavalt Le Chatelier' printsiibile nihkub sünteesireaktsiooni tasakaal paremale temperatuuri alanemisel ja rõhu tõstmisel. Ammoniaagisisalduse olenevust tasakaalusegus temperatuurist ja rõhust, kui lähtutakse lämmastiku ning vesiniku segust stöhhimeetriselises vahekorras, kujutab joonis 14. Haberi, Nernsti, Larsoni ja Dodge'i poolt aastatel 1906–1924 tehtud termodünaamilistel arvutustel nende olenevuste määramiseks oli suur tähtsus ammoniaagi sünteesi väljatöötamisel ja arendamisel. Reaktsioonist mitteosavõtvad inertsed gaasid alandavad lämmastiku ja vesiniku osarõhkusid gaasisegus ning seetõttu vähendavad ammoniaagi saagist.



Joonis 14. Ammoniaagisisaldus tasakaalusegus olenevalt rõhust ja temperatuurist.

Ilma katalüsaatorita ammoniaagi süntees praktiliselt ei toimu.

Mahukate uurimistöödega on tõestatud, et ammoniaagi sünteesi katalüsaatoriks võivad olla raud, plaatina, osmium, mangaan, volfram, uraan, roodium jt metallid, mille aatomitel d-elektronikiht on täitmata. Tööstuse nõudeid rahuldab kõige paremini raud. Aktivaatoritena lisatakse raudkatalüsaatorile Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 . Selline katalüsaator saadakse Fe_3O_4 ja aktivaatorite segu sulatamisel, sulami jahutamisel ja purustamisel (I staadium) ning selle taandamisega puhta vesiniku või sünteesgaasiga (II staadium).

Raudkatalüsaatorit mürgitavad taastamatult vesiniksulfiidid jt väävelühendid, taastavalt hapnik ja selle ühendid (CO , CO_2 , H_2O). Katalüsaatori mürgiks on ka õlipliiisad, mis satuvad gaasi kolbkompressoritest. Raudkatalüsaator on aktiivne temperatuuripiirkonnas $450\text{--}600^\circ\text{C}$. Katalüsaatori tööiga on tavalistes tingimustes umbes kaks aastat.

Ammoniaagi süntees on tüüpiliseks näiteks heterogeensest katalüüsist. Katalüüsi kõige aeglasemaks staadiumiks, mis määrab terve protsessi kiiruse, arvatakse olevat lämmastiku adsorptsioon katalüsaatorile.

Temperatuuri tõus kiirendab ammoniaagi sünteesi vaid teatud piirini (optimaalse temperatuurini), sellest alates ületab vastassuunaline reaktsioon (ammoniaagi lagunemise) kiirus sünteesireaktsiooni kiiruse ja ammoniaagi saagis hakkab langema. Kontaktiaja pikendamine gaasi ja katalüsaatori vahel ehk gaasi mahtkiiruse (mahtkiirus väljendab gaasi hulka, mis läbib ajaühikus katalüsaatori mahuühikut) alandamine tõstab ammoniaagi saagist.

Ammoniaagi sünteesiks kõrge tootlikkusega agregaatides on vajalik:

- kõrge rõhk;
- optimaalne temperatuur;
- aktiivne katalüsaator;
- puhas lähtegaas, milles mahuline suhe $H_2:N_2 = 3:1$;
- mõõdukalt kõrge gaasi mahtkiirus;
- aparatuuri (sünteesikolonn) täiuslik konstruktsioon.

Nende tingimuste rakendamisel sisaldab sünteesikolonnist väljuv gaas tavaliselt 12–25% NH_3 . See nõuab mittereageerinud sünteesgaasi ära kasutamist, enne aga tuleb gaasist eraldada ammoniaak.

Ammoniaak eraldatakse segust kondenseerimisel. Mida madalam on rõhk süsteemis ning mida täielikumalt tahetakse ammoniaaki kondenseerida, seda madalama temperatuurini tuleb gaasisegu jahutada. Kõrgema rõhu all (üle 60 000 kN/m²) töötavates süsteemides piisab enamiku ammoniaagi väljakondenseerimiseks vesijahutusest (temperatuurini 15–20°C), madalamal rõhul on aga vaja täiendavalt kasutada ammoniaagijahutust (temperatuurini 0–10°C või veel madalamale).

3.3.2. Sünteesi tehnoloogiline skeem ja aparatuur.

Ammoniaagi sünteesi tehnoloogilisel skeemil on kaks varianti: 1) lahtise ahelaga või 2) tsüklilise protsessina.

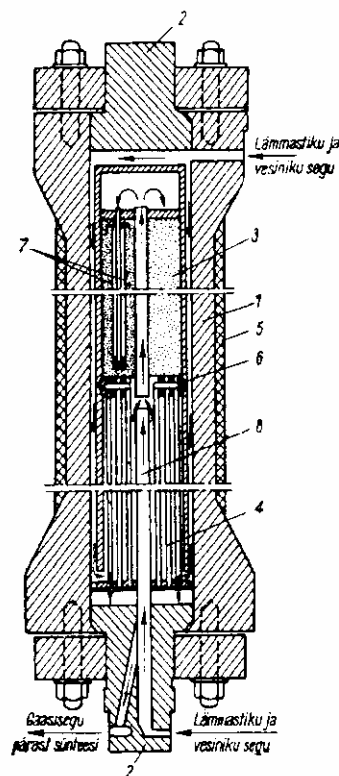
Lahtise ahelaga süsteemid sisaldavad järjest mitu sünteesikolonni. Eelmises kolonnis mittereageerinud gaasisegu juhitakse pärast ammoniaagi väljakondenseerimist järgmisesse, kuni kogu lähtegaas on reageerinud. **Tsüklilistes süsteemides** juhitakse reageerimata gaasisegu tagasi samasse sünteesikolonni. Viimased on tunduvalt lihtsamad ja seetõttu lahtise ahelaga süsteemid täielikult välja tõrjunud.

Sõltuvalt kasutatavast rõhust liigitatakse ammoniaagi sünteesi tööstuslikud süsteemid kolme rühma:

- madalrõhu – (1 000–20 000 kN/m² ehk ligikaudu 100–200 atm);
- keskrõhu – (20 000–35 000 kN/m² ehk 200–350 atm);
- kõrgrõhusüsteemideks – (50 000–100 000 kN/m² ehk 500–1 000 atm).

Valdavaks on praegusajal keskrõhusüsteemid. Kõrgrõhusüsteeme on tunduvalt vähem, madalrõhusüsteeme aga maailmas vaid üksikuid. Kuigi süsteemide tehnoloogilises protsessis ja režiimis ning aparatuuris on erinevusi, langeb nende põhimõtteline tehnoloogiline skeem olulisel määral kokku.

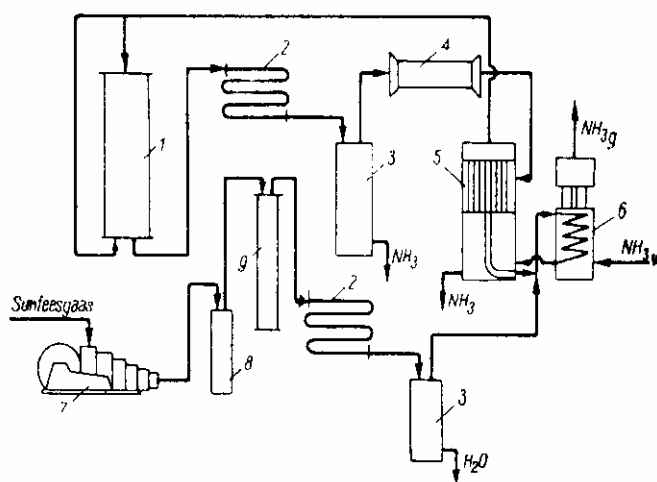
Keskrõhusüsteemi tüüpilist sünteesikolonnit kujutab joonis 15. Kolonni massiivne korpus on tavaliselt valmistatud kroom-vanaadiumterasest: poltide abil on temaga ühendatud ülemine ja alumine kaas. Kaasagsete kolonnide siseläbimõõt on 1,0–1,5 m, kõrgus 12–18 m, seina paksus 100–175 mm, võimsus 200–500 t NH_3 ööpäevas.



Joonis 15. Keskrõhusüsteemi sünteesikolonn. 1 - korpus, 2 - kaaned, 3 - katalüsaatori karp, 4 - soojusvaheti, 5 - soojusisolatsioon, 6 - varbrest, 7 - soojusvahetustorud, 8 - tsentraalne toru.

Kolonne ülemises osas on katalüsaatori karp, alumises osas soojusvaheti. Gaasi liikumine kolonnis on organiseeritud selliselt, et kindlustada optimaalne temperatuur katalüsaatoris (500°C) ja protsessi autotermilisus, samuti vältimaks kolonne korpuse ülekuumunemist. Lähtegaas suundub kolonne korpuse ja katalüsaatori karbi vahelise ringkanali kaudu soojusvaheti torudevahelisse ruumi, sealt tsentraalse toru kaudu katalüsaatorikihti paigutatud topelttorudesse (nn Fieldi torudesse). Gaasi temperatuuri reguleerimiseks on võimalik osa lähtegaasi juhtida otse tsentraalsesse torru ja sealt katalüsaatori karpi, ilma et see läbiks soojusvaheti. Fieldi torusid läbides soojeneb gaasisegu lõplikult üles ja jahutab ühtlasi katalüsaatorit. Seejärel läbib gaas katalüsaatori, soojusvaheti torud ning väljub süntesikolonnist temperatuuril 180–200°C.

Keskrõhusüsteemi tehnoloogilist skeemi kujutab joonis 16.



Joonis 16. Keskrõhusüsteemis töötava ammoniaagi-sünteesi tehnoloogiline skeem. 1 - sünteesi kolonn; 2 - vesijahuti; 3 - separaatorid; 4 - tsirkulatsiooni-pump; 5 - kondensatsioonikolonn; 6 - ammoniaagi auruti; 7 - kompressor; 8 - õli eraldi; 9 - eelkatalüüsi kolonn.

Süntees toimub temperatuuril 500–550°C. Sünteesikolonnist väljuv gaas sisaldab 22–24 % NH₃, pärast jahutamist 20°C-ni ja veeldunud ammoniaagi eraldamist jääb gaasi 3–4% NH₃. Kogu produktsioon väljub süsteemist vedelana.

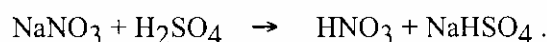
Ammoniaagi sünteesi tehnik on kaasajal täielikult automatiseeritud, tootmise juhtimine on tsentraliseeritud.

Vedel ammoniaak keeb normaalrõhul -33,4°C juures. Seetõttu hoitakse ja veetakse seda paakides (**balloonides, tsisternides**) rõhu all 16 atm, millele vastab ammoniaagi keemistäpp +40°C. Vedela ammoniaagi kõrval väljastavad tehased ka ammoniaakvett, mis sisaldab 20–25% NH₃. Ammoniaakvesi saadakse gaasilise ammoniaagi absorbeerimisel vette taldrikkolonnis. Absorptsioonil eralduva soojuse eemaldamiseks kasutatakse jahutit.

3.4. Lämmastikhape tootmine

Lämmastikhape on tähtsamaid mineraalhappeid, mida toodetakse maailmas kümneid miljoneid tonne aastas. Toodangu mahult on ta hapete hulgas teisel kohal väävelhappe järel. Lämmastikhapet kasutatakse soolade (nitraatide) saamiseks, liitväetiste tootmiseks looduslike fosfaatide lagundamise teel, nitreerimiseks orgaanilises sünteesis, väävelhappe tootmiseks nitroosimeetodil, metallurgias, raketitehnikas jm. Põhilisteks nitraatide tarbijateks on põllumajandus ja pürotehnika. Mitmete orgaaniliste ühendite nitreerimisel saadakse lõhkeaineid, poolprodukte sünteetiliste värvainete tootmiseks jm.

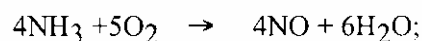
Käesoleva sajandi alguseni saadi lämmastikhapet väävelhappe toimele tšiili salpeetrisse:



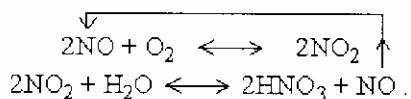
1907. a juurutati tööstusse koksigaasist saadud ammoniaagi katalüütiline oksüdatsioon. Hiljem muutus ammoniaagi oksüdatsioon lämmastikhape tootmise põhimeetodiks.

Lämmastikhape saamine ammoniaagist toimub kahes järgus:

1) ammoniaagi oksüdeerimine lämmastikoksiidiks:



2) NO oksüdeerimine kõrgemateks lämmastikoksiidideks ja nende absorbeerimine veega:



Sel teel saadakse lahjat 50–60%-list lämmastikhapet, mida kasutatakse peamiselt nitraatide tootmiseks.

Sõltuvalt kasutatavast rõhust liigitatakse lahja lämmastikhappe tootmise süsteemid kolme rühma:

1. atmosfäärirõhul töötavad süsteemid;
2. kõrgendatud rõhul (400–800 kN/m²) töötavad süsteemid;
3. kombineeritud süsteemid, milles ammoniaagi katalüütiline oksüdatsioon toimub madalamal, nitrogaaside töötlemine lämmastikhappeks aga kõrgemal rõhul.

Kontsentreeritud lämmastikhapet (96–98% HNO₃), mis on nitreerimissegude põhikomponendiks, saadakse lahja lämmastikhappe kontsentreerimisel või otsesel sünteesil.

Kontsentreeritud lämmastikhapet hoitakse ja veetakse alumiiniumist paakides või tsisternides. Kontsentreeritud väävelhappe lisamine lämmastikhappele vähendab viimase korrodeerivaid omadusi ja võimaldab seda teistsaldada terastsisternides. Lämmastik- ja väävelhappe segu, mis sisaldab kuni 10% H₂SO₄, nimetatakse melanziks.

4. MINERAALSOOLADE JA-VÄETISTE TEHNOLOOGIA

Mineraalsoolad evivad suurt tähtsust tööstuses, põllumajanduses, igapäevases elus. Toodetavate mineraalsoolade sortiment ulatub sadade ühikuteni ning kasvab pidevalt. Toodangu mahult ületavad mineraalsoolad kõiki teisi keemiatööstuse saadusi. Mõnesid neist - mineraalväetisi, naatriumkloriidi, kaltsineeritud soodat (Na₂CO₃) (söögisooda NaHCO₃, kaustiline sooda NaOH), naatriumsulfaati, naatriumfluoriidi, naatriumfosfaate jt toodetakse maailmas miljoneid või kümneid miljoneid tonne aastas.

Suurimaks mineraalsoolade tarbijaks on põllumajandus. Mineraalväetiste kõrval vajab see väga palju taimekaitsevahendeid, kasvu stimulaatoreid, antiseptikuid, desinfitseerimis- ja konserveerimisvahendeid, mineraalsõötasid jm, millest osa on anorgaanilised ühendid. Mineraalsooladest kasutatakse pestitsiididena, defoliantidena, antiseptikutena, zootsiididena jne eeskätt fluoriide ja fluorosilikaate, arsenaate ja arsenitte, baariumi- ja vasesooli ning teisi ühendeid.

Keemiatööstus pole üksnes mineraalsoolade tootjaks, vaid ka nende suurimaks tarbijaks. Naatriumkloriidi kulutatakse suurtes kogustes kloori, soolhappe, sooda ja naatriumhüdroksiidi tootmiseks, naatriumsulfaati - naatriumsulfiidi tootmiseks. Naatriumsulfiidi, -tiosulfaati, -sulfitit ja -vesiniksulfitit, naatriumfluoriidi ja naatriumfosfaate, naatrium- ja kaaliumdikromaate, samuti mitmeid raua-, alumiiniumi-, baariumi- jt elementide sooli, kasutatakse värvainete, katalüsaatorite, pesemisvahendite, kummi, plastmasside, kunstkiudainete, reaktiivide jm ainete tootmisel. Palju vajavad mineraalsooli metallurgia, silikaatsete materjalide (eriti klaasi) tootmine, tekstiili- ja nahatööstus, tselluloosi- ja paberitööstus, toiduainete ja farmatseutiline tööstus jt tööstusharud.

Igapäevases elus kasutatakse mineraalsooli tagasihoidlikes kogustes. Näiteks toidu valmistamiseks kulutatakse keedusoolana vaid 2–3% naatriumkloriidi toodangust.

Mineraalsooli toodetakse kahel põhimeetodil:

1. loodusliku tooraine kaevandamisel ja töötlemisel või
2. sünteetiliselt, lähtudes teistest keemiatööstuse saadustest.

Loodusliku tooraine töötlemise viis sõltub tooraine ja saaduse keemilis-mineraloogilisest koostisest ning lahustuvusest. Kui saadus on loodusliku tooraine üheks komponendiks ning sellest kergesti eraldatav ilma keemiliste reaktsioonideta, siis piirdub töötlemine rikastamise, lahustamise, aurutamise, kristalliseerimise, filtrimise, veetustamise ja faaside lahutamise teiste operatsioonidega. Sel teel toodetakse looduslikest sooladest naatrium- ja kaaliumkloriide ning -sulfaate, magneesiumi, boori ja broomiühendeid, samuti loodulikke soodat. Teistel juhtudel tuleb kasutada keemiliste reaktsioonide kaasabi. Näitena võib tuua looduslike fosfaatide keemilist töötlemist hapetega, mille tulemusena raskesti lahustuvad apatiidirühma mineraalid viiakse üle vees lahustuvateks fosfaatideks.

Soolade **sünteesiline saamine** põhineb tavaliselt neutralisatsioonireaktsioonidel. Nii saadakse hapetest ja leelistest tähtsamaid lämmastikväetisi – ammooniumnitraati ja -sulfaati.

Looduslike soolade töötlemisel lähtutakse maa-alustest soolalademetest, samuti järvede, merede või maa-aluste allikate veest. Tahkeid looduslikke sooli kaevandatakse maapõuest kas mehaaniliselt või nende maa-aluse leostamise ja lahuse pumpamisega maapinnale. Viimane meetod on ratsionaalsem siis, kui soola kasutatakse järgnevalt lahuseks, näiteks naatriumkloriidi elektrolüüsiks või kaltsineeritud sooda tootmiseks. Soolad eraldatakse järve- või mereveest basseinides loomuliku aurumisega suvel või väljakülmutamisega talvel.

4.1. Mineraalväetiste tähtsus, liigitus ja tootmine

Mineraalväetisteks nimetatakse sooli, mis sisaldavad taimede elutegevuseks vajalikke toiteelemente ning mida kasutatakse põllumajanduses kõrgete ja püsivate saakide saamiseks. Taimede koostisse kuulub umbes 60 keemilist elementi, millest tähtsamad on süsinik, hapnik, vesinik, lämmastik, kaalium, fosfor, kaltsium, magneesium, väävel ja raud. Neid elemente saavad taimed lehtede kaudu õhust (süsinik, hapnik) või juurte abil mullast (vesi, mineraalained). Mõnda neist on tavaliselt mullas küllaldaselt (näiteks rauda), teisi (eriti lämmastikku, fosforit ja kaaliumi, millel on eriline tähtsus taimede elutegevuses) jääb aga sageli vajaka. Pealegi eemaldatakse saakidega mullast neid elemente rohkem kui neid naaseb sinna loomulikult teel (näiteks lämmastiku looduslikus ringkäigus).

Osa toiteelemente pesevad mullast välja pinnaveed, osa on mullas taimedel mitteomastaval kujul. Kui toiteelementide kadu jääb kompenseerimata, hakkavad saagid mulla kurnatusest tingitult langema. Mineraalväetiste kasutamisega on võimalik mulla viljakust säilitada ja tõsta.

Mineraalväetiste tähtsus taimede elutegevusele tehti kindlaks rohkem kui sada aastat tagasi. Esialgu toodeti mineraalväetisi primitiivselt ja kasutati neid suhteliselt vähe. Olukord muutus põllumajandusliku tootmise intensiivistumisega. Mineraalväetiste kvaliteeti hinnatakse omastavas vormis oleva toiteelementide sisalduse järgi arvestatult elementaarsele lämmastikule, fosfor- ja kaaliumoksiididele (N , P_2O_5 , K_2O). Mineraalväetisi liigitatakse lihtväetisteks ja kompleksväetisteks.

Lihtväetised sisaldavad vaid üht toiteelementi ja jaotuvad omakorda lämmastik-, fosfor- ja kaaliumväetisteks. **Kompleksväetised** sisaldavad üheaegselt mitut toiteelementi (kahekordsed ja kolmekordsed ehk täisväetised). Valmistamise meetodilt liigitatakse kompleksväetisi sega- ja lihtväetisteks. **Segaväetised** saadakse lihtväetiste mehaanilisel segamisel, **lihtväetised** aga otse keemilis-tehnoloogilises protsessis. Agregaatoleku järgi jaotatakse väetised tahketeks ja vedelateks, toiteelementide sisalduselt lahjadeks (toiteelemente alla 20–25%) ja kontsentreerituteks, järelmõjult mullale happelisteks, aluselisteks ja neutraalseteks väetisteks.

Eirirühma moodustavad mineraalväetiste hulgas **mikroväetised**. Need sisaldavad taimedele vajalikke mikroelemente – boori, mangaani, vaske, tsinki, molübdeeni, koobaltit ja joodi. Mikroväetisi viiakse mulda väikestes kogustes.

4.2. Lämmastikväetiste tehnoloogia

Lämmastikväetised liigitatakse ammoniakaalseteks (lämmastik ammooniumioonis), nitraatseteks (nitraatioonis) ja amiidseteks (amiidrühmas). Erandina sisaldab ammooniumnitraat lämmastikku nii ammonikaalsel kui ka nitraatsel kujul. Kõik lämmastikväetised lahustuvad hästi vees. Uueks liigiks on nn aeglaselt toimiv väetis, mis saadakse tavaliselt karbamiidi kondensatsioonil formaldehüüdiga. Ülevaate tähtsamatest lämmastikväetistest, nende lämmastiksisaldusest ja osatähtsusest annab tabel 8.

Tabel 8. Tähtsamad lämmastikväetised.

Nimetus	Lämmastiksisaldus, protsents
Ammooniumnitraat	33-35
Ammooniumsulfaat	20,5-21,0
Vedelad lämmastikväetised	20-82
Karbamiid	42-46
Kompleksväetised	10-30
Naatiumnitraat	16
Kaltsiumnitraat	13-16
Kaltsiumtsüaanamiid	18-21

Lämmastikväetiste tootmist tänapäeval iseloomustab suhteliselt kontsentreeritumate tahkete väetiste (eriti karbamiid), samuti vedelväetiste toodangu kasv.

Lämmastikväetisi toodetakse peaaegu eranditult sünteetiliselt. Õhulämmastiku kolossaalsed varud on nende ammendamatuks toorainebaasiks.

Ammooniumnitraat (ammooniumsalpeeter) on levinumaid universaalse toimega lämmastikväetisi, mida kasutatakse laialdaselt ka lõhkeainete – ammoniitide (NH_4NO_3 ja orgaaniliste nitroühendite segu) ja ammonaalide (ammoniitide ja pulbrilise alumiiniumi segu) tootmiseks. Tule- ja plahvatusohtlikkusega tuleb arvestada ammooniumnitraadi tootmisel, veol ja kasutamisel. Puuduseks on ka halvad füüsikalised omadused (hügrooskoopsus, kleepuvus) ja happeline järelmõju. Temperatuuri ja õhuniiskuse muutumisel võib ammooniumnitraat ümber kristalliseeruda ühest kristallvormist teise ja seega paisuda või kahaneda mahus. Ammooniumnitraadi omaduste parandamiseks kasutatakse mitmesuguseid võtteid: granuleerimist, graanulite puuderdamist mittehügrokoopsete lisanditega (fosforiidi- või lubjakivijahuga, kaoliiniga, kipsiga), produkti jahutamist tootmis tsükli lõpus alla 32°C (temperatuuripiirkonnas $+32,3$ kuni $-16,9^\circ\text{C}$ on püsiv NH_4NO_3 rombiline kristallvorm) jne. Sulatamisel või segamisel lubjakivi või kriidiga saadakse naturaalne lämmastikväetis, nn lubiammooniumsalpeeter.

Nimetatud võtete rakendamisel tööstuses ning hoidmise, veo ja kasutamise reeglitest kinnipidamisel võib ammooniumsalpeetrit lugeda heade omadustega ohutuks lämmastikväetiseks.

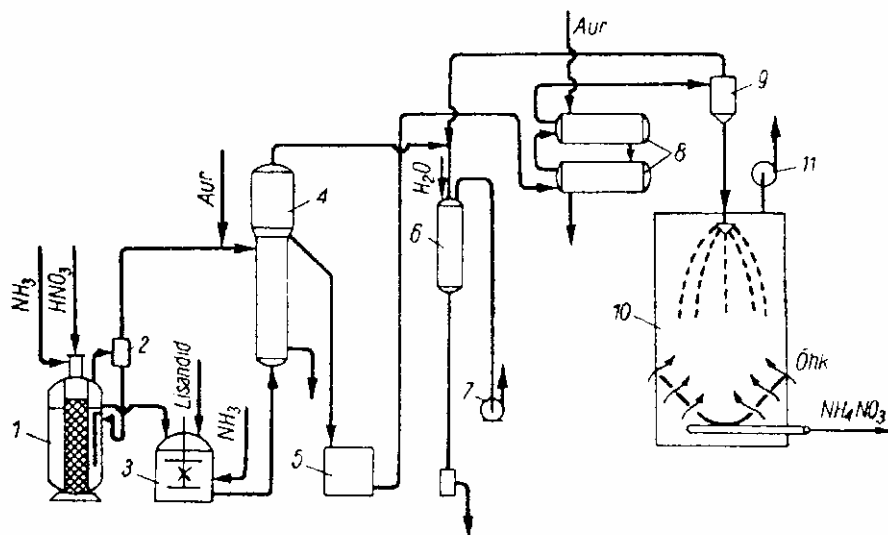
Ammooniumnitraati saadakse lahja lämmastikhape neutraliseerimisel gaasilise ammoniaagiga:



Tootmisprotsess koosneb järgmistest põhioperatsioonidest:

- neutraliseerimine;
- lahuse aurutamine;
- ammooniumnitraadi kristalliseerimine ja granuleerimine.

Aurukulu vähendamiseks püütakse lahust kokku aurutada juba neutralisaatoris reaktsioonisoojuse arvel. Levinud meetodit granuleeritud ammooniumsalpeetri tootmiseks kujutab joonis 17.



Joonis 17. Ammooniumnitraadi tootmise tehnoloogiline skeem. 1 - katalüsaator, 2 - piisapiiüdel, 3 - järelneutralisaator, 4 - kelmeauruti, 5 - lahuse paak, 6 - baromeetriline kondensaator, 7 - vaakumpump, 8 - toruaauruti, 9 - separaator, 10 - torngranulaator, 11 - ventilaator.

Ammoniaak ja lämmastikhape juhatakse neutralisaatori 1 sisemisse silindrisse, milles temperatuur reaktsioonil eralduva soojuse tulemusena püsib 110–135°C piires. Tekkinud kuum lahus suundub aparadi perifeersesse ossa – aurutuskambris, mis on intensiivses soojusvahetuses sisemise neutralisatsioonikambriga. Lahus kontsentreerub 64–84%-ni sõltuvalt kasutatava lämmastikhappe kontsentratsioonist (47–58%) ja suundub järelneutralisaatorisse 3. Viimasesse antakse ka produkti kleepuvust vähendavad lisandid. Lahuse edasine aurutamine kuni kontsentratsioonini 98–98,5% NH_4NO_3 toimub ühes kuni kolmes astmes vertikaalsetes kelme- 4 ja horisontaalsetes toruaaurutites 8. Et alandada temperatuuri ja seega vältida NH_4NO_3 lagunemist ning vähendada soojusekulu, toimub aurutamine vaakumis (500–650 mmHg).

Värske auru kõrval kasutatakse soojusagendina ära ka neutralisaatorist väljuv aur. Aurutamisel saadav sulatis eraldatakse auru ja gaasi segust separaatoris 9 ning pihustatakse torngranulaatorisse 10. Sulatise piisad tarduvad vastassuunas liikuva jaheda õhu vooluses. Torngranulaatorite silindrilise osa kõrgus on tavaliselt 25 m, läbimõõt 16 m. Sellise torni tootlikkus on kuni 600 t NH_4NO_3 ööpäevas. Vajaduse korral granuleeritud saadus kuivatatakse ja jahutatakse ning pakitakse seejärel hermeetilistesse kottidesse.

Tehniliseks otstarbeks kasutatakse kristalset (soomuselist) ammooniumnitraati, mida saadakse sulami kristalliseerimisel seestpoolt jahutatavate pöörlevate trumlite pinnal.

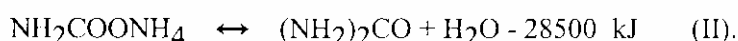
1 t ammooniumnitraadi tootmiseks kulub 0,21 t ammoniaaki ja 0,78–0,79 t lämmastikhapet (100%). Produkt sisaldab vähemalt 97% NH_4NO_3 (34% N) ja mitte üle 1,5% niiskust.

Karbamiid on heade omadustega kontsentreeritud lämmastikväetis, mida kasutatakse ka karjakasvatustes valkusid asendava söödana. Karbamiid on tööstuslikuks tooraineks mitmesuguste polümeeride (plastmasside, lakkide, liimide) ja ravimipreparaatide valmistamisel.

Karbamiidi tootmisel lähtutakse vedelast ammoniaagist ja süsinikdioksiidist. Viimase allikana võib kasutada sünteetigaasi puhastamisel eraldatavat süsinikdioksiidi. Süntees toimub kahes astmes. Kõigepealt tekib ammooniumamiinometanaat (ammooniumkarbamiinaat):



mis teises astmes dehüdratiseerub:



Sobivate tingimuste valikul (eriti kõrgemal rõhul) kulgeb reaktsioon I suure kiirusega täielikult paremale. Reaktsioon II kulgeb karbamiidi tekkimise suunas vaid vedelas faasis ja kõrgemal temperatuuril. Tekkiv vesi pidurdab aga peagi reaktsiooni ega võimalda lähteainete täielikku üleminekut karbamiidiks. Ammoniaagi liig süsinikdioksiidi suhtes vähendab teatud määral vee negatiivset mõju. Siiski ei tõuse tööstuslikes tingimustes (temperatuur 185–200°C, rõhk 20 000 kN/m², enam kui 100%-ne NH_3 liig), karbamiidi saagis üle 60–70%

(CO₂ suhtes). Karbamiid eraldatakse mittereageerinud ammooniumkarbaminaadist ja ammoniaagi liast destillatsiooniga madalamal rõhul. Seejuures laguneb ammooniumkarbamiinat tagasi ammoniaagiks ja süsinikdioksiidiks.

Karbamiidi tootmine koosneb järgmistest põhistaadiumidest:

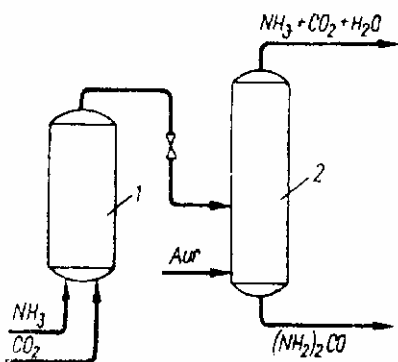
- süsinikdioksiidi puhastamine ja komprimeerimine;
- karbamiidi süntees;
- sünteesil saadava sulatise destilleerimine;
- lahuse aurutamine;
- karbamiidi kristalliseerimine ja granuleerimine.

Sõltuvalt lähteainete kasutamisest liigitatakse tööstuslikud skeemid kolme rühma:

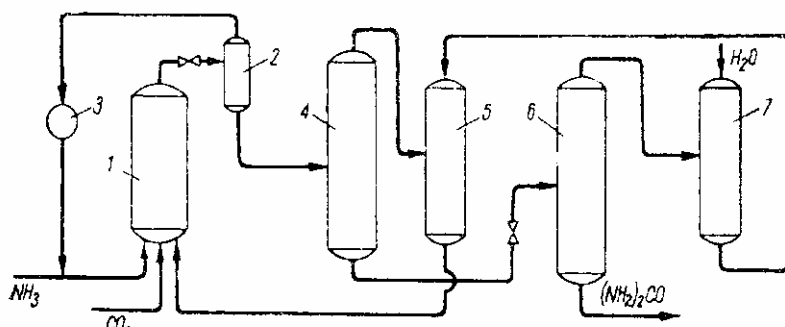
1. avatud skeemid sulami üheastmelise destillatsiooniga;
2. poolavatud (osalise retsirkulatsiooniga) skeemid sulami kaheastmelise destillatsiooniga;
3. suletud (täieliku retsirkulatsiooniga) skeemid.

Avatud skeemide juures juhitakse destillatsioonil vabanevad gaasid süsteemist välja ja kasutatakse tavaliselt ära ammooniumnitraadi tootmiseks, poolavatud skeemides retsirkuleeritakse ammoniaak osaliselt samasse süsteemi, suletud skeemides retsirkuleeritakse nii NH₃ kui ka CO₂ täielikult. Avatud skeemides vabaneb 1 t karbamiidi kohta 1,1–1,4 t ammoniaaki, millest võib toota 5,2–6,6 t ammooniumnitraati, poolavatud skeemides vastavalt 0,6–0,7 t NH₃ ja 2,9–3,3 t NH₄NO₃. Kui veel paarkümmend aastat tagasi toodeti enamik karbamiidi avatud süsteemides, siis nüüd on muutunud valdavaks **suletud süsteemid**. See üleminek võimaldas mitu korda suurendada tootmisvõimsusi, alandada omahinda ja luua sellega alus karbamiidi massiliseks tootmiseks. Suletud süsteemi kõige levinumaks variandiks on nn vedelik-retsükel, mille juures ammoniaak retsirkuleeritakse sünteesikolonnist osaliselt vedela ammoniaagina, osaliselt ammooniumkarbonaatide vesilahusena.

Avatud ja suletud süsteemide põhimõttelisi tehnoloogilisi skeeme (ilma karbamiidilahuse töötlemiseta) kujutavad joonised 18 ja 19. Avatud süsteemi põhiaparatuur koosneb vaid sünteesikolonnist 1 ja destillatsioonikolonnist 2. Üleminekul esimesest teise sulatis drosseldatakse sünteesirõhult atmosfäärirõhuni.



Joonis 18. Karbamiidi sünteesi skeem avatud süsteemis. 1 – sünteesikolonn, 2 – destillatsioonikolonn.



Joonis 19. Karbamiidi sünteesi skeem suletud süsteemis. 1 – sünteesikolonn, 2 – separaator, 3 – kondensaator, 4 – I destillatsioonikolonn, 5 – I absorber, 6 – II destillatsioonikolonn, 7 – II absorber.

Suletud süsteemides (vedelik-retsükelmeetodil) drosseldatakse sünteesikolonnist 1 väljuv sulatis esmalt rõhuni 2 100–2 300 kN/m² ja juhitakse separaatorisse 2, milles eraldub enamik liigsest ammoniaagist. Viimane veeldatakse kondensaatoris 3 ja juhitakse koos värske ammoniaagiga tagasi sünteesikolonnist. Sulatis separaatorist 2 suundub esimesse destillatsioonikolonnist 4, sealt pärast drosseldamist rõhuni 200 kN/m² teise destillatsioonikolonnist 6. Teises destillatsioonikolonnist viiakse ammooniumkarbaminaadi lagunemine lõpuni ja saadakse umbes 65%-ne karbamiidilahus. Destilleerimisel vabanevad gaasid juhitakse vastavalt esimesse ja teise absorberisse 5 ja 7, milles need neelatakse vette ja retsirkuleeritakse seejärel ammooniumsoolade lahuseks sünteesikolonnist.

Karbamiidilahus aurutatakse vaakumaurutis kokku 92–99%-ni ja suunatakse kristalliseerimisele tigukristallisaatorisse (tehnilise karbamiidi saamisel) või granuleerimisele torngranulaatorisse (põllumajandusele määratud produkti tootmisel).

1 t karbamiidi tootmiseks suletud skeemi järgi kulub 0,58 t ammoniaaki ja 0,75 t süsinikdioksiidi. Produkt sisaldab vähemalt 46% lämmastikku (kuivainele arvestatult), mitte üle 1% biureeti ja 1% niiskust. Biureet $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$, mis on taimedele kahjulik, võib tekkida karbamiidi vesilahuste kestval soojendamisel.

Vedelatest lämmastikväetistest on tähtsamad vedel ammoniaak (82,4% N), ammoniaakvesi (16,5–20,6% N) ja ammoniakaadid (30–41% N). Ammoniakaadid on ammooniumnitraadi, karbamiidi või teiste lämmastikuühendite lahused vedelas ammoniaagis.

4.3. Fosforväetiste tehnoloogia

Fosforväetisi saadakse looduslike fosfaatide töötlemisel. Tootmismeetodite järgi liigitatakse fosforväetised kolme rühma:

1. mehaanilise töötlemise (jahvatamise) saadused (fosforiidijahu);
2. happelise lagundamise saadused (superfosfaadid, pretsipitaat);
3. termilise töötlemise saadused (termilised fosfaadid). Keemiliselt koostiselt on need enamikus mitmesugused kaltsiumfosfaadid. Fosforväetised erinevad üksteisest lahustuvuselt ja omastatavuselt.

Kaltsiumfosfaate kasutatakse ka mineraalsöödana loomakasvatustes. Söödafosfaadid peavad lahustuma 0,4%-lises soolhappes ega tohi sisaldada kahjulikke lisandeid (fluori, arseeni ja raskemetallide ühendeid). Ülevaate tähtsamatest fosforväetistest, nende fosforisisaldusest ja osatähtsusest annab tabel 9.

Tabel 9. Tähtsamad fosforväetised.

Nimetus	P_2O_5 sisaldus, protsentides
Lihtsuperfosfaat	14-20
Topeltsuperfosfaat	42-54
Fosforiidijahu*	19-33
Metallurgilised räbud	14-20
Kompleksväetised	10-50

Kõige kiiremini kasvab praegu kontsentreeritud fosforväetiste toodang. Lahjemate fosforväetiste, sealhulgas lihtsuperfosfaadi osatähtsus väheneb.

Fosforväetiste tootmine on tihedalt seotud tooraineprobleemiga.

Looduslike fosfaatide varud on suhteliselt piiratud ning koondunud põhiliselt Põhja-Aafrika maadesse (Tuneesia, Alžeeria ja Maroko), Ameerika Ühendriikidesse ja Venemaale.

Tööstuslik tähtsus on kahel fosfaattoorainel: apatiitidel ja fosforiididel. Nende põhikomponendiks on apatiitühma mineraalid, mis vastavad üldvalemile $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, milles X tähistab fluori, kloori või hüdroksiidühma. Isomorfsete asenduste tulemusena võivad apatiitühma mineraalid sisaldavad ka süsinikku, strontsiumi, baariumi, lantaniide jt elemente.

Apatiitide põhikomponendiks on mineraal fluorapatiit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ehk $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Need on magmatogeenset päritolu ja jämekristalse struktuuriga. Maailma suurim apatiitide leiukoht paikneb Hibiini mägedes Koola poolsaarel. Lisandina sisaldab sealne apatiidimaak nefeliini $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4 \cdot n\text{SiO}_2$, vähemal määral ka teisi mineraale. Apatiidimaagi rikastamisel flotatsioonimeetodil saadakse apatiidikontsentraat

(>39,4% P_2O_5) ja nefeliinikontsentraat (29–40% Al_2O_3). Esimene nendest on Venemaal fosforväärtiste tootmise põhitooraineks, teine tooraineks alumiiniumtööstusele. Teistes maades suuri kasutatavaid apatiidimaardlaid ei ole.

Fosforiididele on iseloomulikud sügavamad asendused fluorapatiidi kristallvõres ning suur lisanditesisaldus (kvarts, kaltsiit, dolomiit, glaukoniit, limoniit jt). Fosforiidid on merelise päritoluga peenkristsed (vahel amorfse) struktuuriga sette kivimid.

Tööstusliku tähtsusega fosfaadimaardlad koosnevad enamuses fosforiididest. Fosforiidide leiukohad Soome lahe lõunakaldal asuvad Maardu piirkonnas ja Peterburgi kubermangus.

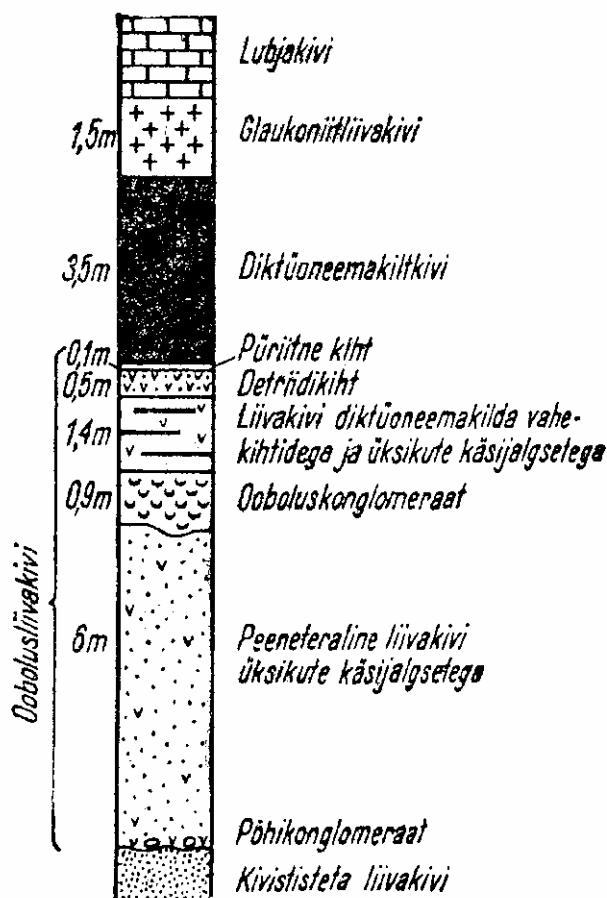
Eri leiukohtade fosforiidid erinevad tunduvalt keemiliselt koostiselt, füüsikalistelt omadustelt, lahustuvuselt ja reaktsioonivõimelt.

Fosforiidide rikastamisel saadavad kontsentraadid on suhteliselt vaesemad kui apatiidikontsentraat (sisaldavad 20–34% P_2O_5). Keemiatööstuse toorainena on fosforiidikontsentraat seda kvaliteetsem, mida kõrgem on P_2O_5 -sisaldus ja mida vähem on keemilist töötlemist segavaid lisandeid (eeskätt raud-, alumiinium- ja magneesiumühendeid). Fosforiidijahuna on fosforiit seda efektiivsem, mida kõrgem on ta lahustuvus (näiteks 2%-lises sidrunhappe lahuses) ja disperssem tema struktuur. Fosforiidi rikastamisel kasutatakse flotatsiooni kõrval ka mitmesuguseid teisi meetodeid – sõelumist, gravitatsioonimeetodeid, elektrostaatiliselt rikastamist, kuumutamist kuni 1 000°C-ni (karbonaatide lagundamiseks) jt. Fosforiidikontsentraat jahvatatakse peensusastmeni, mille dikteerivad kasutamine põllumajanduses või järgnev keemiline töötlemine. Põllumajanduse kasutatav fosforiidijahu peab 80–90%-liselt läbima sõela avaga 0,18 mm.

Eesti fosforiidid on tekkinud ordoviitsiumiaegse mere rannäärtes piirkonnas käsijalgsete (*Obolus*, *Schmidtia* jt) karpide kuhjumise ja liivaga segunemise tulemusena, oobolusliivakivi (vt joonis 20) levib piki Eesti põhjarannikut, moodustades kohati paksemaid läätsetaolisi tööstuslikku tähtsust omavaid maardlaid. (Maardu-Ülgaste, Toolse, Aseri-Saka, Narva jt). Fosforiidikihi paksus on neis 0,5–2 m, sügavus 5–20 m.

P_2O_5 -sisaldus puhastes karbiketest on 34–36%, maagis 7–12%. Maardu Keemiakombinaadis kasutati fosforiidimaagi rikastamiseks kahte meetodit: sõelumist ja flotatsiooni. Esimene põhineb fosforiidi- ja liivaosakeste mõõtmete erinevusel: kuivatatud fosforiidimaagi sõelumisel 0,4–0,5 mm avadega sõelal liivaterad läbivad selle, fosforiidiosakesed aga mitte. Flotatsioon on küll keerukam, kuid võimaldab fosforiidi täielikuma eraldamise aherainest ning rikkama kontsentraadi saamise. Flotatsioonil saadav kontsentraat sisaldab kuni 30% P_2O_5 (sõelumisel 20–22%). Fosfaadi eraldus kontsentraati on flotatsioonil kuni 90%, sõelumisel vaid 60%. Eesti fosforiidijahu on enamikus muldades suhteliselt madala efektiivsusega. Omaduste parandamiseks segatakse seda superfosfaadiga. Fosforiidi flotatsioonikontsentraati võib edukalt kasutada efektiivsemate fosforväärtiste, samuti sööda fosfaatide tootmiseks.

Fosforväärtiste tehnoloogia põhiülesandeks on lahustumatute või raskelt lahustuvate looduslike fosfaatide üleviimine taimede poolt omastatavatesse ühenditesse. Viimastest on tähtsaimad vees lahustuv kaltsiumtetravesinikdifosfaat $CaH_4(PO_4)_2$ (superfosfaatide põhikomponent) ja tsitraatlahustuv kaltsiumvesinikfosfaat $CaHPO_4$ (pretsipitaadi põhikomponent). Neid saadakse otseselt või kaudselt looduslike fosfaatide lagundamisel väävel-, fosfor- või lämmastikhappega.



Joonis 20. Oobolusliivakivi ja sellel lasuvate kihtide läbilõige.

5. ORGAANILISTE AINETE TEHNOLOOGIA

5.1. Tahkekütuse omadused

Inimkonna areng oleks mõeldamatu ilma soojusenergiata. Kuni käesoleva ajani on soojusenergia peamiseks allikaks olnud **orgaanilise päritoluga põlevained**. Viimaste all mõeldakse looduslikke aineid, mis põlemisel eraldavad intensiivselt soojust.

Kuna orgaaniliste põlevainete varud Maal on väga suured ning tootmiseks suhteliselt hõlpsasti kättesaadavad, kasutatakse neid laialdaselt. Märkatav osa orgaanilistest põlevainetest kulutatakse veel praegugi soojusenergia saamiseks. Seetõttu nimetatakse orgaanilise päritoluga põlevaineid tavaliselt **kütusteks**.

Orgaaniliste põlevainete peamiseks koostisosaks on süsinik. Orgaanilise süsiniku varusid, mida inimkond võib kasutada toidu, kütuse ja orgaanilise toorainena, hinnatakse käesoleval ajal umbes 16 triljonile tonnile. Rõhuv osa sellest (üle 98%) sisaldub **tahkekütustes**. Viimaste hulka kuuluvad kivi- ja pruunsüsi, põlevkivi, turvas, puit jne. Tahkekütustest moodustab omakorda lõviosa kivisüsi. Ülejäänud orgaanilise päritoluga tooraineliigid, vaatmata nende intensiivsele tarbimisele, annavad üldistesse varudesse vaid üpris väikese osa:

- nafta ja looduslik gaas 1,6%
- puit 0,07%
- toiduained (aastatoodang) 0,005% .

Tegelikult tarbitakse aga erinevaid kütuseliike väga ebaühtlaselt. Tarbimises eelistatakse naftat ja loodulikku gaasi kui kõige ökonoomsemaid ja kasutamiseks mugavamaid kütuseid.

Umbes 75% toodetavast tahkekütusest põletatakse töötlemata soojusenergia saamiseks. Ülejäänud 25% töödeldakse mitmesugustel keemilistel või termilis-keemilistel meetoditel väärtuslikumateks produktideks. Teadusharu selle töötlemise meetoditest nimetatakse **kütuste keemiliseks tehnoloogiaks**, vastavat tööstusharu aga kütuste keemilise töötlemise tööstuseks.

Tahkekütuste töötlemise saadusena toodetakse paljusid asendamatuid tooteid, mida praktiliselt pole võimalik saada muudest toorainetest (näiteks kõrgahju- ja valukoks, tselluloos jne) või mille tootmine muudest toorainetest on kallim ning tehniliselt keerukam (paljude sünteetiliste polümeeride, värvide, lõhkeainete, pesemisvahendite jne lähteained).

Tahkekütused on peamiselt taimse päritoluga. Nende lademed moodustuvad eri geoloogilistel ajastutel ja erinevates tingimustes. Enamasti kõrge temperatuuri ja rõhu mõjul esialgne taimne materjal muundub: lähtematerjalis sisalduv hapnik eraldub vee ja süsihappegaasina. Seega **muundumisastme** (metamorfismiastme) suurenemisega kasvab kütuses üldreeglina süsiniku, kuid väheneb vesiniku ja hapniku osatähtsus. Sõltuvalt geoloogilistest tingimustest võib kütuse muundumise erinevates staadiumides eralduva vee ja CO₂ vahetõttu olla erisugune. Selle tulemusena võivad samast lähtematerjalist tekkida mitmesugused tahkekütuse liigid, milles taimse materjali muundumine on kulgenud erinevalt.

Maismaataimedest tekkinud **huumuskütuste** tüüpilist tekkimisskeemi võib lihtsustatult ette kujutada järgmise ahelana: puit — turvas — pruunsüsi — kivisüsi — antratsiit.

Puidus on täielikult säilinud elava taime struktuur. Turbal on taimsed koed juba märgatavalt muutunud. Pruun- ja kivisöel on esialgne materjal peaaegu täielikult muundunud vee ja süsihappegaasi eraldumise tagajärjel; orgaaniline mass on rikastunud süsiniku poolest. Antratsiidil pole taime esialgset struktuuri praktiliselt enam üldse säilinud, selle orgaaniline osa koosneb peaaegu täielikult süsinikust.

Geneetilise seisukohast moodustavad tahkekütuste eriklassi nn **sapropeelkütused**, millest tuntumad on sapropeliidid ja põlevkivid. Viimased pole vastandina huumuskütustele tekkinud mitte maismaataimedest, vaid peamiselt veekogudes elunenud madalamate organismide jäänustest; kihi formeerumisel on aga temperatuuri ja rõhu mõju olnud suhteliselt väike. Seetõttu sisaldavad sapropeelkütused tavaliselt märgatavas koguses hapnikku ja vesinikku.

Üldreeglina sisaldabki kütuse **orgaaniline osa** peale süsiniku (C) veel vesiniku (H), hapnikku (O) ja lämmastikku (N), väiksemas koguses ka väävlit, fosforit jt elemente. Väävel võib orgaanilise bäävli (S_o) kõrval kütuses esineda ka püriidi (S_p) ja sulfaatidena (S_s). Püriitne väävel kütuse põletamisel oksüdeerub. Koos orgaanilise ainega moodustab ta kütuse **põlevaine**.

Kütuse tekkimisel jäävad esialgses taimses massis olnud mineraalained kütuse koostisesse. Peale selle sisaldab kaevandatav kütus alati veel kihi formeerumisel sinna sattunud terrigeenset mineraalainet ja kaevandamisel eraldamata jäänud kivimeid. Kõik need kokku moodustavad kütuse **mineraalosa**, mis põletamisel annab tuha.

Kaevandatavas kütuses on alati ka **niiskust**. Niiskus ja mineraalosa moodustavad kütuse (**tarbimiskütuse**), mille koostist võib väljendada järgmiselt:

- tarbimiskütus = kuivaine + niiskus;
- kuivaine = põlevaine + mineraalaine.

Tabelis 10 on esitatud kütuse koostisosade skeem.

Tabel 10. Tahkekütuse koostisosade skeem.

Indeksid	C, H, O, N, S_o	S_o	Koostis A	W
o	orgaaniline aine			
p	põlevaine			
k	kuivaine			
t	tarbimisaine			

Tahkekütuste tugeval kuumutamisel eralduvad nendest termilise lagunemise tagajärjel gaaside ja aurudena **lendained**. Lendumata tahke jääb kujutab endast kuiva söestunud ainet – **koksi**. Sellist kütuse lagundamise protsessi kasutatakse laialdaselt tööstuses kütuste väärastamise eesmärgil. Kindlatel tingimustel määratud kaalukadu kuumutamisel (%-des) nimetatakse **lendainete saagiseks** (lendainete hulka ei arvestata kuumutamisel aurustuvat niiskust) ja tähistatakse tähisega V.

Seega: tarbimiskütus = tahke jääk + lendained + niiskus.

Lendainete hulk on samuti üks tahkekütuste tehniliste, osaliselt ka keemiliste omaduste näitaja. Selle järgi hinnatakse, kui palju võib antud kütusest saada **uffetõrva** ja millised on eeldused mehaaniliselt tugeva koksi saamiseks. Üldreeglina lendainete saagis väheneb kütuse muundumisastme suurenemisel.

On selge, et kütus on seda väärtuslikum, mida vähem ta sisaldab niiskust ja mineraalaineid. Kütuse kasutamisel soojusenergia saamiseks on kõige tähtsam **eripõlemissoojus (kütteväärtus)**, s.o soojushulk, mis eraldub ühe kaaluühiku kütuse täielikul põlemisel.

Kütteväärtus sõltub ka põlevaine elementaarkoostisest. 1 kg kütuses sisalduva süsiniku põlemisel eraldub 34 070 kJ soojust, vesiniku puhul 143 110 kJ, väävli puhul 9 210 kJ. Hapnik ja lämmastik (samuti ka sulfaatne väävel) ei põle, vähendades sellega põlevkomponentide hulka kütuses ja alandades viimase eripõlemissoojust. Peale selle seob kütuses sisalduv hapnik osa süsinikust ja vesinikust (moolvahekorras 2:1 ja 1:2), millest tingituna väheneb põlemisel eralduv soojushulk.

Ehkki orgaanilise ja püriitse väävli ühendid eraldavad põlemisel soojust, on väävel kütustes ebasoovitav komponent. Põlemisel moodustab ta korrosiivse ja mürgise SO_2 , töötlemisel aga halvendab saadavate produktide kvaliteeti. Kütuse põlemisel tööstuslikes kolletes ja ahjudes eraldatakse nii kütuse niiskusena sisalduv kui ka vesiniku põlemisel tekkiv vesi koos heitegaasidega auru kujul. Veeaur viib endaga kaasa teatava hulga soojust (2510 kJ 1 kg kohta). Seetõttu eristatakse kahesugust eripõlemissoojust: $Q_{\bar{u}}$ – **ülemine eripõlemissoojus** ja Q_a – **alumine eripõlemissoojus**, mis erinevad teineteisest vee kondensatsioonisoojuse võrra:

$$Q_{\bar{u}} = Q_a + 2510 (W + 9H) \text{ kJ/kg.}$$

Erinevate kütuste võrdlemisel ja kütusevarude arvestamisel on kasutusele võetud **tingkütuse** mõiste. Tingkütuseks loetakse kütust eripõlemissoojusega 29308 kJ/kg (7000 kcal/kg).

Mõnede levinumate tahkekütuste tehnilised omadused ja elementaarkoostis (keskmised väärtused) on esitatud tabelis 11.

Tabel 11. Levinumate tahkekütuste omadused.

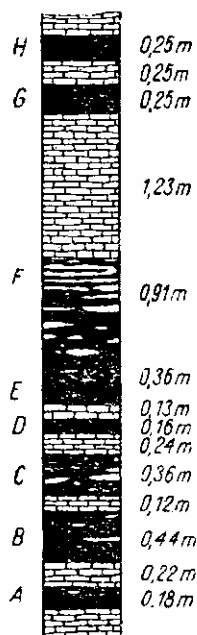
Kütus	Eripõlemis- soojus Q_a^t , kJ/kg	Ühele tonnile tingkütusele vastav kogus		Põlevosa koostis, %			Tarbimiskütus, %	
		t	m ³	C ^p	H ^p	O ^p	Niiskus W ^t	Tuhk A A ^t
Puit	12 400	2,4	5,2	50,0	6,0	43,0	30	0,7
Turvas	12 200	2,4	4,0	58,0	5,8	33,0	36	5,5
Pruunsüsi	13 800	2,1	3,0	70,0	5,0	20,0	30	15,0
Kivisüsi	27 000	1,1	1,35	81,0	5,4	8,6	5,5	10,0
Koksisüsi	30 000	0,98	1,1	87,0	5,0	4,0	3,5	10,0
Antratsiit	28 000	1,05	1,05	94,0	2,0	1,5	5,5	10,0
Põlevkivi	9 600	2,6	2,9	75,0	9,0	13,5	15,0	50,0

Tabelis toodud andmetest järeldub, et kütuse muundumisastme suurenemisega (üleminekul puidult antratsiidile) kasvab üldreeglina eripõlemissoojus ja süsinikusisaldus põlevosas, kuid väheneb kaevandatava kütuse niiskusesisaldus ning vesiniku ja hapniku osatähtsus põlevosas.

5.1.1. Eesti põlevkivi

Eesti tähtsaim maapõuevara on põlevkivi ehk kukersiit (viimane nimetus tuleneb Kukruse küla nimest).

Põlevkivi levik ja varud. Kaevandamiseks kõlblikud põlevkivilademed paiknevad Kirde-Eestis Kadrina ja Narva vahel. Nad jätkuvad Peterburgi oblastis. Põlevkivi ei esine ühtlase massina, vaid tema kihid vahelduvad paksemate ja õhemate lubjakivikihtidega (vt joonis 21). Kohati paljanduvad nad Tallinn-Narva maantee joonel. Lõuna pool laskuvad põlevkivikihid pikkamööda sügavamale.



Joonis 21. Põlevkivi leiu-kohta läbilõige (põlevkivi-kihid on tähistatud ladina tähestiku suurte tähtedega).

Kahte ülemist kihti (G ja H) allmaakaevandustes ei kaevandata, sest F-kihil lasub paks ja kõva lubjakivilade; G- ja H-kihti kaevandatakse ainult lahtistes karjäärides. Tavaliselt kaevandatavate kihide üldpaksus on keskmiselt 2 m ja põlevkivi varud nendes hinnangute järgi umbes 8,7 miljardit tonni.

Põlevkivi tekkimine. Eesti põlevkivi tekkis umbes 400 miljoni aasta eest paleosolise aegkonna ordoviitsiumi ajastu keskpaiku. Tol ajal laius Eesti territooriumil meri rikkaliku taimestikuga (eeskätt vetikatega), mikroorganismidega, madalamate selgrootute loomadega. Nende jäänustest tekkiski põlevkivikiht. Aegade jooksu mere põhi kerkis ja laskus, samuti muutus kliima. Kui temperatuur tõusis üle 15°C, algas lubjabakterite intensiivne arenemine, mere põhja sadestus lubi ning tekkis lubjakivi (paas). Temperatuuri langemisel soikus lubjabakterite arenemine, algas uuesti orgaanilise muda (sapropeeli) sadestumine ja tekkis põlevkivi. Nii vaheldusidki paekihid põlevkivikihtidega.

Põlevkivi omadused ja koostis. Värvuselt on Eesti põlevkivi kollakaspruun; murdekohal on näha kihilist ehitust. Põlevkivi kõvadus pole suur: teda saab isegi küünega kriimustada.

Põlevkivi keemiline koostis on muutlik: tumedad sordid sisaldavad rohkem orgaanilist ainet ehk kerogeeni 43%, mineraalaineid 45% ja vett 12%. Põlevkivi kütteväärtus on väiksem nafta ja kivisöe kütteväärtusest – keskmiselt 14 200 kJ/kg.

Põlevkivi omadused ja koostis. Põlevkivi tunti juba ammu, kuid tema tootmisele ja töötlemisele ei pööratud tähelepanu. Alles esimese maailmasõja ajal, kui Petrograd oli ära lõigatud küttebaasist, tekkis huvi Eesti põlevkivi vastu: võeti proove ja katsetati õli tootmisega. Need katsed andsid positiivseid tulemusi. Eesti Vabariigi algaastail oli peamiseks kütuseks puit. Raudteed ja tehased vajasisid aga suurel hulgal kütust. Metsi ähvardas kadu. Seetõttu hakati vedurite ja tehaste kütmiseks tarvitama põlevkivi.

1921. aastal ehitati Kohtla-Järvele katsetehas põlevkivi keemiliseks töötlemiseks ja mõni aasta hiljem õlivabrik. Katsetehase saavutused õli tootmises äratasid tähelepanu välismaal. Et valitsusel endal puudusid majanduslikud vahendid põlevkivitööstuse intensiivsemaks arendamiseks, siis tekkis riikliku ettevõtte kõrvale rida välismaa kapitaliga asutatud ettevõtteid.

1940. aastaks ulatus põlevkivi toodang 1,9 miljoni tonnini aasta, millest ligi kaks kolmandikku kasutati töötlemiseks, üks kolmandik otseseks põletamiseks. Põlevkivi töötlemise põhisaadusteks olid kütteõlid, bensiin, immutusõlid ja bitumen.

5.2. Tahkekütuse töötlemise põhimeetodid

Tahkekütuse mehaanilise töötlemisega võib muuta ainult kütuse tükkide kuju ja suurust või sorteerida kütus tuhasuse, kõvaduse, tüki suuruse ja erikaalu järgi. Seevastu kõrge temperatuuri või keemiliste reagentide mõjul toimuvad tahkekütuse orgaanilise osaga sügavad keemilised muutused. Tahkekütuse töötlemisel kasutataksegi enamasti mitmesuguseid kütuse orgaanilise osa termilise ja keemilise muundamise viise.

Kütuste **mehaaniline töötlemine** seisneb tavaliselt nende purustamises, sõelumises, rikastamises (aheraine eraldamiseks) ja peenestamises. Mõnikord pressitakse peenkütus ka brikettidesse.

Kütuse **ekstraheerimisel** (käsitlemisel lahustitega) eraldatakse kütusest väärtuslikke komponente (näiteks kampsol puidust).

Kütuste **käsitlemist keemiliste reagentidega** kasutatakse orgaanilise aine lõhustamiseks, vääristamiseks, muundamiseks või ebasoovitavate koostisosade eraldamiseks. Siia kuuluvad näiteks puidu hüdroolüüs (käsitlemine lahja happega), puidust tselluloosi saamine (käsitlemine leelise, Na_2S , vaba SO_2 sisaldava $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ või muude ligniini lahustavate reagentidega), söe hüdrogeenimine (käsitlemine vesinikuga katalüsaatori manulusel), põlevkivi orgaanilise aine oksüdeerimine dikarboksüülhapete saamise eesmärgil jt protsessid. Kõik need viiakse läbi mõõdukal temperatuuril, mille puhul kütused termiliselt veel nimetamisväärselt ei lagune.

Kütuste **termiline töötlemine** seisneb nende kuumutamises õhu juurdepääsuta. Seejuures toimuvad kütuse orgaanilises osas keemilised muutused, mille tagajärjel eralduvad lenduvad produktid – tõrv, gaas ja lagunemisvesi. Tahke jääb kujutab endast söestunud, peamiselt ainult süsinikust ja kütuse mineraalosast koosnevat ainet.

Sõltuvalt eesmärgist ja lähtekütuse omadustest kasutatakse tööstuses peamiselt kahte kütuse termilise lagundamise viisi:

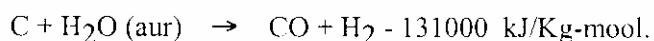
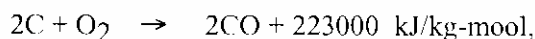
1. **poolkoksistamine** (utmine, madaltemperatuurne koksistamine, kuivdestillatsioon) temperatuuril 500–550°C viiakse enamasti läbi tõrva või suitsuta tahkekütuse (poolkoksi) saamise eesmärgil;
2. **koksistamine** temperatuuril 1 000–1 100°C viiakse läbi peamiselt mehaaniliselt tugeva metallurgilise koksi saamiseks; koksistamise kõrvalproduktid – gaas ja aromatiseerunud tõrv – on tooraineks keemiatööstusele.

Utmisel kasutatakse tavaliselt nooremaid, lendaineterikkaid kütuseid, millest tõrva saagis on suur, kuid mis koksistamisel ei anna küllalt tugevat koksi. Koksistamiseks seevastu kõlbavad ainult teatavad kivisööliigid.

Tahkekütuse **gaasistamine** on selle orgaanilise aine muundamine gaasiks.

Saadavaid põlevgaase kasutatakse kas gaaskütusena või keemiliseks sünteesiks. Gaasistamine toimub kõrgel temperatuuril, mille juures suurem osa lendprodukte on kütusest juba eraldunud. Seetõttu kõlbavad gaasistamiseks kõik tahkekütuse liigid. Põhimõtteliselt seisneb protsess tahkekütuse süsiniku mittetäielikus

oksüdeerimises vaba hapniku või veeauru toimel, mille tulemusena süsinik läheb üle süsinikoksiidiks, veeaurust aga vabaneb vesinik:



5.2.1. Poolkoksistamine

Poolkoksistamine (utmine, kuivdestillatsioon) on tahkekütuse termiline lagundamine õhu juurdepääsuta temperatuuril 500–550°C.

Tavaliselt poolkoksistatakse lendainete poolest rikkaid kütuseid - madala muundumisastmega kivi- ja pruunsütt, põlevkivi, turvast jt.

5.2.1.1. Poolkoksistamissaadused ja nende kasutamine

Poolkoksistamisel saadakse poolkoksi, poolkoksistamisgaasi (uttegaasi), orgaanilisi lendprodukte (uttetõrva ja gaasbenssiini) ning uttevett.

Poolkoksistamisproduktide saagised sõltuvad suurel määral lähtekütuse omadustest ja kasutatud utteseadmetest. Seetõttu on poolkoksistamisprodukte võimalik iseloomustada ainult kõige üldisemalt.

Poolkoksistamissaadused on tahke kütuse primaarsed laguproduktid: nad tekivad kütuse madala-temperatuurilise käsitlemise tulemusena, kui kütusest eralduvate lendproduktide pürolüüsi praktiliselt ei toimu.

Poolkoks on suhteliselt suure lendainete saagisega (kuni 15%) poorne tahke jääk, mehaaniliselt nõrk ja hõlpsasti süttiv. Suure lendainete saagisega tuharikaste kütuste (näiteks põlevkivi) poolkoks on kasutamatu heitprodukt väikese eripõlemissoojuse tõttu.

Uttetõrvas puuduvad peaaegu täiesti aromaatsed süsivesinikud, kuid see-eest on palju fenooli.

Mootorikütuse fraktsioonide eraldamise järel võib kütetõrva kütte- või liipriimmutusõliks. Uttetõrva töötlemisel võib aga peale mootorikütuste saada veel mitmesuguseid väärtuslikkeprodukte (fenooli, parafiini jt). Uttetõrva destillatsiooni jääki (pigi) kasutatakse tavaliselt elektroodikoksi või bituumeni tootmiseks.

Gaasi saagis utmisel on väike (20–50 m³/t), kuid gaas on tavaliselt suure eripõlemissoojusega (kuni 40 000 kJ/m³). Ta koosneb peamiselt küllastunud ja küllastumata süsivesinikest, nooremate hapniku- ja väävlirikaste kütuste puhul ka süsinikdioksiidist ja vesiniksulfiidist. Gaasi vesinikusisaldus ei ületa tavaliselt 20%. Kuna saadava gaasi kogus on väike, see kas põletatakse uttetehases või lisatakse majapidamisgaasi hulka.

Kuna utetavad kütused sisaldavad tavaliselt palju niiskust, millele utmisel lisandub veel hapnikurikka orgaanilise osa lagunemisvesi, saadakse poolkoksistamisel palju **uttevett**. Viimases on lahustunud peamiselt happelise iseloomuga ühendid (vesiniksulfiid ja fenoolid), mis tingib ka vee happelise reaktsiooni. Utteveest eraldatakse tavaliselt fenoolid. Mõne iseloomuliku kütuse poolkoksistamisproduktide saagised on toodud tabelis 12.

Tabel 12. Poolkoksistamisproduktide saagised (protsentides).

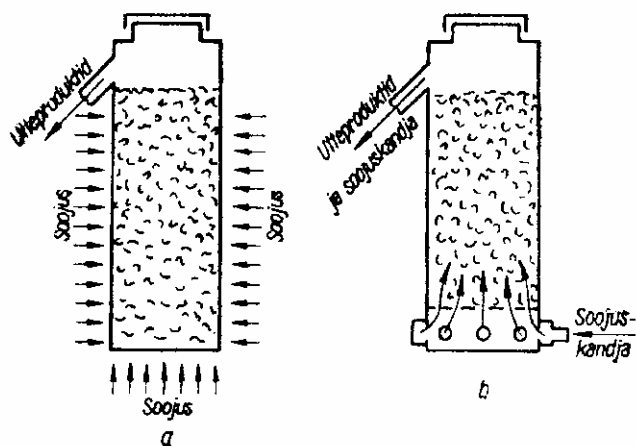
Kütus	Poolkoks	Uttetõrv	Lagunemisvesi	Gaas
Turvas	40-50	8-17	18-22	18-25
Ukraina pruunsüsi	50-60	15-20	8-10	15-28
Donbassi kivisüsi	65-75	8-12	4-8	5-8
Eesti põlevkivi	65-70	18-22	2-4	6-10

5.2.1.2. Poolkoksistamise meetodid

Kütusele utmiseks vajaliku soojust üleandmise viisi järgi võib poolkoksistamisseadmed jaotada kahte rühma:

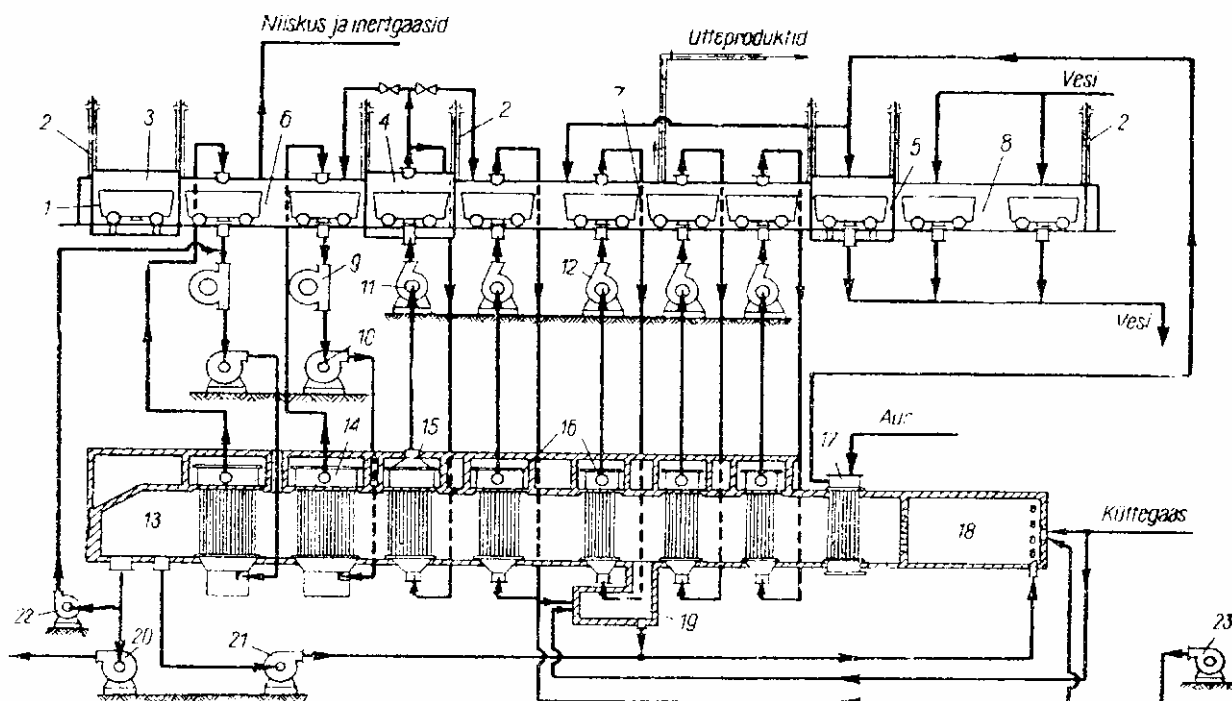
- 1) välisküttega utteseadmed, mille soojus antakse kütusele läbi seadme seina (joonis 22a);
- 2) siseküttega utteseadmed, milles soojus antakse kütusele läbivoolava soojuskandja poolt vahetult kokku puutel (joonis 22b);

Siseküttega uttesüsteemides kasutatakse soojuskandjana tavaliselt kuumu uttegaasi, suitsugaase või veeauru. Mõnikord seostatakse utmine poolkoksi gaasistamisega. Sel juhul on soojuskandjaks gaasistamisproduktid. Tehnilisest seisukohast on siseküttega seadmed eelistatavamad. Nad on lihtsamad ning nendes on võimalik utteprotsessi palju intensiivsemalt läbi viia, kusjuures pole karta kütuse kohalikku ülekuumenemist. Peale selle väheneb märgatavalt soojusekulu. Kuna utteproduktid lahjenevad soojuskandja arvel, alaneb nende partsiaalrõhk, mis soodustab utteproduktide kiirct eraldumist kõrge temperatuuri tsoonist ja vähendab pürolüüsi. Teisest küljest on aga utteproduktide segunemine soojuskandjaga ebasoovitav, sest kondensatsioonisisüsteemis tuleb jahutada palju madala õliaurude sisaldusega gaasi.



Joonis 22. Poolkoksistamisseadmetesse soojust andmise viisid. a - välisküte, b - siseküte.

Põlevkivi utmiseks ettenähtud **tunnelahi** (joonis 23) kujutab endast kombineeritud uttesüsteemi: utmiseks vajalik soojus antakse põlevkivile sisekütte põhimõttel, soojuskandja kuumutamine toimub aga läbi kalorifeeri seina.



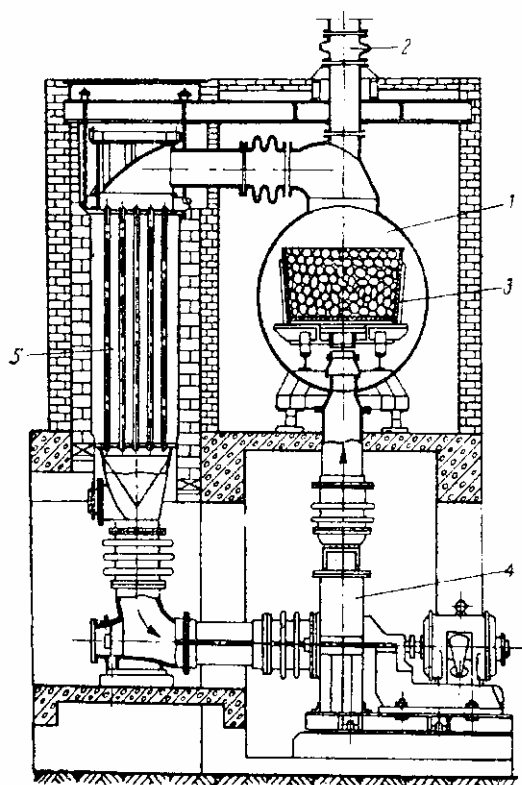
Joonis 23. Tunnelahju skeem. 1 - vagonett, 2 - silbrid, 3 - lüüs nr 1, 4 - lüüs nr 2, 5 - lüüs nr 3, 6 - kuivatuskamber, 7 - uttekamber, 8 - kustutuskamber, 9 - tolmutsiklon, 10 - kuivatuskambri tsirkulatsiooniventilaator, 11 - lüüsi nr 2 tsirkulatsiooniventilaator, 12 - uttekambri tsirkulatsiooniventilaator, 13 - kuumutuskanal, 14 - kuivatuskambri kalorifeer, 15 - lüüsi nr 2 kalorifeer, 16 - uttekambri kalorifeer, 17 - auruülekuumendi, 18 - põhikolle, 19 - lisakolle, 20 - suitsugaaside ventilaator, 21 - retsirkuleerivate suitsugaaside ventilaator, 22 - ventilaator suitsugaaside andmiseks kuivatuskambris, 23 - õhupuhur.

Ahi koosneb umbes 60 m pikkusest ja 2 m jämedusest tunnelist ja sellega paralleelsest kuumutuskanalist. Tunnelis, šamottkividega vooderdatud terastorus, liiguvad rööbasteel vagonetid 1 utetava põlevkiviga. Tunnel on siibrite 2 abil jaotatud kolmeks üksteisest lüüsidega 3, 4, ja 5 hermeetiliselt eraldatud kambriks: esimeses kambris 6 toimub põlevkivi kuivatamine, teises kambris 7 utmine, kolmandas kambris 8 jahutatakse kuum poolkoks veega ülevalamisel. Kuivatus- ja uttekambri eraldamine teineteisest väldib kondensatsioonisüsteemi suunatava auru ja gaasi segu liigset lahjenemist veeauru ning inertgaasidega. Tunnelis paikneb üheaegselt 20 vagonetti: kuivatuskambris 3, uttekambris 12, kustutuskambris 2 ja igas lüüsis 1 vagonett.

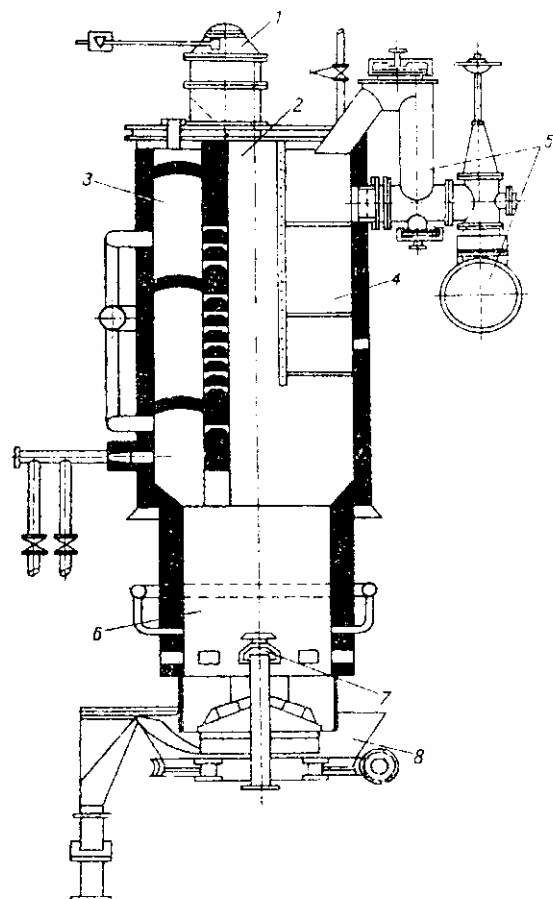
Põlevkivi kuivatamine ja utmine toimub tsirkuleeriva soojuskandja soojuse arvel. Viimast puhutakse ventilaatoritega 10, 11 ja 12 läbi tunnelis asuvate vagonettide. Kuivatuskambris on soojusekandjaks suitsugaaside ja põlevkivi kuivamisel eralduvate inertgaaside segu, uttekambris termilisel lagunemisel saadav aur ja gaas. Soojuskandjat soojendatakse suitsugaasidega kuumutuskanalis 13 paiknevates kalorifeerides 14, 15 ja 16. Kalorifeeride arv on võrdne vagonettide arvuga kuivatus- ja uttekambris. Vastavalt vajadusele võib teise lüüsi soojuskandja lülitada kas kuivatus- või uttekambri tsüklisse.

Poolkoksistamise produktid võetakse uttekambrist välja 11nda vagoneti kohalt. Utteproduktide täielikumaks eraldamiseks poolkoksi pinnalt puhutakse kolmandas lüüsis vagonetid läbi ülekuumendatud veeauruga, mille saamiseks on kuumutuskanalisse asetatud auruülekuumendi.

Vagonette nihutatakse hüdrauliste tõukuritega perioodiliselt iga 6–8 minuti järel ühe koha võrra edasi. Edasiliikumise tsüklil algab ühe vagoneti väljatõukamisega kustutuskambrist ja lõpeb vagoneti sisenemisega esimesse lüüsi. Vagonetid seisatuvad tunnelis alati kindlal kohal selliselt, et vagoneti põhja all olev toru ühtib täpselt ventilaatorist tuleva soojuskandja toruga (joonis 24). Tunnelahju läbilaskevõime on kuni 450 t põlevkivi ööpäevas.



Joonis 24. Tunnelahju ristlõige. 1 – tunnel, 2 – utteproduktid kondensatsiooni, 3 – vagonett, 4 – tsirkulatsiooniventilaator, 5 – kalorifeer.



Joonis 25. Põlevkivi uttegeneraatori skeem. 1 – laadimiskarp, 2 – uttešaht, 3 – soojuskandja kamber, 4 – utteproduktide kamber, 5 – utteproduktide eraldamise torustik, 6 – gasifikaator, 7 – puhumispea, 8 – tuhataldrik

Põlevkivi uttegeneraator (joonis 25) kujutab endast vertikaalset šahti, mis on püstvaheseintega jaotatud kolmeks osaks. Põlevkivi variseb laadimiskambrist keskmisse sektsiooni, uttešahti 2, milles liigub aeglaselt alla, kusjuures toimub utmine šahti läbiva kuuma soojuskandja horisontaalse vooluga.

Soojuskandja saadakse generaatorigaasi põletamisel soojuskandja kambris 3, kust see tungib läbi vaheseinas olevate avade uttešahti. Soojuskandja gaasiga segunenud utteproduktid kogutakse kambris 4, mis on šahtist eraldatud metallvarbadest seinaga, ning eemaldatakse sealt torustiku 5 kaudu.

Poolkoks langeb uttešahist gasifikaatorisse 6. Viimasesse antakse puhumispea 7 kaudu sisse õhku, mille tulemusena poolkoksist põletatakse välja süsinik. Tuhk eraldatakse pöörlevalt tuhataldrikult 8. Poolkoksi põlemisproduktid suunduvad gasifikaatorist läbi poolkoksi soojuskandja kambris, kus segunevad soojuskandjaga. Edaspidi kasutatakse neid põlevkivi utmiseks uttešahis. Põlemisproduktide kohest suundumist gasifikaatorist utteproduktide kambris 4 takistab paks kütusekiht. Šlaki sulamise ja resti ülekuumenemise vältimiseks antakse gasifikaatorisse veeauru, mis reageerib süsinikuga ja annab juurde täiendava koguse gaasi.

Sobiva temperatuuri hoidmiseks soojuskandja kambris lisatakse sinna tavaliselt külma generaatorigaasi.

Moodsate põlevkivi uttegeneraatorite läbilaskevõime ulatub 180 t ööpäevas. Utmisel generaatorites saab põlevkivist küll veidi vähem õli kui tunnelahjudes, kuid selle puuduse kompenseerib generaatori odavus ja lihtne käsitsemine.

Kõikides kirjeldatud utteseadmetes töödeldakse enam-vähem ühtlase suurusega tükk-kütust, mille täielikuks läbiutmiseks kulub palju aega (kuni 7–8 tundi). Seetõttu on tükk-kütuse utmise protsess suhteliselt väheintensiivne. Seevastu peen- või tolmkütust on võimalik kiiresti kuumutada vajaliku temperatuurini. Protsessi intensiivistamise eesmärgil ongi välja töötatud terve rida meetodeid peen- ja tolmkütuste utmiseks. Nendest üheks huvipakkumaks on põlevkivi **poolkoksistamine tahke soojuskandjaga**, mille puhul kütus utetakse kuuma (700–800°C) tuha füüsikalise soojuse arvel. Selleks vajalik tuhk saadakse poolkoksi põletamisel erilises aerofontäänkoldes. Utmine ise seisneb kuivatatud peenkütuse segamises kuuma tuhaga pöörlevas reaktoris (tuha ja põlevkivi vahekord 2:1 kuni 4:1), mille tulemusena segu temperatuur tõuseb sedavõrd, et põlevkivist eralduvad õliaurud.

5.2.2. Gaasistamine

Tahkekütuse gaasistamiseks nimetatakse termilist protsessi, mille käigus kütuse süsinik viiakse üle gaasiks kas vaba või seotud hapniku toimele.

Gaasistamise eesmärgiks on põlevgaaside saamine. Viimaseid vajatakse paljudes tööstusharudes kas keemilise sünteesi lähteainena või gaaskütusena.

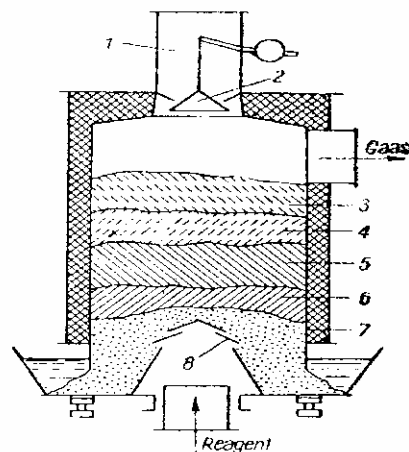
Seoses odava loodusliku gaasi tootmise ja töötlemise kiire arenguga viimasel ajal viiakse paljud senised tehiskaasi tarbijad üle looduslikule gaasile. Seetõttu hakkab tahkekütuse gaasistamine kaotama oma endist tähtsust.

5.2.2.1. Gaasistamisel kulgevad protsessid

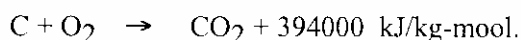
Tahkekütuse gaasistamine toimub seadmes, mida nimetatakse **gaasigeneraatoriks** (joonis 26).

Viimane kujutab endast tavalist vertikaalset šahti, kuhu laadimiskambrist 1 laaditakse gaasistatav tahkekütus. Läbi kütusekihi puhutakse alt üles **gaasistamisreagenti** (õhku, veeauru, tehnilist hapnikku või nende segu).

Joonis 26. Gaasigeneraatori skeem. 1 – laadimiskarp; 2 – koonussulgur; 3 – kuivamistsoon; 4 – uttetsoon; 5 – taandamistsoon; 6 – põlemistsoon; 7 – šlakitsoon; 8 – rest.

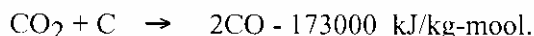


Kütusekihi võib generaatoris kulgevate peamiste protsesside järgi tinglikult jagada (ülalt alla) järgmisteks tsoonideks: kuivamistsoon, uttetsoon, taandamistsoon, põlemistsoon ja šlakitsoon. Generaatorisse antav reagent, mille aktiivkomponentideks üldjuhul on hapnik ja veeaur, läbib resti 8 ja satub kõigepealt **šlakitsooni** 7. Viimases puudub orgaaniline süsinik, mistõttu reagent läbib tsooni keemiliselt muutumatult. Šlakitsoonis reagent vaid kuumeneb šlaki füüsikalise soojuse arvel. Edasi tungib reagent **põlemistsooni** 6, milles kütuse süsinik põletatakse süsinikdioksiidiks:

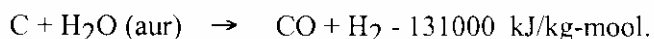


Vaba hapniku lõppemisel reagensis läheb põlemistsoon üle **taandamistsooniks** 5.

Viimases taandatakse CO₂ hõõguva süsiniku poolt süsinikoksiidiks:



Põlemistsooni muutumatult läbinud veeaur taandatakse taandamistsoonis osaliselt süsinikoksiidiks ja vesinikuks:



CO₂ ja veeauru taandumist soodustab kõrge temperatuur. Kuna taandumisreaktsioonid on endotermilised, langeb gaasisegu temperatuur taandamistsoonis kiiresti astmeni, kus taandumist märkimisväärselt enam ei toimu.

Põlemis- ja taandamistsoon kokku moodustavad **gaasistamistsooni**, mis temperatuuri alanedes läheb üle **uttetsooniks** 4. Viimasesse tungivad gaasistamistsoonis tekkinud produktid veel nii kõrge temperatuuriga, et suudavad kütuse soojendada termilise lagunemise temperatuurini. Selle tagajärjel toimub kütuse utmine. Uttegaasid koos gaasistamisproduktidega läbivad edasi **kuivamistsooni** 3, kus kuumade gaaside füüsikalise soojuse arvel kütus kuivatatakse. Kaks viimast tsooni moodustavad kokku **ettevalmistustsooni**.

Eespool kirjeldatud gaasistamisprotsess tõusva gaasivooluga (reagent antakse alt, gaas eraldatakse ülalt), nn **otsene protsess**, on tööstuses kõige enam levinud.

Vastavalt kasutatavale gaasistamisreagendile tuntakse järgmisi generaatorigaasi liike: õhugaas, segagaas (õhu-veegaas), veegaas ja hapniku-veegaas (vt tabel 13).

Õhugaasi saamisel toimub gaasistamistsoonis teoreetiliselt ainult süsiniku mittetäielik oksüdeerumine (CO tekkimine). Eksotermilisel reaktsioonil eralduva soojuse ülejääk viiakse süsteemist välja gaasistamisproduktide füüsikalise soojusena ning generaatori jahtumisega väljastpoolt.

Sega- ja hapniku-veegaasi tootmisel hoitakse hapniku ja veeauru suhe reagensis selline, et negatiivne soojusefekt veeauru lagunemise ning välisjahtumise tagajärjel oleks tasakaalus süsiniku oksüdatsioonil eralduva soojusega.

Veegaasi saamisel kulgeb ainult veeauru lagunemise endotermiline reaktsioon. Generaatori soojusbilansi tasakaalustamiseks tuleb süsteemi väljastpoolt soojust juurde viia.

Noorematest kütustest saadava tööstusliku gaasi eripõlemissoojus on sageli suurem kui ideaalsel gaasil, kuna nende puhul kõrgekalorilise uttegaasi või tõrva pürolüüsiproduktide osatähtsus gaasigeneraatorist väljuvas segus on märgatav.

Tabel 13. Generaatorigaaside omadused.

Gaaside iseloomustus	Õhugaas	Segagaas	Veegaas	Hapniku-veegaas
Reagent	õhk	õhk + veeaur	veeaur	hapnik + veeaur
Ideaalne gaas *				
hulk, m ³ /kg	5,41	4,65	3,73	2,71
eripõlemissoojus, kJ/m ³	4 400	7 100	1 1800	4 400
koostis, mool %				
CO	34,5	40,1	50,0	68,9
H ₂	-	18,1	50,0	31,9

N ₂	65,5	41,8	-	-
Tööstuslik gaas:				
hulk, m ³ /kg	4-5	3,8-4,2	1,2-1,8	2,0-2,3
eripõlemissoojus, kJ/m ³	3 800-5 000	5 000-6 500	10000-115000	9 500-10 500
koostis, mool%				
CO	30-35	25-30	38-42	25-30
H ₂	0,5-1	12-15	45-50	35-40
CH ₄	0,5-1	0,5-2	0,2-0,5	3-5
ballast	65-70	53-58	5-10	25-30

* Ideaalse sega gaasi ja hapniku-veegaasi saamisel toimuvad süsiniku oksüdatsiooni- ja veeauru lagunemisreaktsioonid niisuguses vahekorras, et summaarne reaktsioon oleks termoneutraalne.

Veegaasi ja hapniku-veegaasi tootmine on kallid ja tehnoloogiliselt keerukad, gaasid on aga keemiatööstuse lähteainena sobiva koostisega. Seetõttu toodetakse neid üldreeglina vaid edasiseks ümbertöötamiseks. Öhu- ja sega gaasi kasutatakse peamiselt gaaskütusena tööstuses või jõugaasina.

6. NAFTA JA GAASI TEHNOLOOGIA

6.1. Nafta koostis ja omadused

Nafta on iseloomuliku ebameeldiva lõhnaga, sageli fluorestseeruv, suitseva leegiga põlev vedelik. Sõltuvalt leiukohast on nafta välisilme väga erinev; muutudes täiesti heledast voolavast vedelikust kuni tumepruuni või musta viskoosse massini. Vastavalt sellele varieerub ka nafta tihedus (730 -1 040 kg/m³). Enamasti on nafta veest kergem (tihedusega kuni 950 kg/m³).

Nafta koosneb peamiselt parafiinsetest, nafteensetest ja aromaatssetest süsivesinikest (C=81–87%, H=11–14%), kuid sisaldab lisanditena suuremal või vähemal määral orgaanilisi happeid, tõrvataolisi ühendeid ning väävli- ja lämmastikuühendeid.

Nafta **väävli sisaldus** kõigub suurelt: väävlivaesel naftal (Bakuu, Grožnõi, Pennsylvania) võib see olla ainult 0,1% ümber, väävli rikkal naftal (Baškiiria) isegi kuni 5%. Väävel esineb naftas peamiselt vesiniksulfiidi H₂S, merkaptaanide RSH, sulfiidide RSR ning tiofeeni C₄H₄S ja selle derivaatide vormis. Mõnikord on naftas ka elementaarselt väävli. Väävliühendid naftas on ebasoovitavad: nafta töötlemisel nad korrodeerivad aparatuuri ja mürgitavad katalüsaatoreid, valmis naftaproduktides aga halvendavad viimaste stabiilsust ja detonatsioonikindlust ning suurendavad seadmete korrodeerumise ohtu.

Hapnik sisaldub naftas (tavaliselt 0,1% ümber, harva kuni 2%) peamiselt nafteenhapete ja tõrvataoliste ühenditena. Nafteenhapped on tugevalt korrodeerivate ja emulgeerivate omadustega, mistõttu need tuleb naftast enne töötlemist eraldada. Tõrvataolised ühendid halvendavad naftaproduktide kvaliteeti ning raskendavad nafta töötlemist.

Lämmastiku sisaldus naftas ületab erandjuhul 0,1%.

Maapõuest ammutatav nafta sisaldab alati vett, mineraalsooli, tahkeid lisandeid ja lahustunud gaase. Kõik need eraldatakse nafta eeltöötlemisel.

Sõltuvalt sellest, milline süsivesinike rühm on nafta koostises ülekaalus, jagatakse naftad parafiinseteks, nafteenseteks ja aromaatsseteks. Looduses esineb väga harva ainult ühte tüüpi süsivesinikest koosnevat naftat. Enamik naftadest kuulub nn seganaftade (parafiin-nafteensed, naften-parafiinsed, naften-aromaatsed jne) hulka. Palju tõrvataolisi ühendeid ja asfalteene sisaldavaid naftasid nimetatakse tõrvasteks (asfaltseteks). Nafta eripõlemissoojus on tavaliselt 40 000–45 000 kJ/kg ümber.

Nafta tehnoloogiliste omaduste hindamiseks on tähtis tema koostisse kuuluvate süsivesinike jaotumine keemistemperatuuri järgi (**fraktsioonkoostis**). Nafta fraktsioonkoostist iseloomustab keemiskõver, mis näitab kui suur osa naftast keeb üle kindlas temperatuurivahemikus. Seega võib keemiskõvera järgi otsustada, kui palju vastavaidprodukte (bensiin, ligroiin, petrooleum jne) saab naftast destilleerimisel.

Väärtuslikemaks peetakse naftat, milles on rohkem madalamal temperatuuril keevaid fraktsioone. Sellise nafta tihedus on tavaliselt väiksem kui tõrvasel. Seetõttu nimetataksegi naftat, mis sisaldab palju bensini- ja fraktsiooni, kergeks. Seega iseloomustab tihedus teatavas määras ka nafta koostist ja kvaliteeti. Kerge naftast on hõlpsam eraldada vett.

Peale nimetatute määravad nafta tehnoloogilisi omadusi veel järgmised näitajad.

Nafta **hangumistemperatuur** iseloomustab piiri, mille juures nafta kaotab voolavuse. Nafta hangumistemperatuur võib kõiguda -80°C kuni +20°C. Tahket parafiini sisaldav nafta hangub juba kõrgel temperatuuril.

Nafta **viskoossusest** oleneb, kui hõlpsasti ja millisel temperatuuril saab seda pumbata torujuhtmeid mööda. Viskoossus sõltub oluliselt temperatuurist (väheneb temperatuuri tõusuga) ja sisalduvatest emulsioonidest.

Leekpunkt ja süttimistemperatuur on nafta tuleohtlikkuse näitajad. Kerged naftad süttivad madalamal temperatuuril.

Naftasaaduse plahvatusohtlikkust iseloomustavad **plahvatuspiirid** (kontsentratsioonivahemik, kus õhu ja naftaproducti aurude segu süttib kontaktist leegi või elektrisädemega).

6.2. Tähtsamad naftasaadused

Naftast toodetavad productid võib omaduste ja kasutamisala järgi jaotada järgmisteks põhirühmadeks:

- kütused (bensiin, ligroiin, reaktiivkütus, traktoripetrooleum, diislikütus, kütteõlid jne);
- määreõlid ja eriotstarbelised õlid (industriaal-, auto-, avio-, diisli-, silindri-, kompressori-, transformatoriõlid jne);
- valgustuspetrooleum;
- bituumenid (oksüdeeritud või jääkgudroonid);
- lahustid ja kõrgeoktaansed lisandid (tehniline isooktaan, ekstraktsioonibensiin jt);
- parafiin ja konsistentsed määred (vaseliin jt);
- naftenhapped ja nende soolad;
- naftakeemia tooraine, mida kasutatakse tööstuslikul orgaanilisel sünteesil.

Turustatavate naftasaaduste põhimassi moodustavad vedelikütused ja määreõlid.

Vedelikütuseid kasutatakse peamiselt karburaator-, diisel- ja reaktiivmootorites, katelseadmetes ning muudes tööstuslikes ja kommunaalotstarbelistes ahjudes.

Karburaatormootorite kütuse (bensiin, ligroiin, traktoripetrooleum) kvaliteedi peamiseks näitajateks on detonatsioonikindlus (oktaanarv), aurustuvus (fraktsioonkoostis), aururõhk, keemiline stabiilsus, väävlisisaldus jpt omadusi.

Oktaanarv, mis iseloomustab kütuse kasutatavust kõrge kompressioonistmega mootorites, määratakse uuritava bensini- ja reaktiivmootorite vahel võrdlemisel katsemootoris. Oktaanarv väljendatakse isooktaani protsentuaalse sisaldusena etalonkütuses, millel on samasugune detonatsioonikindlus kui uuritava bensini.

Naftas sisalduvatest süsivesinikest on kõige halvem detonatsioonikindlus sirge ahelaga küllastunud süsivesinikel, kõige parem aga aromaatsedel süsivesinikel ja isoühenditel. Naftaadid ja vähe isomeerunud paraafiinid, samuti ka küllastumata ühendid paiknevad oma antidetonatsioonilistelt omadustelt paraafiinide ja aromaatsede süsivesinike vahel. Seega peaks detonatsioonikindluse seisukohalt bensiini koostises olema võimalikult vähe sirge ahelaga paraafiinseid süsivesinikke ning rohkem aromaatsed, naftaadid ja isoühendeid.

Kütuste detonatsioonikindluse tõstmiseks lisatakse nendele tavaliselt erilisi antidetonatooreid, mis juba väikestes kogustes parandavad märgatavalt oktaanarvu.

Autobensiini oktaanarv on sõltuvalt bensiini sordist 66–99, lennukibensiinidel piirides 100–130.

Bensiini **aurustuvus** iseloomustatakse tavaliselt temperatuuriga, mille juures bensiinist keeb standardtingimustes üle 10, 50 ja 90%, ning keemise alg- ja lõpptemperatuuriga. Lennukibensiinidel peab 50% keema üle mitte kõrgemal temperatuuril kui 105°C, autobensiinidel aga mitte kõrgemal kui 135°C; keemise lõpp ei tohi ületada vastavalt 180°C ja 205°C. Traktoripetrooleumi keemise lõpptemperatuur on tavaliselt 280°C.

Mootorikütuse **keemiline stabiilsus** näitab kalduvust seismisel moodustada mittelahustuvaid vaike. Stabiilsust iseloomustatakse vaigusisalduse ja induktsiooniperioodiga.

Väävel on mootorikütustes ebasoovitav komponent: põlemisel moodustab korrosiivsed SO₂ ja SO₃ ning vähendab märgatavalt kütuse tundlikkust antidetonatsiooniliste lisandite suhtes.

Reaktiivmootorite kütusena kasutatakse tavaliselt laia petrooleumifraktsiooni keemispriiridega 150–280°C, mõnel juhul isegi keemise lõpptemperatuuriga 315°C.

Kiirekäiguliste **diiselmootorite kütuseks** on enamasti nafta keskmised fraktsioonid keemise lõpptemperatuuriga 300–350°C ümber (nn gasoili- ja solaarfraktsioonid). Aeglasekäigulistest statsionaarsetes diiselmootorites kasutatakse kütusena ka kergemasuuti.

Peamiseks diiselmootoritele esitatavaks tingimuseks on sujuv, ilma süüteviivituse ja plahvatuseta põlemine mootoris. Diiselmootorite põlemisomadusi hinnatakse **tsetaanarvuga**. Viimase määramisel võetakse etaloniks normaaltsetaani ja 1-metüül-naftaleeni segud ning võrreldakse nendega uuritava kütuse põlemisomadusi.

Kõige parema tsetaanarvuga on paraafiinsed ja naftaadid süsivesinikud. Aromaatsed süsivesinikud põlevad suure viivitusega ega kõlba seetõttu diiselmootoriteks. Peale selle moodustavad need põlemisel palju koksi.

Seega sobivad diiselmootorite tootmiseks kõige paremini paraafiinse ja naftaadid iseloomuga naftad.

Kütteõlidenä kasutatakse tavaliselt nafta destillatsioon- ja krakkimijääke. Viimaste koksistamisel toodetakse ka tuhavaba elektrodikoksi.

Määrdeõli tarvidus moodustab umbes 2% mootorikütuse hulgast. Määrdeõlidenä kasutatakse nafta kõrgel temperatuuril (üle 350°C) keevaid destillaate või destillatsioonijääke (pärast keemilist puhastust). Määrdeõlide omadusi hinnatakse järgmiste põhiliste näitajate alusel: viskoossus, viskoossuse temperatuurisõltuvus, leek-, süttimis- ja hangumistemperatuur, oksüdeeritavus, elektrijuhtivus jne.

Parimad määrdeõlid saadakse naftaadid iseloomuga naftast, mille molekulidel on naftaadid tuuma küljes suhteliselt pikad küljahelad. Määrdeõlidenä ei sobi paraafiinsed süsivesinikud kõrge hangumistemperatuuri ja aromaatsed väga järsu viskoossuse temperatuurisõltuvuse tõttu.

Teedehituses kasutatavad **bituumenid** valmistatakse tavaliselt nafta destillatsioonijääkidest oksüdeerimisel õhuhapnikuga või madalamal temperatuuril keevate komponentide väljadestilleerimise teel.

Lahustitena kasutatakse kitsaid naftafraktsioone, mis koosnevad peamiselt ainult kindlat tüüpi süsivesinikest. **Kõrgeoktaanilised lisandid** toodetakse kas naftafraktsioonide pürolüüsil (benseen, toluen), polümeriseerimisel (tehniline isooktaan) või teistel meetoditel.

Paraafiin eraldatakse nafta kõrgematest fraktsioonidest väljakülmutamise teel.

Naftaadid saadakse toornafta käsitlemisel leelise lahusega.

Märgatavalt on laienenud nafta kasutamine **orgaanilise sünteetilise lähteainena** ja ta on saavutanud teiste orgaaniliste sünteetilise toorainete (süsi, puit, toiduained) ees juhtiva koha (Ameerika Ühendriikides isegi kuni 80%).

Koga maailmas kasutatakse naftakeemilise toorainena ca 10% toodetavast naftast. Sellele vaatamata on sellest saadavate sünteetiliste produktide tähtsus hiiglasuur. Näiteks Ühendriikides moodustavad nafta baasil toodetud keemiasaadused 33%, maksumuselt aga isegi 70% kogu keemiatööstuse toodangust.

Peamisteks naftast saadavateks tooraineliikideks, mida kasutatakse orgaanilisel sünteesil, on gaasilised ja kergemad vedelad küllastumata süsivesinikud (eteen, propreen, isobuteen, 1,3-butadien, 1-olefiinid jt), aromaatsed süsivesinikud (benseen, toluen, ksüleenid jt), parafiinid ning nafta nafteensed süsivesinikud (tsükloheksaan ja selle homoloogid). Need saadakse kas naftast vastava fraktsiooni eraldamisega või süsivesinike muundamisega termilisel või katalüütilisel meetodil.

6.3. Nafta eeltöötlemine

Tootmisel poorsetest kihtidest väljub nafta maapinnale aereeritud kujul koos vee, tahkete lisandite ja kõrvalgaasidega.

Suur osa **kõrvalgaasidest eraldub** naftast puuraugu juures asetsevas gaasieraldis. Kõrvalgaas koosneb peamiselt süsivesinikest ja kasutatakse seetõttu keemiatööstuse lähteainena või gaaskütusena. Osa kõrvalgaasi pumbatakse tagasi puurauku, kus ta aereerib naftat, soodustades sellega viimase tõusmist maapinnale. Pärast gaasieraldit jääb naftasse veel teatav hulk lahustunud gaase (peam. propaanibutaanifraktsioon).

Sellise nafta säilitamisel lenduksid koos gaasidega ka madalal temperatuuril keevad vedelad süsivesinikud, s.o kõige väärtuslikum osa bensini.

Vesi on naftas suurte tilkade või emulsioonina. Emulsioonide teket soodustavad naftenhapped. Vees on tavaliselt lahustunud mineraalsooli (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 jt), mis nafta kuumutamisel hüdrolyüsuvad, andes korrodeeriva soolhappe.

Toornafta eeltöötlemine seisnebki lahustunud gaaside, vee, soolade ja korrodeerivate lisandite eraldamises.

Lõplikult vabastatakse toornafta **lahustunud gaasidest** (stabiliseeritakse) suure lahutusvõimega rektifikatsioonikolonnides. Vesi koos lahustunud sooladega ja mehaanilised lisandid eraldatakse naftast settimisel. Settimise kiirendamiseks naftat tavaliselt soojendatakse. Väga stabiilsete emulsioonide lõhkumiseks lisatakse naftale deemulgaatoreid (näiteks sulfohapete Na-soolad, NaOH , Ca(OH)_2 , NaCl jm), mis soodustavad veetilgakese ümber moodustunud kaitsekilme lõhkumist ja vee sadenemist. Tavaliselt korraldatakse emulsioonide lõhkumine kombineeritud meetodil: peale deemulgaatori lisamist lastakse emulgeerunud nafta läbi vahelduvvooluvälja, mille toimele tilgakesed deformeeruvad ja ühinevad suuremateks tilkadeks. Viimased eraldatakse naftast settimisel.

Peale suurema osa põhjavee, mineraalsoolade ja mehaaniliste lisandite settimist pestakse naftat korduvalt puhta veega, millega mineraalsoolasisaldus viiakse miinimumini.

Happeliste korrodeerivate lisandite (naftenhapete ja vesiniksulfiidi) kahjutustamine toimub tavaliselt toornafta neutraliseerimisel NaOH või ammoniaagi vesilahusega.

Osaliselt toimub nafta eeltöötlemine juba puuraukude juures. Lõplik eeltöötlemine organiseeritakse aga töötlemistehastes, kuhu tuleb kokku mitme erineva naftavälja nafta. Omadustelt lähedased naftad segatakse tavaliselt enne töötlemist kokku.

6.4. Nafta destilleerimine

Naftatöötlemise esimeseks operatsiooniks on nafta jagamine destillatsioonil kindlate keemispriiridega fraktsioonideks, mis pärast keemilist puhastust või destruktiiivset töötlemist vastaksid naftaproduktidele esitatavatele nõuetele. Seetõttu võetakse nafta esialgsel (primaarsel) destilleerimisel fraktsioonid tavaliselt samasuguste keemispriiridega kui peamistel naftaproduktidel (**bensiin** keemise lõpptemperatuuriga 170–

200°C, **ligroin** keemispriiridega 120–240°C, **petrooleum** 180–280°C, **diislikütus** 200–350°C jne). Kuna naftast toodetavate põhiliste produktide keemispriirid suures ulatuses kattuvad, võib destilleerimisel vastavalt vajadusele mõnda fraktsiooni võtta vähem või üldse mitte võtta ning suurendada selle arvel naaberfraktsioonide saagist. Tavaliselt püütakse nafta primaardestillatsioon korraldada selliselt, et väärtuslike mootorikütuste ja määrdõlide saagis oleks võimalikult suur.

Kaasaegsed kõrge läbilaskevõimega (üle 3 milj t toornaftat aastas) pidevalt töötavad destillatsiooniseadmed on eranditult varustatud toruahjuga lähtenafta eelsoojendamiseks ja koosnevad sageli mitmest kolonnist koos viimaste juurde kuuluvate abiseadmetega (soojusvahetid, kondensaatorid, jahutid, pumbad, vahepaagid jne).

Ühekolonnises destillatsiooniseadmes (joonis 27) pumbatakse toornaftat mahutist 8 läbi soojusvahetite 4, kus ta soojeneb väljuvate produktide soojuse arvel 150–250°C-ni ja suunatakse seejärel toruahju 1.

Viimases toimub nafta kuumutamine nõutava temperatuurini (300–350°C). Kõrgemate fraktsioonide aurustumise vältimiseks on nafta toruahjus tavaliselt kuni 2 000 kN/m³ ülerõhu all. Kuum nafta suunatakse kolonni 3 aurustumisruumi, kus rõhu alanemise tagajärjel nafta osaliselt aurustub. Aurustunud nafta hulk sõltub temperatuurist: mida kõrgem on temperatuur toruahjus, seda rohkem naftat aurustub. Aurustumisele kulutatakse aga soojust, mistõttu nafta temperatuur kolonnis on alati madalam kui toruahjust väljumisel.

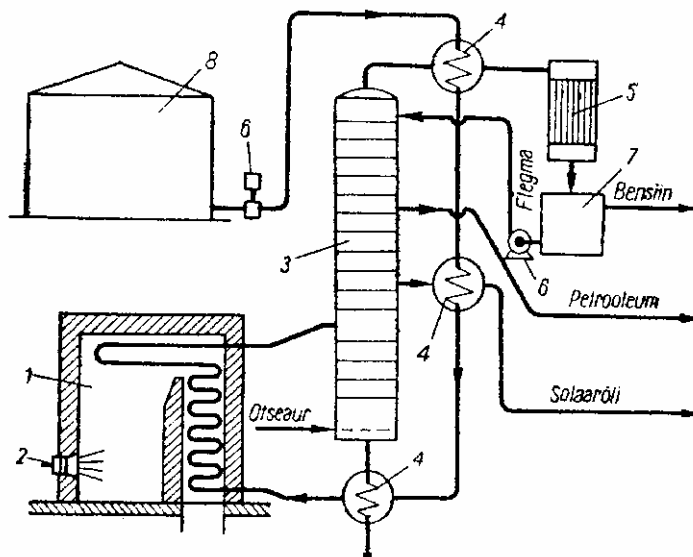
Kolonni alumises osas taldrikult taldrikule langevale vedelfaasile juhitakse alt vastu ülekuumendatud veeauru, mis soodustab vedelikust kergemalt keevate fraktsioonide lendumist.

Kolonni tipust suunatakse tõusvatele aurudele vastu osa tipukondensaati, nn tagasijooks (flegma).

Nafta jaotub kolonnis keemistemperatuuride järgi: ülaosas kontsentreeruvad madalama, allosas aga kõrgema keemistemperatuuriga komponendid.

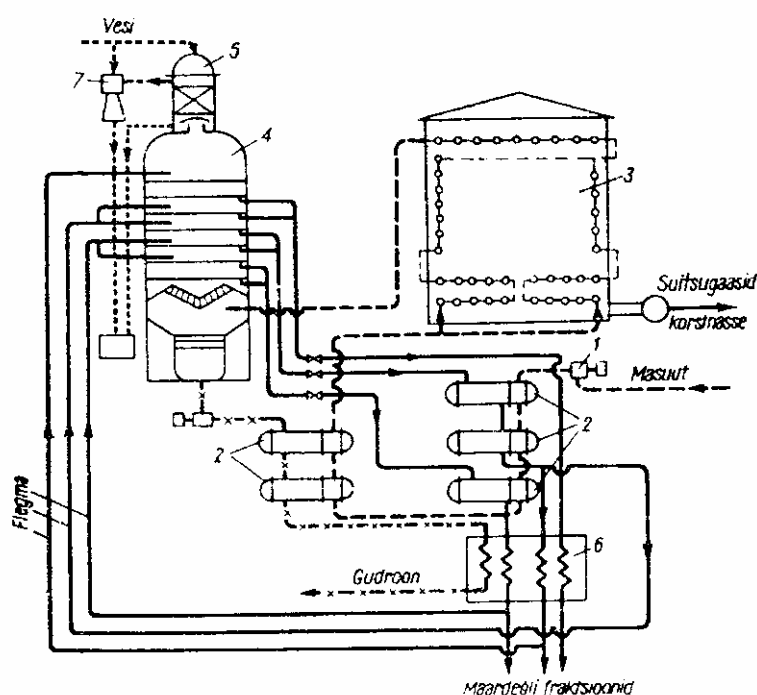
Nafta destilleerimisel võetakse ühest kolonnist sageli mitu destillaatprodukti: kõige madalama keemistemperatuuriga fraktsioonid eraldatakse kolonni tipust, kõrgema keemistemperatuuriga fraktsioonid aga küljelt. Külgproduktide keemispriirid sõltuvad sellest, milliselt kõrguselt need välja võetakse. Kolonni töörežiimi muutmisega võib saada mis tahes keemispriiridega külgprodukte.

Enamasti võetakse külgproduktid välja läbi väikeste abikolonnide, kus veeauru sissejuhtimisega aurustatakse veel osa madalama keemistemperatuuriga fraktsioone. Veeaur ning aurustunud osa naftast suunatakse tagasi põhikolonn.



Joonis 27. Nafta atmosfääridestillatsiooni skeem.

1 – toruahji; 2 – põleti; 3 – rektifikatsioonikolonn; 4 – soojusvaheti; 5 – kondensaator; 6 – pumbad; 7 – bensiini paak; 8 – toornafta mahuti.



Joonis 28. Masuudi vaakumdestillatsiooni skeem.

1 – toitepump; 2 – soojusvahetid; 3 – toruahji; 4 – vaakumrektifikatsioonikolonn; 5 – baromeetriline kondensaator; 6 – jahuti; 7 – ejektör.

Atmosfäärirõhul saab aurustada ainult kuni 350°C keevaid naftafraktsioone. Kuumutamisel kõrgema temperatuurini algaks nafta termiline lagunemine. Tavaliselt saadakse atmosfäärirõhul töötavast seadmest destillaatfraktsioonid kuni solaarõlini.

Kõrgemal temperatuuril keevate määridefraktsioonide saamiseks destilleeritakse atmosfäädestillatsiooni jääk (masuut) vaakumis.

Masuudi vaakumdestillatsioonil (joonis 28) pumbatakse lähteaine läbi soojusvahetite 2, kus see soojeneb kuni temperatuurini 250°C, ja suunatakse seejärel kahe vooluna toruahju 3. Toruahjus kuumutatakse masuut 400–420°C-ni ning juhitakse seejärel vaakumkolonni 4. Vaakumkolonni alumistel taldrikutel puhutakse ülekuumendatud veeauruga vaakumdestillatsiooni jäägist (**gudroonist**) veel välja kergemini lenduvaid komponente. Aur kondenseeritakse kolonni ülasas jaheda tsirkuleeriva õliga (nn tsirkuleeriva tagasi-jooksuga) ning baromeetrilises kondensaatoris 5 veega. Süsteemis tekitatakse vaakum ejektori 7 abil. Jääkrõhk kolonni ülasas hoitakse 8–10 kN/m². Tänu suhteliselt sügavale vaakumile ja kolonni antava veeauru suurele kogusele ei ületa temperatuur vaakumkolonni põhjas tavaliselt 380–400°C, mistõttu nafta termilist lagunemist pole karta. Kuna määride li tarvidus on mootorikütusega võrreldes väike, suunatakse vaakumdestillatsioonile ainult selline masuut, mis koostiselt kõige paremini sobib kvaliteetse määride li saamiseks (nafteense iseloomuga masuut).

6.5. Naftasaaduste rafineerimine

Primaardestillatsioonil saadud fraktsioonid sisaldavad alati lisandeid, mis valmisproduktides on lubamatud.

Mootorikütustes on peamiseks ebasoovitavateks komponentideks väävliühendid, aktiivsed küllastumata süsivesinikud ja orgaanilised happed. Väävliühendid ja happed on korrodeerivate omadustega, küllastumata süsivesinikud aga moodustavad seismisel lahustumatuid polümerisatsioon- ja oksüdatsiooniprodukte (vaike), halvendades sellega kütuse keemilist stabiilsust.

Määride li fraktsioonidest tuleb rafineerimisel peale naftenhapete, väävliühendite, asfalteenide ja vaike sageli eraldada ka aromaatsed süsivesinikud ning tahkes parafiinid.

Naftasaaduste rafineerimisel kasutatakse nii keemilisi kui ka füüsikalisi-keemilisi meetodeid.

Keemiliste meetodite puhul toimivad reagentid rafineerimisel ebasoovitavatele ühenditele kas lõhustavalt, polümeriseerivalt või liitvalt, s.o reageerivad lisanditega, soodustades sellega nende eraldamist. Reagent pole seejuures tavaliselt regenereeritav.

Füüsikalisi-keemilisel rafineerimisel reagent kas lahustab või adsorbeerib naftaproduktist ebasoovitavad lisandid. Reagenti regenereerimisel saab sellest lisandid eraldada (muutumatu kujul või pärast lõhustamist), mis võimaldab reagenti korduva kasutamise.

Rafineeritav fraktsioon võib olla nii auru- kui ka vedelgaasis. Vastavalt sellele eristatakse auru- ja vedelgaasilist rafineerimist.

Kui rafineerimisreagent on katalüütiliste omadustega (näiteks soodustab lisandi polümeriseerumist), nimetatakse rafineerimist katalüütiliseks.

Mootorikütuste puhastamisel on vanimaks meetodiks fraktsiooni käsitlemine väävelhappe ja leelisega. Laialdaselt kasutatakse ka mitmesuguseid muid meetodeid: katalüütilist hüdrogeenimist vesiniku atmosfääris, rafineerimist adsorbentidega, polümerisatsiooni tsinkkloriidil jne.

Määride li saamisel on happe- ja leelisrafinatsioon enamasti kombineeritud teiste, efektiivsemate meetoditega. Viimaste hulka kuuluvad: rafineerimine adsorbentidega või selektiivsete solventidega, asfalteenide sadestamine propaaniga, parafiinide väljakülmumine jne.

Happerafinatsioonil eraldatakse kõige enam vaigustumisele kalduvad küllastumata süsivesinikud, osa väävliühendeid, vaigud ja asfalteenid. Küllastumata ühendid moodustavad happega vastavad alküülestrid või polümeriseeruvad. Reaktsiooniproduktid, samuti kütuses juba olemasolevad vaigud ja asfalteenid, lahustuvad väävelhappes ja eraldatakse koos sellega nn **happegudroonina**. Sulfiidid, disulfiidid, osaliselt ka tiofeen lahustuvad samuti happes. Seevastu H₂S oksüdeerub korrosiivseks elementaarseks peenteraliseks

väävliks, mille eraldamine kütusest on raske. Seetõttu peab vesiniksulfiidi sisaldava naftaproducti happerafinatsioonil tingimata eelnema pesemine leelisega.

Mootorikütuste rafineerimisel kasutatakse hapet kontsentratsiooniga 92–96%.

Happekulu ei ületa tavaliselt 2–5% rafineeritava fraktsiooni kogusest. Määrdeõlised rafineeritakse ka suitseva väävelhappega. Happekulu võib varieeruda väga laiades piirides: alates 1,5–6% tavaliste väheviskoosete määrdeõlide puhul kuni 50% eriti kvaliteetsete õlide rafineerimisel.

Hape on selektiivsem madalal temperatuuril. Sageli limiteerib aga rafineerimise tingimusi juba puhastatava produkti viskoossus.

Leelisrafinatsioonil eraldatakse naftaproductidest happelise iseloomuga lisandid: fenoolid, vesiniksulfiid, merkaptaanid, nafteenhapped ning väävelhappe jäägid. Sõltuvalt lisanditest võib käsitlemine leelisega toimuda nii enne kui ka pärast happerafinatsiooni. NaOH vesilahuse kontsentratsioon leelispuhastusel on tavaliselt 10–25% piirides. Mõnikord kasutatakse ka leelise metanoolilahust, mis soodustab merkaptaanide täielikumat eraldamist.

Adsorbentpuhastusel on adsorbentideks aktiivmullad, savid, aktiivsüsi, silikageel jne. Nende toime seisneb ebasoovitavate lisandite adsorbeerimises rafineeritavast fraktsioonist. Peamisteks pindaktiivsetele ainetele adsorbeerivateks komponentideks naftaproductides on vaigud, asfalteenid, küllastumata süsivesinikud ja väävliühendid. Küllastumata süsivesinike suhtes toimivad adsorbendid tavaliselt polümerisatsiooni-katalüsaatoritena.

Kergete naftaproductide adsorbentpuhastus viiakse tavaliselt läbi aurufaasis, juhtides auru temperatuuril 230–240°C ja rõhul 400–500 kN/m² läbi adsorbendiga täidetud tornide.

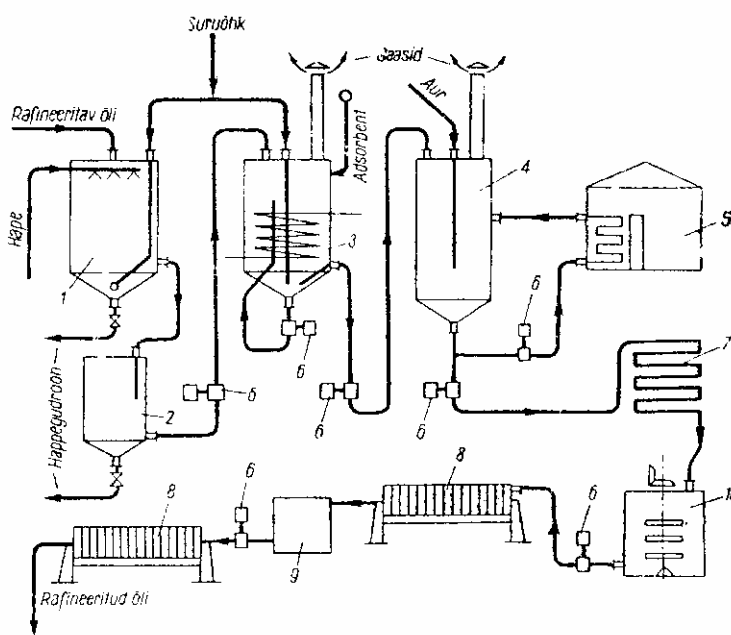
Määrdeõlide adsorbentpuhastus toimub vedelfaasis kas kuuma õli filtrimisel läbi adsorbendikihi või nn kontaktmenetlusel. Kontaktmenetluse puhul segatakse õli peenendatud adsorbendiga ning hoitakse teatava aja vältel kõrgel temperatuuril. Polümeeridega kattunud adsorbent eraldatakse puhastatud õlist filtrimisel. Eriti viskoossed õlid lahjendatakse eelnevalt ligroiniga.

Sageli rafineeritakse määrdeõlised **kombineeritud meetodil**: jäme puhastus viiakse läbi väävelhappega, peenpuhastus ja happejääkide kõrvaldamine adsorbentidega. Kombineeritud rafinatsiooni skeem on esitatud joonisel 29.

Õli töödeldakse segistis 1 väävelhappega. Emulsioonide tekke vältimiseks toimub segamine suruõhuga. Peale happegudrooni eraldamist settepaagis 2 segatakse õli segistis 3 peene adsorbendiga ning hoitakse mõni aeg reaktoris 4. Vajaliku temperatuuri säilitamiseks tsirkuleerib õli ja adsorbendi segu pidevalt läbi toruahju 5.

Pärast jahutamist jahutis 7 filtritakse töötanud adsorbent õlist välja filterpressides 8.

Selektiivsed solventid lahustavad hästi õlis leiduvaid ebasoovitavaid lisandeid (vaigud, väävliühendid, nafteenhapped, aromaatsed või küllastumata süsivesinikud jne), kuid ise õlis nimetamisväärselt ei lahustu. Solvent ei ole enamasti universaalne: ta ei lahusta kõiki ebasoovitavaid ühendeid, vaid ainult teatavaid ühendite rühmi. Levinumad selektiivse rafinatsiooni solventid on furfuraal (oksometüülfuraan), fenool, vedel vääveldioksiid, nitrobenseen ja etüleenglükool (1,2-etaandiool). Solvent regenereeritakse ekstraktist tavaliselt destilleerimisel. Sageli sisaldub veidi solventi ka rafinaadis, millest see tuleb eraldada eriti hoolikalt, kuna solventid on enamasti mürgised.



Joonis 29. Määrdeõli kombineeritud rafineerimise skeem.

- 1 – happe segisti; 2 – settepaak; 3 – aktiivmulla segisti;
- 4 – reaktor; 5 – toruahju; 6 – pumbad; 7 – jahuti;
- 8 – filterpressid; 9 – vahepaak; 10 – segamisaak.

6.6. Naftasaaduste krakkimine ja reformeerimine

6.6.1. Destruktiivsed ja reformeerivad protsessid

Bensiini saagise suurendamiseks ja kvaliteedi parandamiseks ning sobiva koostisega keemiatööstuse tooraine saamiseks kasutatakse nafta süsivesinike töötlemisel mitmesuguseid destruktiivseid ja reformeerivaid protsesse.

Destruktiivsete protsesside all mõistetakse neid süsivesinike muundamise meetodeid, mille puhul lähtesüsivesiniku molekulid lõhustuvad peamiselt ainult väiksemateks osadeks.

Esialgu võeti destruktiivsed protsessid kasutusele naftast mootorikütuste saagise suurendamiseks ja kvaliteedi parandamise eesmärgil. Nüüd aga ulatub nende tähtsus kaugelt üle kütusetööstuse piiride. Nafta süsivesinike lõhustamine ja muundamine on muutunud orgaanilise sünteesi tooraine saamise põhimeetodiks.

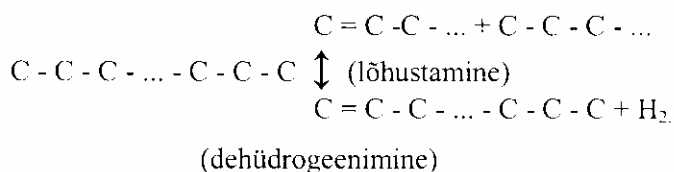
Lihtsaim tööstuslik protsess raskete süsivesinike muundamiseks on **termiline krakkimine**, mille käigus lähtesüsivesiniku molekulid lõhustatakse kõrge temperatuuri toimel. Termilisel krakkimisel kulgevad aga reaktsioonid mitteselektiivselt (kaootiliselt), mistõttu termilist krakkimist ei saa tavaliselt kasutada kindlate omadustega reaktsiooniproduktide saamiseks. Kuna katalüsaatorid võimaldavad termilise lagunemise protsesse suunata soovitud reaktsioonide kulgemise suunas, viiakse krakkimine sageli läbi katalüsaatorite manulusel. Sel juhul nimetatakse süsivesinike lõhustamise protsessi **katalüütiliseks krakkimiseks**.

Reformeerivatel protsessidel on ülekaalus reaktsioonid, mis muudavad küll molekulide struktuuri, kuid ei muuda süsiniku aatomite arvu molekulis.

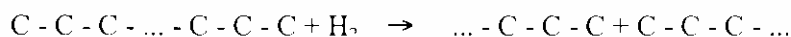
Reformeerivaid protsesse (isomeerimine, alküülimine, dehüdrogeeniv tsükliseerimine jne) kasutatakse tavaliselt krakkimisel saadud produktidele sobiva keemilise ehituse andmiseks (mootorikütuse oktaanarvu ja stabiilsuse tõstmiseks või keemiatööstuse tooraine saamiseks). Reformeerivad protsessid viiakse üldreeglina läbi katalüsaatorite manulusel.

Lõhustavatel ja reformeerivatel protsessidel nafta süsivesinike süsinikskeletis toimuvaid muutusi võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt (lihtsuse mõttes on kujutatud ainult süsinikskelett ilma vesiniku aatomiteta):

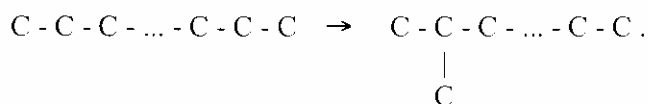
1) Lõhustamine ja dehüdrogeenimine:



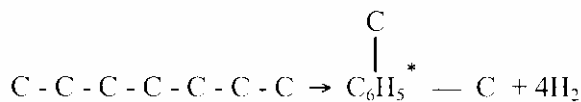
2) Hüdrogeeniv lõhustamine:



3) Isomeerimine:

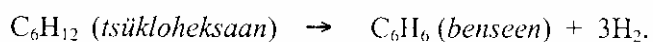


4) Dehüdrogeeniv tsükliseerimine:

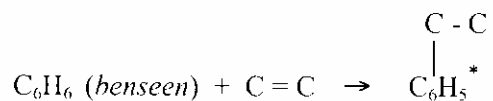


* - benseeni tuum

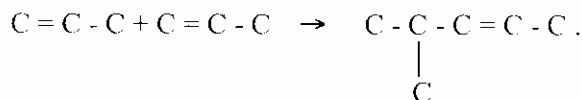
5) Nafteenide dehüdrogeenimine:



6) Alküülimine:



7) Polümeriseerimine:



6.6.2. Termiline krakkimine

Süsivesinike lõhustumise kiirus krakkimisel sõltub eelkõige nende termilisest stabiilsusest. Viimane suureneb eri süsivesinikrühmadel reas: parafiinid → olefiinid → nafteenid → aromaatsed süsivesinikud. Seega lõhustuvad termilisel krakkimisel kõige sügavamalt parafiinsed süsivesinikud. Termiline stabiilsus kindlas homoloogilises reas sõltub märgatavalt ka molekuli suurusest: see väheneb süsiniku aatomite arvu suurenemisega molekulis, s.o kõige kergemini krakitakse suured molekulid.

Krakkimisreaktsioonide kiirus sõltub suurel määral ka temperatuurist. Temperatuuri tõstmisel umbes 10°C võrra kiirus kahekordistub. Reaktsiooni kiirus ja kestus määravad lähteaine termilise lagunemise sügavuse. Viimane võib sõltuvalt protsessi eesmärgist olla väga erinev. Krakkimisel bensiini saamise eesmärgil valitakse protsessi sügavus selline, et nafteensed süsivesinikud jõuaksid veel krakkuda, kuid aromaatsete süsivesinike muundumist märkimisväärselt ei toimuks. Koksistamisel seevastu toimub krakkimine kuni tahke jäägi moodustumiseni.

Eri süsivesinikrühmad lõhustuvad termilisel krakkimisel erineva skeemi järgi.

Parafiinsed süsivesinikud krakitakse peamiselt väiksema molekulmassiga küllastunud ja küllastumata süsivesinikeks, väiksemas ulatuses võib kulgeda ka lähtemolekuli dehüdrogeenimine.

Nafteensete süsivesinike krakkimisel võib toimuda kas tsükli dehüdrogeenimine, külghelate eraldumine või rangetes tingimustes ka tsükli katkemine. Nafteenset toorainest saadud bensiin on kõige parem.

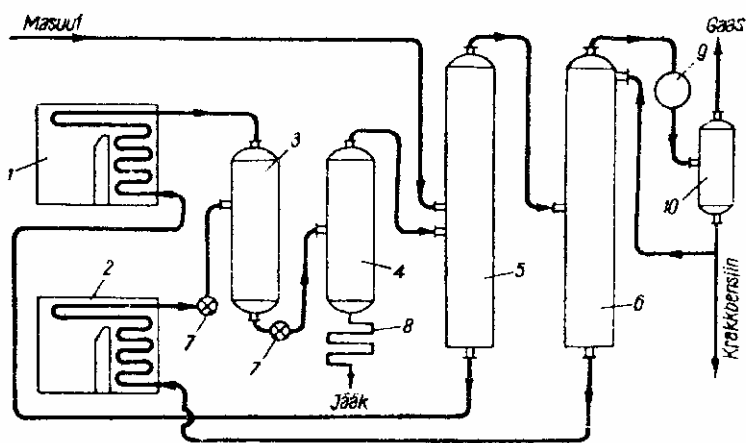
Olefiinsed süsivesinikud, mis tekivad krakkimise käigus, võivad edaspidi polümeriseeruda või aromatiseeruda tihkestusproduktide moodustumisega. Mõningal määral toimub ka küllastumata süsivesinike edasine depolümerisatsioon diolefiinideks, mis edasi kiiresti polümeriseeruvad koksitaolisteks ühenditeks.

Aromaatsed süsivesinikud moodustavad krakkimisel peamiselt mitmetuumalisi kondenseerunud tihenemisprodukte. Alküülaromaatseil süsivesinikel eralduvad ka külghelad.

Tööstuses toimub termiline krakkimine sõltuvalt lähteaine omadustest ja protsessi eesmärgist mitmeti. Kõige enam kasutatakse järgmisi:

- kõrgrõhuline krakkimine bensiini või katalüütiliseks krakkimiseks sobiva destillaatfraktsiooni saamise eesmärgil;
- koksistamine tuhavaba koksi ja edasiseks töötlemiseks sobivate vedelproduktide saamise eesmärgil;
- pürolüüs aromaatsete süsivesinike ja olefiiniderikka gaasi saamise eesmärgil.

Masuudi vedelfaasilisel krakkimisel kaheahjulises seadmes (joonis 30) suunatakse soojusvahetites (skeemil pole näidatud) soojendatud masuut rektifikatsioonikolonne 5, kus segatakse aurustist 4 tulevate kuumade krakkimisproduktidega ning jagatakse siis kaheks osaks. Raskefraktsioon koos krakkimiseseadme muundumatult läbinud lähteainega (**krakkflegmaga**) suunatakse kolonne põhjast toruahju 1 kergeks krakkimiseks temperatuuril umbes 480°C ja rõhul 4 000–5 000 kN/m². Kergefraktsioon koos krakkproduktidega juhatakse kolonne 6, mille tipust eraldatakse bensiin ja krakkgaasid, põhjast aga petrooleumi-gasoilifraktsioon.



Joonis 30. Masuudi vedelfaasilise krakkimise skeem.

1, 2 – toruahjud; 3 – reaktsioonikamber; 4 – aurusti; 5, 6 – rektifikatsioonikolonnid; 7 – reduktsiooniventiilid; 8 – jahuti; 9 – kondensaator; 10 – separaator.

Viimane pumbatakse toruahju 2 sügavkrakkimiseks temperatuuril üle 500°C ja rõhul umbes 5000 kN/m^2 . Mõlema ahju krakkproduktid antakse reaktsioonikambris 3, kus neid hoitakse niikaua, kuni lõhustumine kulgeb vajaliku sügavuseni. Seejärel suunduvad reaktsiooniproduktid aurustisse 4, milles rõhk alandatakse umbes 1000 kN/m^2 . Mitteamustuv osa (**krakkimisjääk**), mis kujutab endast polümeerisatsiooni- ja kondensatsiooni-produkte ning mille edasine krakkimine pole enam otstarbekohane, eraldatakse aurusti põhjast läbi jahuti 8. Kolonni 6 tipust väljuv bensiin kondenseeritakse kondensaatoris 9 ja eraldatakse krakkgaasist separaatoris 10.

Bensiini saagis ei ületa masuudi krakkimisel tavaliselt 15%. Kergematest fraktsioonidest võib saada bensiini küll märgatavalt rohkem (solaarõlifraktsioonist kuni 25%, ligiõlifraktsioonist kuni 70%), kuid bensiin sisaldab palju küllastumata süsivesinikke ning on seetõttu ebastabiilne. Ka bensiini oktaanarv (65–70) ei vasta enam nõuetele. Seepärast ongi viimasel ajal masuudi kõrgrõhuline krakkimine kaotanud oma tähtsuse bensiini tootmise meetodina. Seda kasutatakse peamiselt katalüütiliseks krakkimiseks sobiva petrooleumil-solaarõlifraktsiooni saamisel.

Koksistamine on tegelikult sügavkrakkimine, mille puhul süsivesinike termiline lõhustumine viiakse läbi kuni tahke jäägi (koksi) tekkimiseni. Seejuures saadakse lähtemasuudist umbes 20% tuhavaba koksi, umbes 10% olefiiniderikast gaasi ja umbes 70% destillaati. Viimane sisaldab umbes 20% bensiinifraktsiooni. Pärast bensiini eraldamist on see sobiv lähteaine katalüütiliseks krakkimiseks.

Koksistamiseks kasutatakse tavaliselt kõrgemate keemistemperatuuridega destillatsioonijääke, mille kõrgrõhuline krakkimine ei ole otstarbekohane. Koksistamine toimub enamasti vedelfaasis atmosfäärirõhul $450\text{--}480^{\circ}\text{C}$ juures. Kaasajal tuntakse mitmesuguseid koksistamismeetodeid, millest levinumad on kuumutamine perioodiliselt töötavates metallkuubides, poolperioodiliselt töötavates keraamilistes ahjudes või tahkel soojuskandjal.

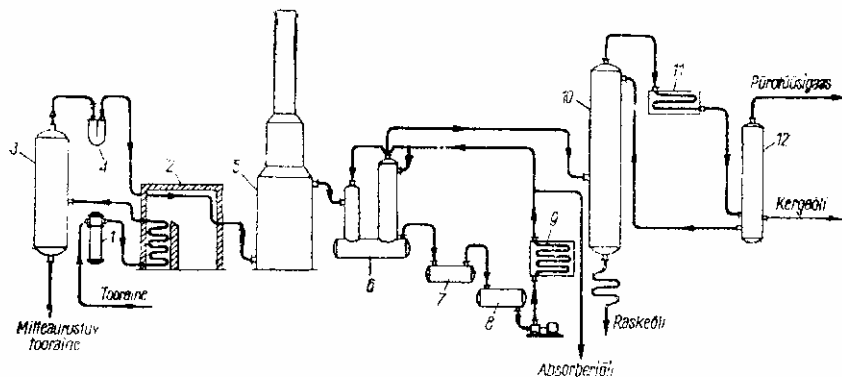
Naftaprodukte **pürolüüsitakse** enamasti atmosfäärirõhul temperatuuril $650\text{--}750^{\circ}\text{C}$.

Seega on pürolüüs madalrõhuline aurufaasiline krakkimine rangetes tingimustes. Varem loeti pürolüüsi peaeesmärgiks aromaatsete süsivesinike saamist. Viimasel ajal on aga hakanud levima mitmesuguseid katalüütilisi aromatiseerimise meetodeid, mistõttu praegu vaadeldakse pürolüüsi peamiselt kui meetodit

olefiiniderikka gaasi saamiseks. Gaasi saagis pürolüüsil ulatub kuni 50% lähteainest ning gaas sisaldab 30–40% olefiinseid süsivesinikke.

Aromaatsete süsivesinike tootmiseks on sobiva lähteaine naftense iseloomuga petrooleumi fraktsioon, olefiiniderikast gaasi võib aga saada ka rasketest fraktsioonidest.

Pürolüüs toimub tavaliselt pidevalt töötavas seadmes (joonis 31).



Joonis 31. Nafta pürolüüsi skeem. 1 – soojusvaheti; 2 – toruahju; 3 – aurusti; 4 – separaator; 5 – reaktsioonikamber; 6 – tahma absorber; 7 – tahma sadesti; 8 – absorberitõli vahepaak; 9 – jahuti; 10 – rektifikatsioonikolonn; 11 – kondensaator; 12 – separaator.

Pürolüüsi tooraine soojendatakse soojusvahetis 1 ja toruahju 2 konvektsioonisektsioonis ning suunatakse siis aurustisse 3, kus temast eraldatakse mitteaurustuv osa. Aur eraldatakse vedelikutilkadest separaatoris 4 ja kuumutatakse seejärel toruahju radiatsioonitsoonis reaktsioonitemperatuurini. Pürolüüsireaktsioonid lõpevad reaktsiooniklambris 5. Reaktsiooniproduktid puhastatakse tahmast absorberis (hüdraulikus) 6 pesemisel tsirkuleeriva õliga ja jagatakse siis kolonnis 10 kahte ossa.

Kolonni tipust saadakse gaasid ja kergeõli, põhjast aga raskeõli.

Tavaliselt eraldatakse fraktsioneerimisel pürolüüsi vedelproduktidest kõrge lahutusvõimega rektifikatsiooni-scadmes puhtad aromaatsed süsivesinikud (benseen, toluen, ksüleenid, naftaleen), gaas aga suunatakse töötlemisele ja lahutamisele.

6.6.3. Katalüütiline krakkimine

Katalüütilise krakkimise all mõeldakse nafta süsivesinike termilist lõhustamist katalüsaatorit juuresolekul.

Katalüütiline krakkimine viiakse läbi suhteliselt laia naftafraktsiooni aurude kokkupuutel katalüsaatoriga temperatuuril umbes 480°C ja atmosfäärirõhul. Sobiv katalüsaator võimaldab termilist destruktsiooni selektiivselt suunata ning saada kvaliteetsemat bensiini.

Toime järgi süsivesinike termilise lõhustumise reaktsioonidele võib katalüütilise krakkimise katalüsaatorid jagada kahte liiki:

- 1) **kontaktkatalüsaatorid** (metallid ja metallide oksiidid) soodustavad tsükliseerumist ja dehüdrogeenimist;
- 2) **komplekse moodustavad katalüsaatorid** (alumiiniumkloriid, raud(III)kloriid, alumiiniumsilikaadid jne) soodustavad vesiniku ümberjaotumist ja isomerisatsiooni. Tööstuses on kõige enam levinud alumiiniumsilikaatkatalüsaatorid.

Katalüütilisel krakkimisel toimub keemiline reaktsioon katalüsaatori pinnal. Seetõttu lõhustuvadki eelkõige need süsivesinikud, mis adsorbeeruvad katalüsaatorile kõige tugevamini. Eri süsivesinikrühmade adsorptsioonivõime on aga peaaegu vastupidine nende termilisele labiilsusele ja alaneb reas: polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud → polütsüklilised nafteensed ja hüdroaromaatsed süsivesinikud → alküülitud nafteensed süsivesinikud → parafiinsed süsivesinikud. Seetõttu on ka rühmade lõhustumise järjekord katalüütilisel krakkimisel peaaegu vastupidine nende lõhustumise järjekorrale termilisel krakkimisel.

Nafteenid lõhustuvad isoparafiinideks, isomeriseeruvad või dehüdrogeenitakse kuni aromaatsete süsivesinikeni. Alküülbensiini homoloogid desalküüluvad, moodustades olefiinseid ja aromaatseid süsivesinikke. Parafiinid ja pika külghelaga nafteenid lõhustuvad madalmolekulaarseteks olefiinideks.

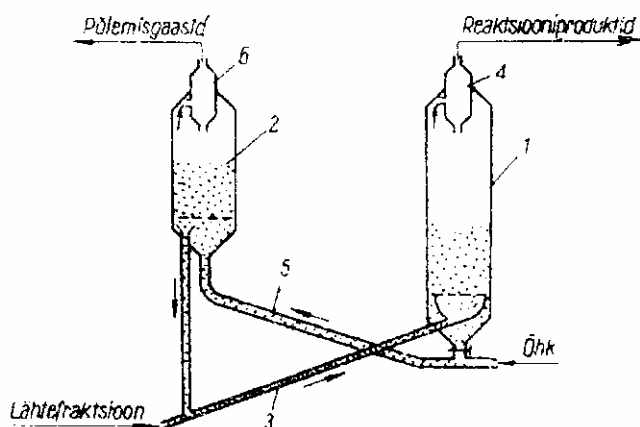
Katalüütilise krakkimise tulemusena tekivad gaasid, bensiin, vedel jääk (flegma) ja koks. Gaas, bensiin ja flegma on kogu krakkprotsessi vältel aurufaasis, koks aga sadestub katalüsaatori pinnale, vähendades viimase aktiivsust. Kuna koksi peamiseks allikaks on aromaatsed süsivesinikud, on soovitatav, et katalüütilise krakkimise lähteaine koosneb peamiselt mittearomaatsetest ühenditest. Bensiini saamise seisukohalt on sobivaim lähteaine nafteense iseloomuga fraktsioon.

Tavaliselt viiakse katalüütiline krakkimine läbi vaid sellise sügavuseni, et nafteenid jõuaksid lõhustuda, parafiinid aga mitte (viimased annavad peamiselt gaasi). Seega rikastub katalüütilise krakkimise flegma parafiinsete süsivesinike poolest, mistõttu seda kasutatakse tavaliselt diislikütusena. Bensiin koosneb peaaesjalikult isoparafiinidest, naftenestest ja aromaatsetest süsivesinikest. Ta on kõrge oktaanarvuga (75–82), tundlik antidetonatsiooniliste lisandite suhtes ja keemiliselt stabiilne. Katalüütilise krakkimise gaas on rikas küllastumata süsivesinike, eriti just C₃-C₄-fraktsiooni poolest.

Peamiseks tehnilisteks probleemideks katalüütilisel krakkimisel on koksiga kattunud katalüsaatori aktiivsuse taastamine. Tavaliselt regebereeritakse katalüsaator koksi mahapõletamisega õhuvoolus. Katalüsaatori riknemise vältimiseks peab koksi põletama mõõdukal temperatuuril (mitte üle 500–550°C) ja hõlpsasti reguleeritavalt.

Reaktoris asetseva liikumatu katalüsaatorikihi puhul peaks krakkimine olema perioodiline protsess: teatavate ajavahemike järel on vaja reaktor ümber lülitada kord töö-, kord regenereerimistsüklile. Perioodilisusega

seotud ehamugavuste vältimiseks viiakse katalüütiline krakkimine tavaliselt läbi kas liikuvale granuleeritud katalüsaatoril või keevkihis tolmkatalüsaatoril.



Joonis 32. Keevkihis krakkimise skeem.

1 – reaktor; 2 – regeneraator; 3, 5 – torud katalüsaatori transportimiseks; 4, 6 – tsüklonid.

Keevkihis krakkimise seade (joonis 32) koosneb kahest põhiaparaadist: reaktorist 1 ja regeneraatorist 2. Aurustatud tooraine suunatakse torus 3 voolava regenereeritud tolmkatalüsaatoriga (terade suurus 0,02–0,08 mm) reaktoris 1 ja krakitakse seal keevkihis. Aurufaasis krakkproduktid eraldatakse katalüsaatoritolmust tsüklonis 4 ja suunatakse edasi fraktsioneerivasse kolonni. Koksiga kattunud katalüsaator puhutakse õhuga mööda toru 5 regeneraatorisse 2, kus katalüsaatorilt põletatakse maha koks. Põlemisgaasid puhastatakse katalüsaatoritolmust tsüklonis 6 ja kasutatakse tavaliselt utilisaatorkatlas veeauru tootmiseks. Regenereeritud katalüsaator suunatakse koos aurustatud toorainega uuesti reaktoris.

6.6.4. Mootorikütuste reformeerimine

Primaardestillatsioonil või krakkimisel saadud bensiinid ei vasta sageli nõuetele. Peamisteks puudusteks on kas liiga madal oktaanarv, suur väävlisisaldus või mitteküllaldane keemiline stabiilsus. Kvaliteedi parandamiseks bensiini sageli reformeeritakse, s.o muudetakse selle koostisse kuuluvate süsivesinike keemilist struktuuri ilma nende destruksioonita.

Reformeerimine oktaanarvu tõstmise eesmärgil on tavaliselt kas süsivesinike isomeerimine, dehüdrogeeniv tsükliseerimine või naftenide dehüdrogeenimine. Keemilise stabiilsuse parandamisel ja väävlisisalduse vähendamisel toimub väävliühendite ja küllastumata süsivesinike osaline hüdrogeenimine, kusjuures moodustuvad vesiniksulfiid ja küllastunud süsivesinikud.

Tööstuses on kõige levinum reformeerimine vesiniku atmosfääris (**hüdroforming**) temperatuuril 450–530°C ja rõhul kuni 5 000 kN/m², mille puhul kulgevad suuremas või vähemas ulatuses kõik ülalnimetatud reaktsioonid. Küllastumata süsivesinike hüdrogeenimiseks vajalik vesinik saadakse tavaliselt parafiinsete süsivesinike dehüdrogeenivast tsükliseerimisest või naftensete süsivesinike aromatiseerimisest, kus eraldub vesinik. Sel juhul nimetatakse protsessi autohüdroforminguks.

Sõltuvalt lähtekütuse väävlisisaldusest võib hüdrogeenivat reformeerimist korraldada kahel viisil: kas keevkihis molübdeenkatalüsaatoril või statsionaarsel platinakatalüsaatoril (**platforming**). Molübdeenkatalüsaator kattub kiiresti koksiga ja vajab seetõttu sagedast regenereerimist. Platinakatalüsaatoril seevastu koksi praktiliselt ei teki, kuid ta on väga tundlik väävli mürgistava toime suhtes.

Hüdrogeeniv stabiliseerimine (rafineerimine) seisneb destillaatise hüdrogeenimises pehmetes tingimustes (temperatuuril 350–450°C ja rõhul kuni 5 000 kN/m²) kroom-, molübdeen- või koobaltkatalüsaatoritel.

Süsivesinike reformeerimise protsessid, mis nafta töötlemisel viiakse läbi süsivesinikrühmade segudega peamiselt mootorikütuste kvaliteedi parandamiseks, leiavad laialdast kasutamist ka keemiatööstuses. Viimasel juhul kasutatakse tooraineks juba individuaalseid süsivesinikke, mis võimaldab reaktsioone suunata kindla produkti saamise suunas.

6.7. Süsivesinikgaaside töötlemine

6.7.1. Süsivesinikgaaside koostis ja töötlemise põhimõtted

Looduslik gaas (maagaas) on maapõuest ammutatav põlevgaas, mis koosneb peamiselt metaanist ja kasutatakse kas gaaskütusena või keemiatööstuse toorainena.

Peale loodusliku gaasi saadakse kõrgekalorilisi süsivesinikgaase veel nafta tootmise ja töötlemise kõrvalproduktidena. Nendest nafta **kõrvalgaas**, mis väljub naftapuuraugust koos naftaga, sisaldab peale metaani märgatavas koguses ka teisi küllastunud süsivesinikke (etaan, propaan jne). **Nafta töötlemistehaste gaasid** saadakse nafta destruktiivse või reformeeriva töötlemise protsessidest ja võivad vastavalt sellele olla väga erineva koostisega. Tavaliselt sisaldavad need suures koguses olefiinseid süsivesinikke ja on seetõttu keemiliseks töötlemiseks kõige sobivamad.

Mõne iseloomuliku süsivesinikgaasi koostis on toodud tabelis 14.

Tabel 14. Naftagaaside koostis.

Gaasi komponent	Lääne-Ukraina (Dašava) looduslik gaas	Išimbai nafta kõrvalgaas	Termilise krakkimise gaas	Katalüütilise krakkimise gaas
H ₂	-	-	3	1,5
CH ₄	98	44-45	50	9
C ₂ H ₆	0,5	17-20	17	8
C ₃ H ₈	0,2	16	10	15
C ₄ H ₁₀	0,1	5,5	5	30
C ₅ H ₁₂ ja kõrgemad	-	2,5	-	-
C ₂ H ₄	-	-	2	2,5
C ₃ H ₆	-	-	8	17
C ₄ H ₈	-	-	5	17
H ₂ S	-	5	-	-
CO ₂	0,1	0,3	-	-
N ₂	0,6	-	-	-

Looduslikku gaasi, nafta kõrvalgaasi ja nafta töötlemistehaste gaasi nimetatakse **naftagaasideks**. Nende töötlemise põhimõtted on suures osas sarnased.

Märgatava osa looduslikust gaasist kasutatakse pärast tolmut puhastamist tahma tootmiseks. Viimane on asendamatu materjal kummitööstuses ning trükivärvide, elektriisolatsioonimaterjalide jm saamisel.

Kui naftagaase kasutatakse kütusena, seisneb nende töötlemine peamiselt ebasoovitavatest lisanditest (tolm, vesiniksulfiid, niiskus) puhastamises ja gaasis aurudena sisalduvate kergesti lenduvate vedelate süsivesinike (gaasbensiini) püüdmises.

Süsivesinikgaaside kasutamisel keemiatööstuse toorainena lahustatakse nad sageli individuaalseteks ühenditeks. Seda võtet kasutatakse ka propaani-butaanifraktsiooni saamise eesmärgil. Propaani-butaanifraktsioon on gaasiseus sageli ebasoovitav komponent, kuid kergesti veeldatav (rõhul umbes 1 200 kN/m²) ja seetõttu kasutatav mugava, hõlpsasti balloonis transporditava gaaskütusena koduses majapidamises, kommunaalteenustes või tööstuses.

Süsivesinikgaaside või nende teatavate komponentide keemiline reformeerimine on otseselt seotud gaasi kasutamisega keemiliseks sünteesiks. Seetõttu vaadeldakse gaastooraine reformeerimise protsesse põhiorgaanilise sünteesi juures.

6.7.2. Gaaside kuivatamine ja puhastamine

Enne gaaside kasutamist tuleb nad hoolikalt kuivatada ja puhastada ebasoovitavatest lisanditest.

Niiskus gaasis on ebasoovitav järgmistel põhjustel:

- veeaurude kondenseerumise ja jäätumise tagajärjel võivad ummistuda gaasijuhtmed;
- süsivesinikud moodustavad veeaurudega tahkeid hüdraate (näiteks $C_2H_6 \cdot 7H_2O$);
- niiskus mõjub kahjustavalt paljudele gaaside töötlemisel kasutatavatele katalüsaatoritele ($AlCl_3$ jt).

Gaase kuivatatakse kas absorbentide või adsorbentide abil. Tööstuses on levinumad absorbendid dietüleenglükool (2,2'-oksüdictanool) $(HOCH_2CH_2)_2O$ ja kaltsiumkloriidi vesilahus. Absorptsioonkuivatus seisneb gaasi pesemises absorbendiga taldrik- või täidiskruuberis. Veega küllastunud absorbent regenereeritakse destilleerimisel.

Peamised adsorbendid, mida kasutatakse gaasi kuivatamisel on granuleeritud kaltsiumkloriid, silikageel, sulatatud naatriumhüdroksiid jne. Adsorptsioonkuivatust kasutatakse tavaliselt juba eelnevalt komprimeeritud gaaside puhul, kui nõutakse niiskustäielikku eraldamist. Kuivatamine seisneb gaasi juhtimises läbi adsorbendikihi.

Peamiseks ebasoovitavaks lisandiks süsivesinikgaasides on vesiniksulfiid. See korrodeerib aparatuuri ja gaasijuhtmeid ning moodustab põlemisel samuti korrodeeriva ja mürgise SO_2 . Gaaside keemilisel töötlemisel on vesiniksulfiid jt väävli ühendid katalüsaatorite mürgid.

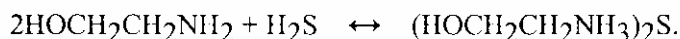
Gaaside puhastamiseks vesiniksulfiidist tuntakse palju meetodeid. Need võib jagada kahte suurde rühma:

- 1) **kuivmeetodid**, mille puhul gaas puhastatakse tahkete adsorbentidega (soorauamuld, aktiivsüsi) ja
- 2) **märgmeetodid**, mille puhul kasutatakse vedelaid reagente või absorbente.

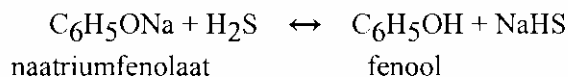
Märgpuhastuse seadmed on kompaktsed, odavad ja hõlpsasti automatiseeritavad. Süsivesinikgaaside puhastamisel on kõige enam levinud nn **ringprotsessid**, mille puhul seadmes tsirkuleeriv absorbent moodustab vesiniksulfiidiga kergesti lõhustuva keemilise ühendi. Viimase tekkimisel absorbeeritakse vesiniksulfiid gaasist, lõhustaumisel aga eraldatakse praktiliselt täielikult absorbendist.

Ringprotsessidel kasutatakse absorbendina kas nõrkade orgaaniliste aluste (näiteks aminoalkoholide) või tugeva aluse ja nõrga happe soolade (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , C_6H_5ONa , K_3PO_4 , orgaaniliste aminohapete kaaliumsoolade jne) vesilahuseid.

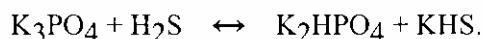
Etanoolamiinide (2-aminoetanoolide) vesilahused absorbeerivad vesiniksulfiidi madalal temperatuuril, kuumutamisel aga tekkinud ühend laguned, eraldades vesiniksulfiidi:



Tugeva aluse ja nõrga happe soolast tõrjub happeliste omadustega vesiniksulfiid madalal temperatuuril välja happe või mitmealuselise happe vesiniksoola, kuumutamisel aga vesiniksulfiidi happelised omadused nõrgenevad ning ta tõrjutakse lahusest välja:



või



Seega põhinevad ringprotsessid absorbendi ja vesiniksulfiidi vahelisel tasakaalureaktsioonil, mis madalal temperatuuril kulgevad paremale, kõrgemal temperatuuril aga nihkub reaktsiooni tasakaal vasakule.

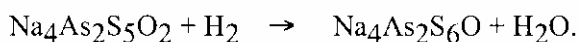
Kõikide ringprotsesside tehnoloogiline skeem (joonis 33) on põhimõtteliselt sarnane: seade peab koosnema täidis- või taldrikabsorbendist, kus gaas pestakse absorbendiga suhteliselt madalal temperatuuril (mitte üle $40^\circ C$), ja regeneraatorist, kus küllastunud absorbendist eraldatakse kuumutamisel vesiniksulfiid. Mõnikord viiakse väävelvesiniku täielikumaks eraldamiseks regeneratsioon läbi vaakumis või läbipuhumisel veeauruga.

Regenereerimisel eralduvat vesiniksulfiidi kasutatakse tavaliselt väävelhappe tootmiseks.

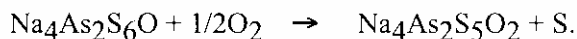
Ringprotsessidest peetakse ökonoomsemaks **etanoolamiinimeetodit**, kus absorbendina kasutatakse monoetanoolamiini (2-aminoetanooli) 15–30%-list vesilahust. Absorbent regenereeritakse kuumutamisel väikese ülerõhu all temperatuuril 120–130°C.

Ringprotsessides kasutatavad orgaanilised absorbendid on tavaliselt tundlikud gaasis sisalduva hapniku oksüdeeriva toime suhtes, kippudes viimase mõjul vaigustuma ja kaotades sellega oma absorbeerivad omadused. Seetõttu kasutatakse ringprotsesse peamiselt hapnikku mittesisaldavate naftagaaside puhastamisel. Tahkekütuste termilisel töötlemisel saadavates gaasides sisaldub aga alati teatav hulk hapnikku. Seepärast kasutatakse nende puhastamiseks sageli nn **oksüdatiivseid meetodeid**, mille puhul vesiniksulfiid oksüdeeritakse juba tehnoloogilises tsüklis kas elementaarseks väävliks või tiosulfaadiks.

Oksüdatiivsetest meetoditest on kõige enam levinud nn **arseeni-soodameetod**. Siin on absorbendiks arseenoksiidi As_2O_3 ja sooda vesilahus, mis väävelvesiniku ja hapniku toimel ("vananemisel") moodustab $Na_4As_2S_5O_2$. Viimane reageerib skruuberis gaasi vesiniksulfiidiga, sidudes selle vastavaks soolaks:



Küllastunud lahuse läbipuhumisel õhuhapnikuga taastatakse regeneraatoris aktiivne töölahus ning eraldub elementaarne väävel:

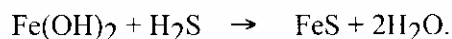
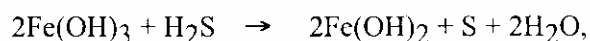
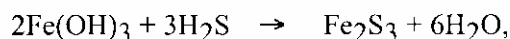


Väävel eraldatakse regeneraatorist peeneteralise kolloidse vahuna, regenereeritud pesulahus aga suunatakse tagasi tsükklisse.

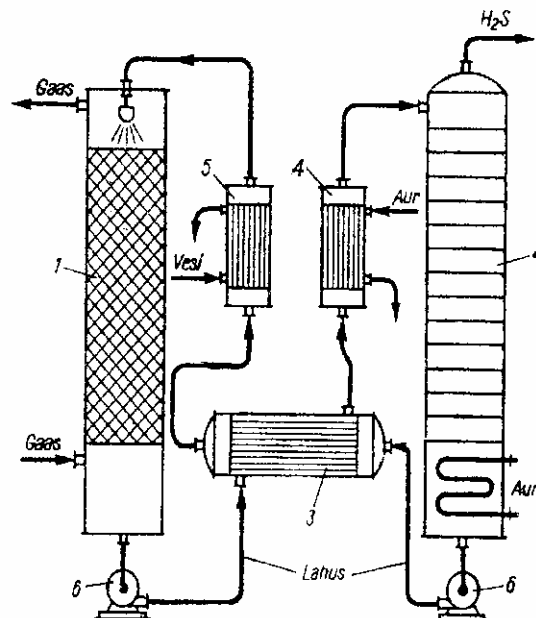
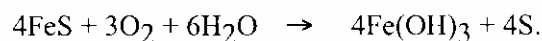
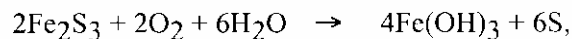
Arseeni-soodameetodil toimub nii gaasipuhastus kui ka regenereerimine temperatuuril 30–40°C. Meetodi peamiseks puuduseks on arseenisoolade mürgisus.

Enamiku märgmeetodite puhul on puhastusaste küllaldane gaasi kasutamiseks majapidamis- ($0,02 \text{ g/m}^3$) või isegi sünteesgaasina (2 mg/m^3). Mõnikord ei ole aga sügavpuhastus märgmeetodil otstarbekohane. Siis kasutatakse gaasi peenpuhastuseks kuivpuhastust soorauamullaga.

Rauamullameetod põhineb gaasi juhtimisel läbi raud(III)hüdrosiidi sisaldava poorse massi. $Fe(OH)_3$ reageerib gaasis sisalduva väävelvesinikuga, moodustades Fe_2S_3 või FeS :



Küllastunud puhastusmass regenereeritakse hapniku toimel. Poorses massis taastub seejuures raud(III)hüdrosiid, tekkiv elementaarne väävel jääb massi pinnale:



Joonis 33. Gaasi puhastamine vesiniksulfiididist etanoolamiinimenetlusel. 1 – absorber; 2 – regeneraator (desorber), 3 – soojusvaheti; 4 – eelsoojendi; 5 – jahuti; 6 – pumbad.

Süsinikdioksiidist ja väävelvesinikust puhastatud lähtegaas komprimeeritakse kolmeastmelise kompressori 1 kahes esimeses astmes rõhul umbes 1 500 kN/m² ja suunatakse läbi soojusvaheti 2 gaasbenssiini veeldamiskoloonni 3, mille tippu jahutatakse aurustuva ammoniaagiga. Temperatuuril umbes -40°C kondenseeruvad nelja ja enama süsiniku aatomiga süsivesinikud ning vesi. Osaliselt lahustuvad kondensaadis ka süsivesinikud C₂-C₃, mis eraldatakse kondensaadi soojendamisel veeauruga koloonni põhjas. Gaasbenssiini lõplik stabiliseerimine või lahutamine komponentideks toimub rektifitseerimisel täiendavas seadmes.

Veeldamiskoloonni 3 tipust väljuvad gaasid läbivad soojusvaheti 2 ja suunatakse kompressori 1 viimasesse astmesse, kus komprimeeritakse rõhuni umbes 3 000 kN/m². Komprimeeritud gaasid jahutatakse soojusvahetis 4 süsteemist väljuvate produktide ja ammoniaagiga ning suunatakse siis rektifitseerivas veeldamiskoloonni 5. Viimase ülaosa on mitmesektsiooniline. Sektsioonide jahutamine toimub erinevate jahutusagentidega: kõige alumist sektsiooni I jahutatakse rektifikatsioonikolonnist 7 tuleva aurustuva etaaniga (keemistemperatuur -88,7°C); sektsiooni II rektifikatsioonikolonnist 6 tuleva aurustuva eteeniga (keemistemperatuur -104°C); sektsiooni III spetsiaalsest kompressorseadmest rõhul umbes 2 500 kN/m² saadava veeldatud eteeniga pärast viimase drosseldamist; kõige ülemist sektsiooni IV koloonni tipust temperatuuril umbes -100°C väljuva mittekontseeruva gaasiga (CH₄ ja H₂) pärast drosseldamist rõhuni 100 kN/m².

Koloonnis 5 kondenseeruvad eteen, etaan, propeen ja propaan. Kondensaadist koloonni põhjas eraldatakse auruga soojendamisel lahustunud metaan. Veeldatud süsivesinikud C₂-C₃ suunatakse rektifikatsioonikoloonni 6, mille põhja soojendatakse auruga, tippu aga jahutatakse aurustuva ammoniaagiga. Koloonnis, mis töötab rõhul umbes 2 500 kN/m² eraldatakse veeldatud süsivesinikest eteen. Viimane suunatakse koloonni tipust veeldamiskoloonni 5 sektsiooni II jahutamiseks, põhjajääk (etaan, propeen, propaan) aga juhitakse rektifitseerimisele koloonni 7, kus eraldatakse tipuproduktina etaan, mis pärast drosseldamist kasutatakse veeldamiskoloonni 5 sektsiooni I jahutamiseks. Koloonni 7 põhjajääk (propaani-propeenifraktsioon) suunatakse läbi soojusvaheti 4 süsteemist välja.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. M. Veiderma, L. Mölder. 1970. Tähtsamate keemiasaaduste tehnoloogia. Tallinn.
2. R. Craig Schroll. 1992. Industrial Fire Protection Handbook. Lancaster.
3. Guiding Principles for Chemical Accident. Prevention, Preparedness and Response. Environment Monograph No 51. Paris. 1992.

