

Вступ

Хімічна промисловість дедалі більше розвивається, виробляє безліч необхідних речовин. Створюються новітні технології, сучасні хімічні виробництва, стають до ладу потужні металургійні та гірничорудні комбінати.

Протягом усього свого існування хімія завжди допомагала і продовжує допомагати людині в її практичній діяльності. Без хімії неможливий розвиток паливно-енергетичного комплексу, металургії, транспорту, зв'язку, будівництва, електроніки, сільського господарства, сфери побуту тощо.

На жаль, останніми роками в Україні спостерігається зниження рівня хімічної освіти, а також сформувалося ставлення до цього предмету як до складного, важкого для сприйняття і, головне, як такого, що є незатребуваним у подальшому житті та професійній діяльності.

Але сучасне суспільство потребує освіченої молоді, яка у своїй професійній діяльності мала б здібності до впровадження власних розробок у різноманітних галузях науки, техніки, сільськогосподарського виробництва. Така успішна діяльність можлива тільки на основі гармонійного розуміння матеріального світу, довілля, свідомого пошуку власного місця в повсякденному житті. Тому знання з природничих дисциплін, у тому числі з хімії, стають необхідним базисом для забезпечення плідної професійної діяльності випускників ВНЗ та здатності вирішувати проблеми сьогодення та можливі майбутні глобальні питання.

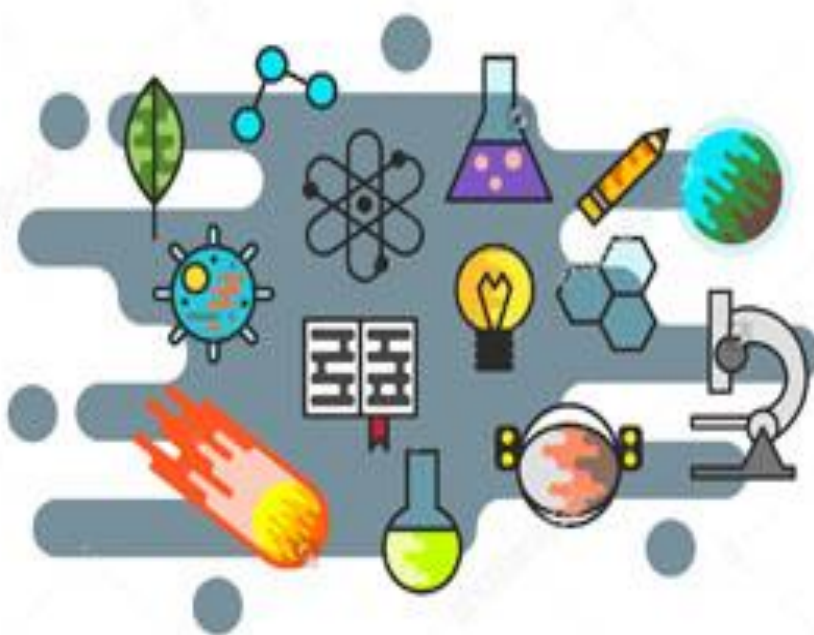
Хімія, як природнича наука є частиною духовної і матеріальної культури людства, а хімічна освіта складовою загальної культури особистості, яка живе, навчається, працює, творить в умовах використання високих технологій, змушена протистояти екологічним ризикам, зазнає різнобічних впливів інформації. Хімічні знання створюють підґрунтя

реалістичного ставлення до навколишнього світу, в якому значне місце посідає взаємодія людини і речовини, сприяють розкриттю таємниць живого через пізнання процесів життєдіяльності організмів на молекулярному рівні.

Оволодіння знаннями з основних природничих дисциплін під час навчання стає запорукою формування у студентів фундаментального світогляду (системи поглядів, понять, уявлень) щодо природи об'єктів та навколишнього світу. Саме розширення та вдосконалення фундаментальної підготовки дозволяє сформувати фахівців, які здатні до нестандартного мислення, аналізу, систематизації та узагальнення одержаної інформації, вирішення реальних технічних завдань.

Однією із ключових компетентностей Нової української школи є компетентність у природничих науках і технологіях, що включає в себе наукове розуміння природи і сучасних технологій, а також здатність застосовувати його в практичній діяльності. Тому надзвичайно важливим є вивчення хімічних технологій в курсі хімії.

Сучасний прогрес неможливий без хімії!



РОЗДІЛ 1. ПРОМИСЛОВЕ ВИРОБНИЦТВО НАЙВАЖЛИВІШИХ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

1.1. Виробництво сульфатної кислоти

Сульфатна кислота за різноманітністю й обсягом застосування належить до найважливіших продуктів хімічного виробництва. Багато галузей промисловості потребують сульфатної кислоти.

Користуючись Рис.1, пригадайте, яке застосування має сульфатна кислота.



Рис.1. Схема застосування сульфатної кислоти

Сировина. Для виробництва сульфатної кислоти використовують різні сульфуровмісні речовини. Це можуть бути як природні матеріали,

так і відходи інших виробництв, а також газуваті продукти випалювання сульфідів кольорових металів (Рис. 2).



Рис.2. Схема сировини для виробництва сульфатної кислоти

Нині найчастіше використовують залізний колчедан — поширену природну мінеральну сировину (Рис.3). Найчастіше зустрічається у вигляді суцільних зернистих мас. Утворює зернисті скупчення (колчеданні поклади): кулясті, ниркоподібні і променисто-концентричні агрегати, а також вкраплення у різних породах. Це — один з найпоширеніших сульфідів осадових і гідротермальних родовищ. Утворюється також при магматичних і контактово-метасоматичних процесах. Окиснюючись, переходить у сульфати феруму, кінцевий продукт цього процесу — лимоніт. Він містить від 40 до 50 % Сульфуру, решта — домішки сполук Кобальту, Ніколу, Арсену, Селену, Купруму, Цинку тощо. Це означає, що руду потрібно переробляти комплексно, без відходів, а отже, значно зменшити вартість сульфатної кислоти.



Рис.3. Залізний колчедан (пірит)

Запаси самородної сірки у природі невеликі. Однак з погляду сучасних вимог щодо підвищення ефективності виробництва сульфатної кислоти й охорони довкілля самородна сірка — один із найкращих видів природної сировини (Рис.4).



Рис.4. Самородна сірка

. Внаслідок її спалювання добувають газ з великим вмістом сульфур(IV) оксиду SO_2 , який практично не потребує спеціального

очищення. Це має велике значення для контактного способу добування сульфатної кислоти, тому використання саме цієї сировини збільшується.

Проте найдешевшу сульфатну кислоту виробляють на заводах, що використовують відходи інших виробництв як сировину, — коксохімічних, нафтопереробних, кольорової металургії. Ефективність такої сировини очевидна ще й тому, що її використання дає змогу зменшувати викиди в атмосферу речовин, які згубно впливають на рослини, тварин і людей.

Отже, як сировину в основному використовують пірит FeS_2 . З нього добувають сульфур (IV) оксид SO_2 , далі — сульфур (VI) оксид SO_3 і, нарешті, сульфатну кислоту. Ці перетворення й відображають три стадії виробництва сульфатної кислоти (Рис.5).

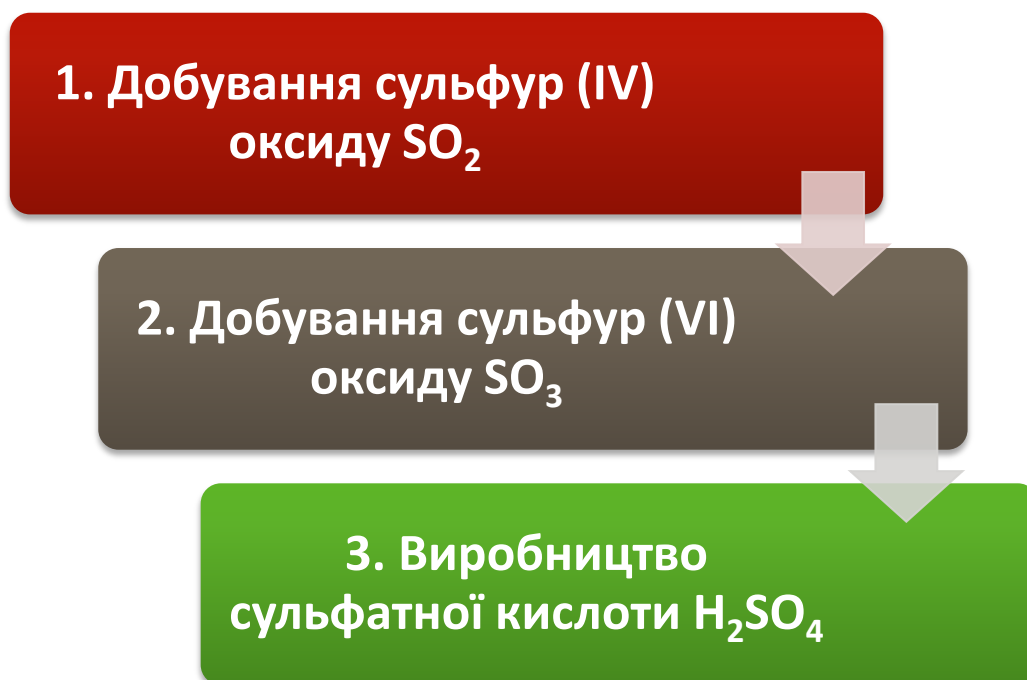
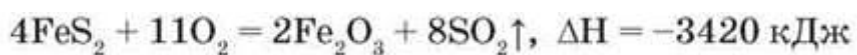


Рис. 5. Стадії виробництва сульфатної кислоти

Перша стадія — добування сульфур (IV) оксиду SO_2 випалюванням піриту FeS_2 . Процес починається за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$, а далі — за рахунок виділеної під час реакції теплоти:



Реакція випалювання залізного колчедану є необоротною, екзотермічною, гетерогенною, некаталітичною.

У піч для випалювання надходить пірит FeS_2 . Але він може утворити спечений щільний шар, і реакція загальмується. Тому в піч знизу вдувається повітря (Рис.6). Шар піриту розпушується (його називають «киплячим шаром»), швидкість реакції зростає, оскільки всередині відбувається інтенсивне перемішування твердого реагенту з киснем. Температура в печі сягає 800°C . Надлишок теплоти реакції відводиться. (за принципом теплообміну).

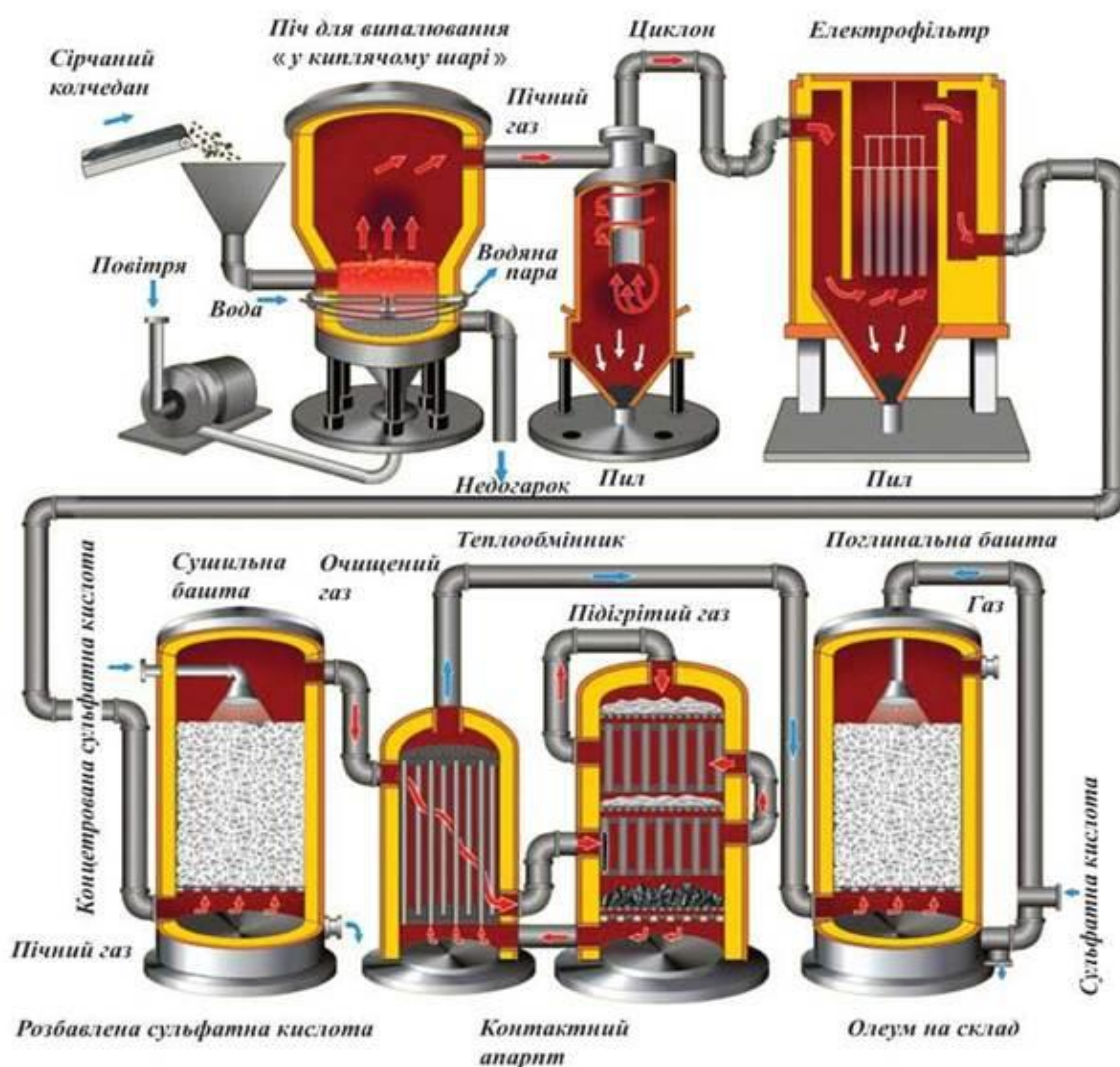
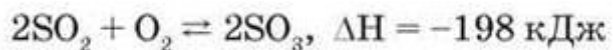


Рис.6. Схема виробництва сульфатної кислоти

Друга стадія — окиснення сульфур (IV) оксиду:



Реакція окиснення сульфур (IV) оксиду є оборотною, екзотермічною, гетерогенно-каталітичною.

Відхідний газ, отриманий на першій стадії, потрапляє з печі у циклон, потім — в електрофільтр, де очищується від пилу. Далі його промивають водою і концентрованою сульфатною кислотою, щоб очистити від каталітичної отрути. Промивання ведуть протитечією, при цьому газ охолоджується. Тому перед окисненням газ SO_2 нагрівають у теплообмінниках. Очищений і підігрітий газ потрапляє в контактний апарат. Тут він контактує з каталізатором, розміщеним шарами на спеціальних решітках.

У процесі окиснення виділяється велика кількість теплоти, яка відводиться на теплообмінники, де підігрівається газ, що надходить. Це дає змогу заощаджувати паливо й водночас підтримувати оптимальну температуру процесу окиснення.

Третя стадія — утворення сульфатної кислоти:



Реакція утворення сульфатної кислоти є необоротною, екзотермічною, гетерогенною.

Поглинання сульфур триоксиду здійснюється не чистою водою, а концентрованим розчином сульфатної кислоти з масовою часткою води 0,02 — 2,0 %. У цьому випадку теплота, що виділяється, йде на нагрівання кислоти. Її температура лише трохи підвищується, тому кислота не випаровується і туману не утворює.

Цей процес відбувається у поглинальній башті — абсорбері — за принципом протитечії. Для збільшення площі поверхні зіткнення газу й рідини башту наповнюють насадкою з порцелянових кілець, які зрошуються сульфатною кислотою. Саме на поверхні кілець відбувається абсорбція сульфур(VI) оксиду плівкою концентрованого розчину кислоти.

Під час тривалого насичення газуватим SO_3 сульфатної кислоти утворюється олеум, що містить 100 %-ву сульфатну кислоту, в якій розчинений надлишковий SO_3 .

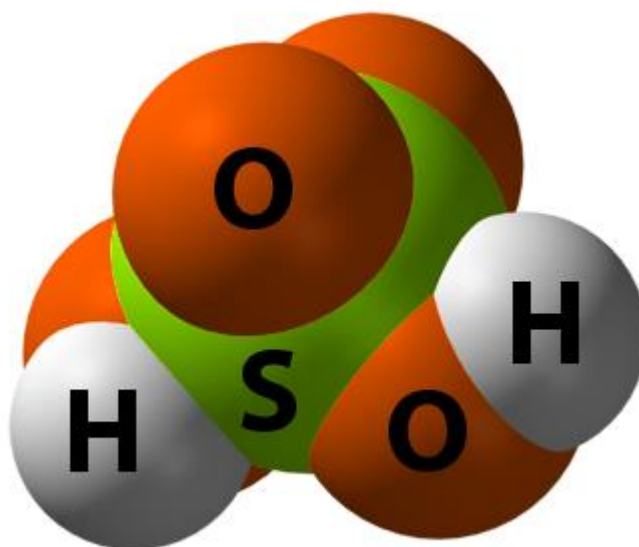
Олеум — димляча оліїста рідина, що є розчином SO_3 у безводній сульфатній кислоті. При розбавлянні водою одержують чисту сульфатну кислоту або її концентрований розчин — кінцеві продукти виробництва.

Сульфатна кислота має важливе значення для багатьох галузей народного господарства.

Сировиною для виробництва сульфатної кислоти можуть бути як природні матеріали (залізний колчедан, самородна сірка), так і відходи інших виробництв (сірководень — як складова відходів коксохімічних і нафтопереробних заводів, газуваті продукти випалювання сульфідних руд кольорових металів — як відходи кольорової металургії).

Виробництво сульфатної кислоти поділяється на три стадії: добування сульфур діоксиду, окиснення його і утворення сульфатної кислоти.

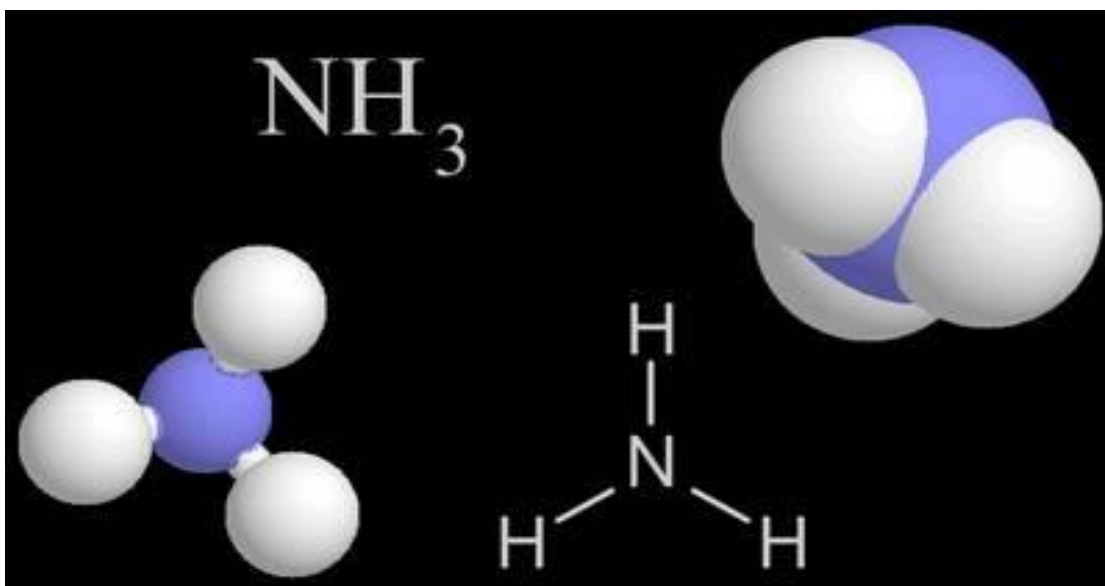
В основу технологічної схеми виробництва покладено наукові принципи хімічної технології: вибір сировини та її повне і комплексне використання; створення оптимальних умов для проведення хімічних реакцій, протитечія і теплообмін; збільшення площі поверхні зіткнення реагентів; безперервність процесу; захист довкілля і здоров'я людини.



Завдання для самоконтролю

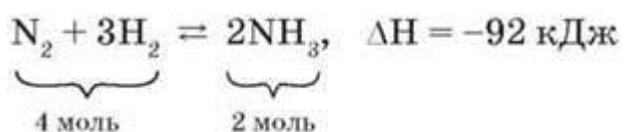
1. Які природні матеріали є сировиною для виробництва сульфатної кислоти?
2. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються в процесі добування сульфатної кислоти в промисловості. Обґрунтуйте оптимальні умови їх здійснення.
3. Поясніть терміни «моногідрат» і «олеум».
4. Як ви думаєте, чому перед надходженням суміші газів у контактний апарат її ретельно очищують?
5. Які наукові принципи хімічної технології покладено в основу технологічної схеми виробництва сульфатної кислоти?
6. Яку масу моногідрату можна добути з 5 т залізного колчедану, масова частка Сульфуру в якому 50 %?
7. Обчисліть масу розчину з масовою часткою сульфатної кислоти 25 %, який можна добути із 75 кг олеуму з масовою часткою SO_3 15 %/

1.2. Промисловий синтез амоніаку



На процес виробництва оптимальної кількості хімічної речовини, а також досягнення його максимальної якості впливає ряд факторів. Отримання амоніаку залежить від показників тиску, температури, наявності каталізатора, використовуваних речовин і способу вилучення отриманого матеріалу. Ці параметри необхідно правильно збалансувати для досягнення найбільшої прибутку від виробничого процесу.

У промисловості амоніак синтезують з простих речовин — азоту N₂ і водню H₂:



За яких умов здійснюється цей синтез, можна дізнатися з рівняння реакції. Однак для виробництва цього замало, бо основним завданням є не просто добування амоніаку, а добування найбільш економічним способом. Для цього необхідно з'ясувати оптимальні умови синтезу, тобто як досягти найбільшого виходу амоніаку, а процес — пришвидшити.

Звернімося до рівняння реакції. Що з нього видно?

1. Ця реакція є оборотною, отже, до кінця не відбувається, у процесі реакції встановлюється хімічна рівновага.
2. Реакція відбувається між газами зі зменшенням об'єму.
3. Реакція екзотермічна, її перебіг супроводжується виділенням теплоти.

Як саме керувати такою реакцією, пам'ятаючи, що виробництво амоніаку має бути економічно вигідним?

За принципом Ле Шательє: якщо система перебуває в стані рівноваги, то в процесі дії на неї сил, що викликають зміщення рівноваги, система переходить у такий стан, в якому ефект від цього впливу послаблюється.

Тож якщо реакція екзотермічна, то потрібно знизити температуру, щоб амоніак не розкладався. Однак зі зниженням температури швидкість реакції уповільнюється, тому доцільно використати каталізатор. Проте відомо, що каталізатор починає активно діяти лише при нагріванні до певної температури. Отже, знижувати температуру можна, але до певної межі.

Реакція між газами відбувається зі зменшенням об'єму. Це означає, що рівновага зміщуватиметься в бік утворення амоніаку за умови підвищеного тиску. Проте навіть за дуже високого тиску зв'язати весь азот і водень неможливо, а застосування високих тисків позначиться на вартості обладнання і затратах енергії при стисненні газової суміші.

Виходячи з умов процесу можна зробити висновок, що для синтезу амоніаку необхідно:

- а) застосувати невеликий тиск (30 МПа), що дає змогу змістити рівновагу в бік утворення амоніаку;
- б) використати каталізатор (губчасте залізо з домішками Al_2O_3);

в) підвищити температуру (до 450 — 550 °С).

Такі умови є оптимальними для економічно вигідного синтезу амоніаку.

Реакція відбувається в колоні синтезу (Рис 7). Вона складається з теплообмінника (нижня частина) і каталізаторної коробки (верхня частина), діаметр якої дещо менший, ніж внутрішній діаметр корпусу колони.

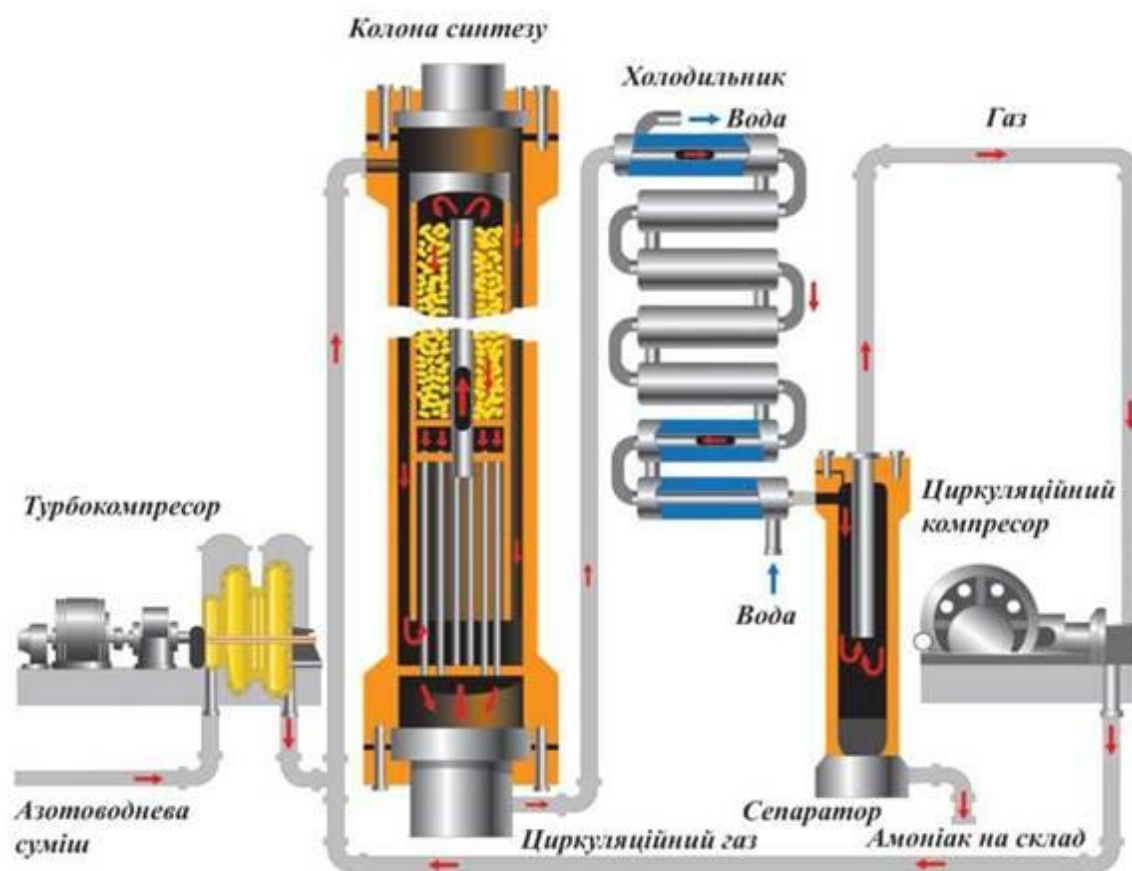


Рис.7. Промисловий синтез амоніаку

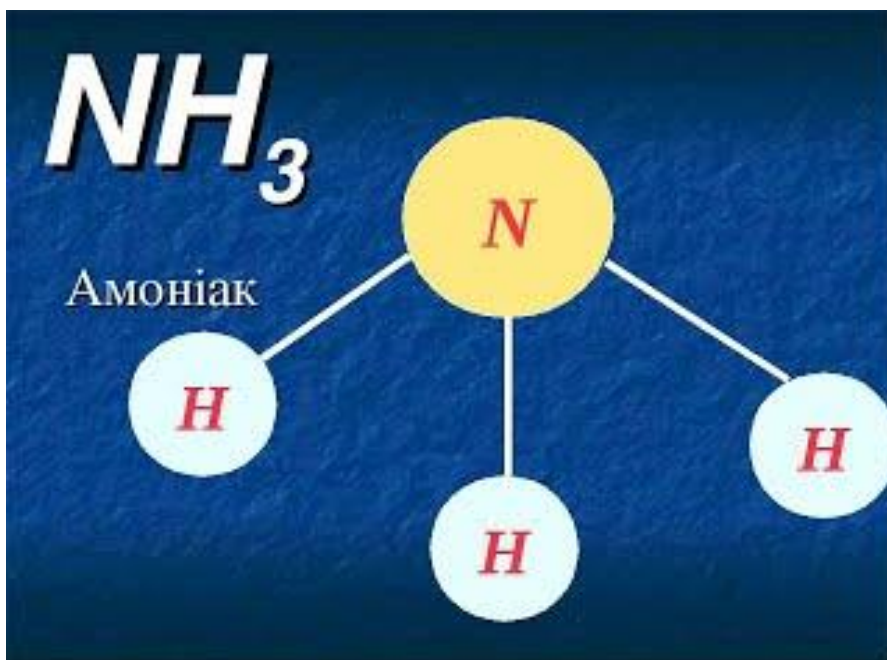
Отже, між каталізаторною коробкою і корпусом утворюється щілина. Холодна суміш азоту з воднем надходить у колону крізь цю щілину і запобігає перегріванню корпусу. Газова суміш іде донизу, проходить між гарячими трубками теплообмінника, нагрівається і потрапляє до коробки каталізатора. Саме тут, на каталізаторі, відбувається синтез амоніаку. При цьому виділяється багато теплоти. Гаряча суміш амоніаку, азоту й водню

надходить у трубки теплообмінника, нагріваючи їх. Відбувається теплообмін, теплота реакції утилізується — це один з важливих принципів сучасного виробництва.

Газ, що виходить з колони синтезу, містить 12—15 % амоніаку. Надалі в процесі виробництва використовують принцип циркуляції, за яким азот і водень, що не прореагували, відокремлюються від зрідженого амоніаку і знову повертаються в колону синтезу. Завдяки принципу циркуляції на сучасних заводах вихід амоніаку становить 96 — 98 %.

В Україні перший завод з виробництва синтетичного амоніаку став до ладу в 1933 р. у м. Горлівці Донецької області. Пізніше з'явилися заводи в Дніпродзержинську (1938), Сєверодонецьку (1958), Черкасах (1962), Рівному (1965). Нині тривають дослідження щодо вдосконалення технології аміачного виробництва.

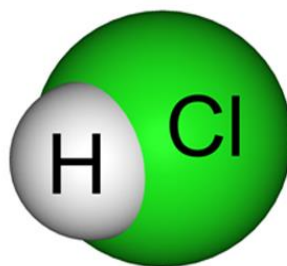




Завдання для самоконтролю

1. Які хімічні процеси лежать в основі промислового процесу добування амоніаку?
2. Назвіть оптимальні умови промислового синтезу амоніаку. Як вони узгоджуються з принципом Ле – Шательє? Дайте обґрунтовану відповідь, виходячи з рівняння реакції.
3. Спробуйте пояснити призначення кожного з апаратів технологічної схеми виробництва амоніаку (Рис. 7). Поясніть принцип дії колони синтезу.
4. Корпус колони синтезу амоніаку вироблено із сталі. Відомо, що за високої температури і високого тиску водень і амоніак руйнують сталь. Яке інженерне рішення дає змогу захистити колону від хімічного руйнування?
5. Який об'єм водню (н.у.) необхідний для виробництва аміаку масою 2т, якщо вихід аміаку завдяки використанню циркуляції становить 90%

1.3. Виробництво хлоридної кислоти



Водний розчин хлороводню називається хлоридною або соляною кислотою. Хлоридна кислота знаходить широке застосування в ряді галузей народного господарства (Рис.8). Найбільше застосовується вона у хімічній промисловості для добування різних солей: хлориду цинку, хлориду барію та ін., а також для виробництва барвників, лікарських препаратів тощо. Багато хлоридної кислоти споживає також металургійна промисловість для виділення кольорових і рідкісних металів з їх природних сумішей. У хімічних лабораторіях хлоридна кислота належить до найуживаніших реактивів. У невеликих кількостях з неї також одержують водень і хлор.



Рис. 8. Застосування хлоридної кислоти

В лабораторіях хлоридну кислоту добувають дією концентрованої сульфатної кислоти на натрій хлорид при нагріванні (Рис.9):

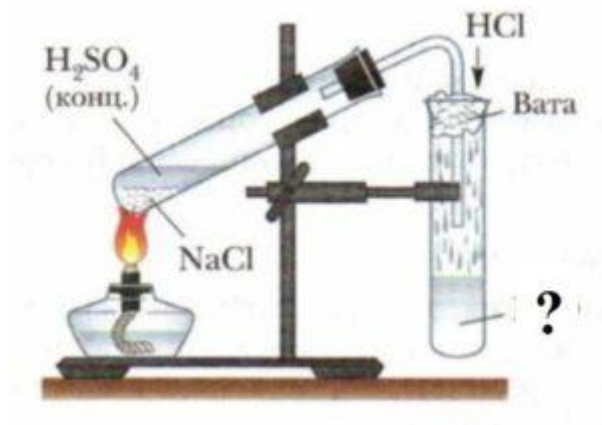
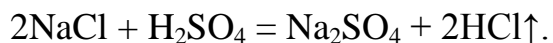
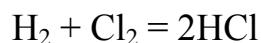


Рис.9. Лабораторний спосіб добування хлоридної кислоти

Спосіб, що базується на реакції взаємодії між NaCl і концентрованою H_2SO_4 , називається сульфатним. Спосіб, що базується на реакції горіння водню у хлорі, називається синтетичним. Ці гази спалюють у контактних печах:



В обох випадках хлороводень, що утворюється, поглинається водою в спеціальних поглинальних баштах. Газ і вода рухаються протитечією (газ — знизу вгору, вода — згори вниз) для повнішого розчинення газу у воді.

Отже, у промисловості хлоридну кислоту отримують наступними способами:

- сульфатним;
- синтетичним,
- з абгазів (побічних газів) ряду процесів.

Виробництво хлоридної кислоти (реактивної, отриманої сульфатним способом, синтетичної, абгазної) полягає в отриманні HCl з подальшою його абсорбцією водою. Залежно від способу відведення теплоти абсорбції, яка досягає 72,8 кДж / моль, процеси поділяються на ізотермічні (при постійній температурі), адіабатичні (без теплообміну з навколишнім середовищем) і комбіновані. Сульфатний метод заснований на взаємодії хлориду натрію NaCl з концентрованою сульфатною кислотою H_2SO_4 при 500-550° С. Реакційні газы, що відходять від муфельних печей, містять 50-65% хлороводню, а газы від реакторів з киплячим шаром - до 5% HCl . В основі прямого синтезу хлоридної кислоти лежить ланцюгова реакція горіння:



Реакція ініціюється світлом, вологою, твердими пористими речовинами (деревне вугілля, пориста платина) і деякими мінеральними речовинами (кварц, глина). Синтез в камерах спалювання ведуть з надлишком в 5-10% H_2 . Камери виконані зі сталі, графіту, кварцу, вогнетривкої цегли. Найбільш сучасним матеріалом, який запобігає забрудненню продукту, є графіт.

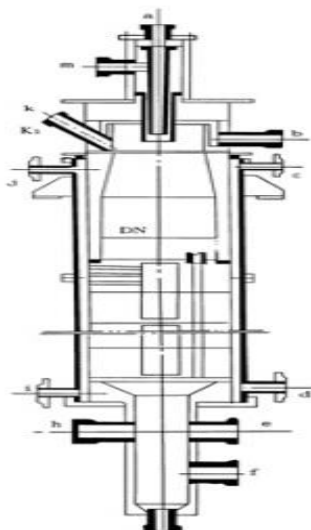
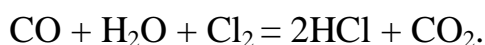


Рис.10. Графітова піч синтезу хлороводню

Для запобігання вибухового характеру горіння реагенти змішують безпосередньо в факелі полум'я пальника. У верхній зоні камер спалювання встановлюють теплообмінники для охолодження реакційних газів до 150-160 °С. Потужність сучасних графітових печей досягає 65т / добу (в перерахунку на хлоридну кислоту містить 35% HCl). У разі дефіциту водню застосовують різні модифікації процесу. Наприклад, пропускають суміш Cl₂ з водяною парою через шар пористого розпеченого вугілля при температурі 540 °.



Більше 90% хлоридної кислоти в світі в даний час отримують із абгазного хлороводню HCl, що утворюється під час хлорування і дегідрохлорування органічних сполук, піролізу хлорорганічних відходів, хлоридів металів, отриманні калійних нехлорованих добрив і ін.

Абгазні гази містять різні кількості хлороводню, інертні домішки, малорозчинні у воді органічні речовини (хлоробензен, хлорометан), водорозчинні речовини (оцтову кислоту, хлораль), кислі домішки і воду. При вмісті інертних домішок менше 40%, є доцільним застосування ізотермічної абсорбції: HCl в абгазних газах. Найбільш перспективними є абсорбери, що дозволяють добувати з вихідних продуктів від 65-85% HCl.

У промисловості для отримання хлоридної кислоти найбільш широко застосовують схеми адіабатичної абсорбції. Абгазні гази вводять в нижню частину абсорбера, а воду (або розведену хлоридну кислоту) - протитечією в верхню частину.

Хлоридна кислота нагрівається до температури кипіння завдяки температурі розчинення HCl. Температура абсорбції визначається температурою кипіння кислоти відповідної концентрації, максимальна температура кипіння – близько 110° С.

Типова схема адіабатичній абсорбції HCl з абгазів, що утворюються під час хлорування, представлена на Рис.11.

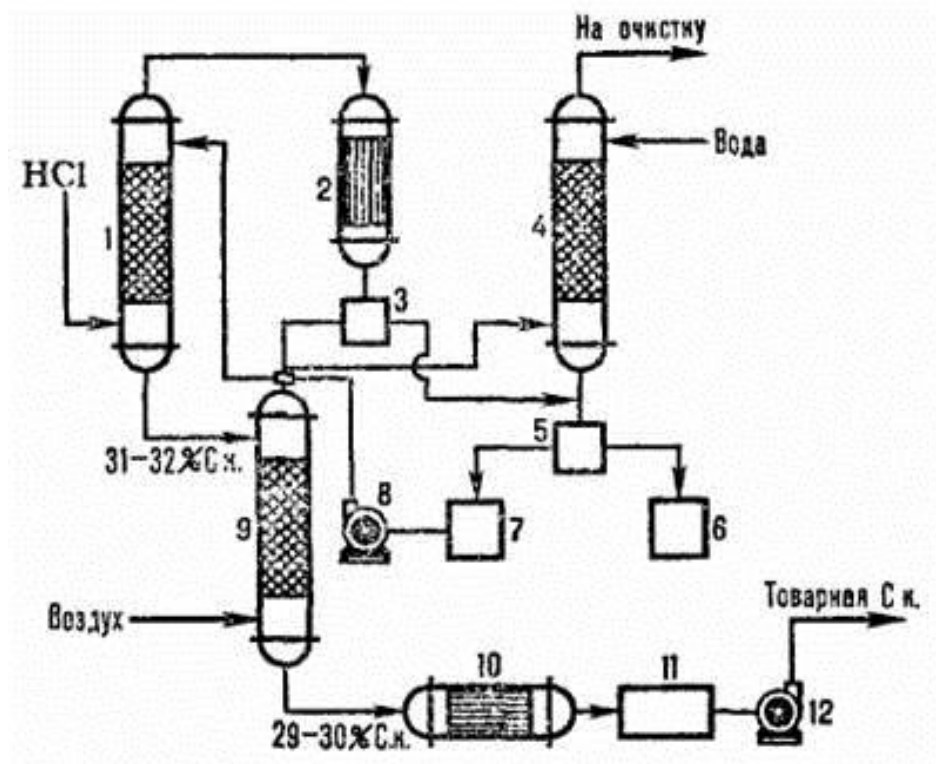


Рис.11. Схема адіабатичної адсорбції хлороводню з абгазів

Хлороводень поглинається в абсорбері 1, а залишки малорозчинних у воді органічних речовин відокремлюють від води після конденсації в апараті 2, доочищують в хвостовій колоні 4 і сепараторах 3,5 і отримують товарну хлоридну кислоту. 1 - адіабатичний абсорбер; 2 - конденсатор; 3, 5 - сепаратори; 4 - хвостова колона; 6 - збірник органічної фази; збірник водної фази; 8,12 - насоси; 9 - віддувочная колона; 10 теплообмінник, 11 - збірник товарної кислоти.



Завдання для самоконтролю

1. Які хімічні процеси лежать в основі промислового процесу добування хлоридної кислоти?
2. Як називається спосіб добування гідроген хлориду, що базується на реакції взаємодії між NaCl і концентрованою H_2SO_4 ?
3. Як називається спосіб добування гідроген хлориду, що базується на реакції горіння водню у хлорі?
4. За яких умов відбувається реакція прямого синтезу хлоридної кислоти?
5. Змішали 1л хлору та 2л водню (н. у.). Визначте, яку масу гідроген хлориду можна добути з такої суміші.
6. Розчинивши гідроген хлорид у воді, отримали 10 кг розчину хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 37%. Визначте об'єм гідроген хлориду (н. у.) та масу води, потрібних для добування такого розчину.

2.1. Переробка природного газу

Перспективний розвиток найбільших галузей промисловості неможливо без найціннішого сировини та енергоносіїв високої якості природного газу. Його використання не тільки автоматизує багато технологічних процесів, але й значно покращує побутові умови населення.



Не існує єдиної хімічної формули природного газу – в кожному родовищі він має склад з різним співвідношенням компонентів, з яких складається. Природний газ – це суміш вуглеводнів, велику частину яких складає метан. Іншими компонентами є: бутан, пропан, етан, водень, сірководень, гелій, азот, карбон (II) оксид. Природний газ не має кольору і запаху, його наявність в повітрі неможливо визначити без допомоги спеціальних приладів. Знайомий кожній людині запах надається газу штучним шляхом. Завдяки цьому процесу є можливість відчувати присутність газу в повітрі і запобігати небезпечні для життя ситуації.

Щодо походження газу не існує єдиної теорії Деякі учені дотримуються версії, що колись на місці материків був океан. Гинучи, живі організми накопичувалися в просторі, в якому не було повітря і бактерій, які запускають процес розкладання. Завдяки геологічним руху накопичені маси

занурювались дедалі глибше в надра Землі, де під впливом високого тиску і температури вступали в хімічні реакції з воднем, утворюючи вуглеводні.

Динаміка Землі сприяє підняттю вуглеводнів, що знаходяться на великій глибині, там, де менший рівень тиску. В результаті цього утворюються газові або нафтові родовища.

Всупереч поширеній думці, природний газ може знаходитися під землею не тільки в порожнечах, добування з яких не потребує значних матеріальних та енерговитрат. Найчастіше він концентрується всередині гірських порід. Глибина покладів може бути невеликою, але іноді досягає декількох кілометрів.

Процес видобутку газу включає в себе кілька стадій:

- Геологічні роботи, в результаті проведення яких точно визначаються місця покладів.
- Буріння видобувних свердловин. Здійснюється на всій території родовища, що важливо для рівномірного зменшення тиску газу в пласті. Максимальна глибина свердловин становить 12 км.
- Видобуток. Процес здійснюється завдяки різному рівню тиску в газоносному пласті і земній поверхні. По свердловинах газ виходить назовні – туди, де тиск менший, відразу потрапляючи в систему збору. Крім того, здійснюється видобуток попутного газу, який є супутнім продуктом при видобутку нафти. Він також представляє цінність для багатьох галузей промисловості.
- Підготовка до транспортування. Видобутий газ містить численні домішки. Якщо їх кількість несуттєва, газ транспортується за допомогою танкерів або трубопроводу на завод для подальшої переробки. Від значної кількості домішок природний газ очищається на установках комплексної підготовки, які будуються поряд з родовищем.



Утворення природного газу припадає на період формування пористих шарів порід, що містять нафту, і вугільних пластів. Крім компонентів, важливих для потреб промисловості, він містить домішки, що утрудняють процес транспортування і використання кінцевими споживачами. Відразу після видобутку газ на установках комплексної підготовки осушується, в ході чого з нього відбираються пари води і сірки. Подальша переробка природного і попутного газу здійснюється на хімічних і газопереробних заводах.

Головне завдання підприємства, яке займається переробкою природного газу, – максимально можливе вилучення всіх компонентів копалин і доведення їх до товарного стану. При цьому технологічний процес не має наносити шкоди навколишньому середовищу і земних надр, а фінансові витрати необхідно зводити до мінімуму.

Завдяки виконанню всіх аспектів цього правила, продукти переробки природного газу вважаються високоякісними і економічними.

Існують наступні способи переробки газу:

- фізико-енергетичні;
- хіміко-каталітичні;

- термохімічні. Фізико-енергетичні методи застосовуються для стиснення газу і поділу його на складові за допомогою охолоджуючих або нагрівальних установок. Дана технологія переробки природного газу найчастіше використовується безпосередньо на родовищах. Хіміко-каталітичний спосіб переробки природного газу передбачає перетворення метану в синтез-газ для його подальшої переробки. Це можливо зробити трьома способами: паровою або вуглекислотною конверсією, парціальним окисненням. Найчастіше використовується метод парціального окиснення метану. Це обумовлено зручністю проведення процесу в автотермічному режимі (коли при неповному окисненні вуглеводнів сировина нагрівається завдяки тепловиділенню), швидкістю реакції. Отриманий синтез-газ в подальшому не піддається процесу поділу на складові.



Термохімічні способи передбачають термічний вплив на природний газ, в результаті чого утворюються ненасичені вуглеводні (наприклад, етилен, пропілен). Здійснення процесу можливо лише при дуже високих температурах (близько 11 тис. градусів Цельсія) і тиску в декілька атмосфер.

В процесі переробки природного газу отримують також такі продукти:

- гелій – цінна сировина, яка використовується у високих технологіях, наприклад при виготовленні медичного обладнання та магнітних подушок

для тривалих поїздок в громадському транспорті, при конструюванні ядерних реакторів і космічних супутників;

- формальдегід, один з похідних метану, – сировина, що відіграє велику роль у виробництві фенопластів (гальмівні накладки, більярдні кулі) і смол, які є важливим компонентом будівельних конструкційних матеріалів (фанера, ДВП), лакофарбових і теплоізоляційних виробів;

- аміак - використовується у фармацевтичній (водний розчин), сільськогосподарській (добрива) і харчовій (підсилювач смакових властивостей) галузях промисловості;

- етан – сировина, з якої виробляють поліетилен;

- оцтова кислота – широко застосовується в текстильній та харчовій промисловості;

- метанол – паливо для автотранспорту.



Видобуток і переробка природного газу – процеси, завдяки яким ефективно розвиваються найважливіші галузі промисловості. Кінцевому споживачу газ надходить після ретельної обробки, його застосування значно покращує умови побуту.



Завдання для самоперевірки

1. Чи існує єдина хімічна формула природного газу? Чому?
2. Чому неможливо довести наявність природного газу в повітрі без допомоги спеціальних приладів?
3. Процес видобутку природного газу включає в себе кілька стадій. Назвіть їх.
4. Які існують способи переробки природного газу?
5. Які продукти отримують в процесі переробки природного газу?
6. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що підтверджують використання природного газу.

2.2. Переробка нафти



Нафта - основна сировина для одержання палив і олив для автотракторної, дорожньо-будівельної, сільськогосподарської та іншої техніки, для чого переробляється більше 90% від її видобутку.

Нафти різних родовищ не однакові як за фракційним, так і за хімічним складом, їх показники якості відрізняються. Так, густина "легких" нафт може бути менше за 810 кг/м^3 при 20°C , а "важких" - більше за 986 кг/м^3 ; температура застигання може скласти від плюс 26°C до мінус 60°C ; теплота згоряння - від 43,7 до 46,2 МДж/кг; колір - від світлого до темнокоричневого і навіть чорного.

"Важкі" нафти для переробки в паливному варіанті потребують складних і дорогих технологічних процесів.

Напрямок переробки нафт залежить від фракційного і хімічного її складу, необхідності отримання окремих (визначених) нафтопродуктів.

У невеликих кількостях ПММ одержують у результаті синтезу, з твердих горючих копалин (вугілля, сланців, торфу).

Розрізняють первинну і вторинну переробку нафти. Для цього використовують фізичні і хімічні методи переробки. Фізичні методи найпростіші, вони базуються на розділенні нафти за температурами кипіння. Хімічні (деструктивні) методи переробки базуються на зміні хімічного складу сировини, що підлягає переробці. На нафтопереробних заводах всі методи, тобто фізичні і хімічні, взаємопов'язані. При первинній переробці первісний хімічний склад нафти не змінюється, тому її називають фізичною, недеструктивною або прямою перегонкою.

Атмосферна (пряма) перегонка нафти - це розділення її на складові частини (фракції), що киплять у визначених інтервалах температур (Рис 12.). При перегонці нафти одержують близько 50% паливних фракцій і близько 50% мазуту. Властивості продуктів, що одержують, цілком залежать від складу і якості нафти, що переробляється.

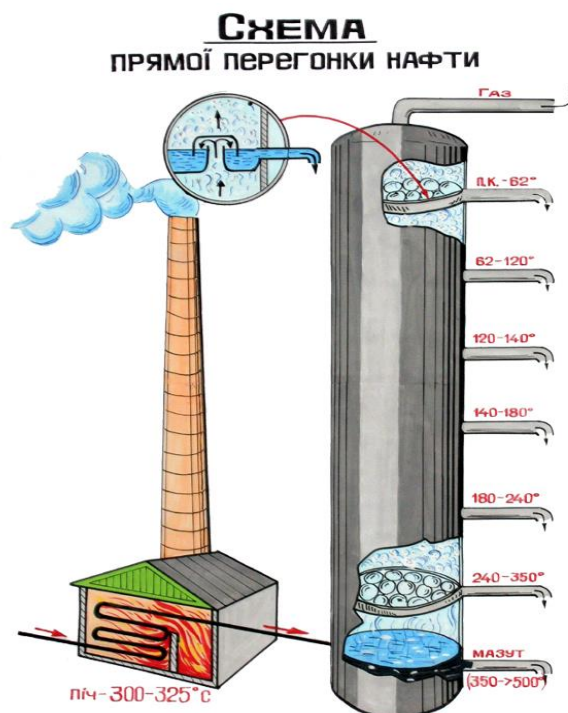


Рис.12. Атмосферна (пряма) перегонка нафти

Прямою перегонкою нафти отримують, в основному, такі паливні фракції: бензинову з межами температур википання 30... 180 °С, гасову з межами температур википання 120-315 °С, дизельну або гасово-газойлеву - 180-360 °С, газойлеву з межами википання 230-360 °С. Ці межі температур википання можуть змінюватись в залежності від технологічного режиму перегонки нафти нафтопереробних заводів.

Готові (товарні) нафтопродукти (авіаційні та автомобільні бензини, бензини-розчинники, гаси-авіаційні, тракторні, освітлювальні, дизельні палива тощо) виробляють після їх очищення, введення до їх складу добавок та присадок, доведення до стандартних показників якості.

Бензин прямої перегонки має низькі октанові числа (55-56 за моторним методом) і високу хімічну стабільність.

Дизельне пальне має високі цетанові числа, але вимагає поліпшення низькотемпературних властивостей.

Мазут, що залишається після відгонки паливних фракцій, має густину приблизно 950 кг/м³. Він може бути сировиною для одержання оливних фракцій на вакуумній установці, паливом для малообертових дизелів, сировиною для одержання додаткових кількостей палив деструктивними методами тощо.

Мазут містить сполуки, температура кипіння яких становить близько 400 °С і вище, тобто температура їх кипіння вище температури розкладу. Для запобігання розкладу мазуту перегонку ведуть під вакуумом. При цьому знижується температура кипіння. Так, якщо вуглеводень кипить при атмосферному тиску при 500 °С, то при зниженні тиску до 1333, 2 Па (10 мм рт. ст.) він кипить при 230 °С. Вакуумною перегонкою мазуту можна одержувати соляріві, спеціальні і змащувальні оливні фракції. Після відбору оливних фракцій (так званих дистилятних: індустріальних, машинних,

циліндрових) залишається важкий продукт - гудрон, густина якого коливається в діапазоні 970-990 кг/м³. Гудрон може бути сировиною для одержання бітуму, коксу, бензину, моторних олив (так званих залишкових - авіаційних). Оливні фракції, залежно від складу і призначення, направляються на очистку.

Вторинні методи переробки - деструктивні методи - дозволяють одержувати додаткові кількості палив або поліпшувати їх якість, базуються на зміні первісного хімічного складу сировини, що переробляється.

Термічний крекінг - це розщеплення великих молекул під дією високих температур на менші, які відповідають бензиновим фракціям. Цей процес проводять у спеціальних крекінг – установках (Рис.13.)



Рис.13. Крекінг - установка

При крекінгу мазуту одержують близько 30% бензину. Бензини термічного крекінгу мають більш високі октанові числа (70-72 за моторним методом) порівняно з прямогінними. Але вони відрізняються низькою хімічною стабільністю, бо містять у своєму складі 25-40% ненасичених вуглеводнів. Вміст ненасичених вуглеводнів в бензині залежить від технологічного режиму процесу термічного крекінгу і хімічного складу сировини.

Каталітичний крекінг здійснюється при одночасній дії високої температури і каталізатора. Сировиною є газойлеві і соляркові фракції прямої перегонки, вакуумні дистиляти. Бензин каталітичного крекінгу приблизно на 75% складається з ізопарафінових і ароматичних вуглеводнів, тому октанове число його становить 77...80 за моторним методом, має високу хімічну стабільність.

Додаткову кількість бензинів можна одержати методами *піролізу*, *гідрокрекінгу* та ін., глибокою переробкою важкої нафти, в тому числі важких залишків, а також методами переробки вугілля, сланців тощо.

Каталітичний риформінг (платформінг- переробка низькооктанових бензинових фракцій з метою підвищення октанового числа). Процес відбувається в присутності каталізатора, частіше - платинового. Октанові числа отриманого бензина близько 90 і є основними компонентами високооктанових товарних бензинів.

Методи синтезу дозволяють одержувати високооктанові компоненти, які додають до товарних бензинів. Основні з них такі: селективна полімеризація (одержання ізооктану технічного з октановим числом 100), олігомеризація газів (одержання полімер-бензину з октановим числом вище 82), алкілування (одержання кумолу з октановим числом 99, триптану - 104, алкілатів —нище 90 та інш.), ізомеризація (перетворення н. парафінових

вуглеводнів у високооктанові ізопарафінові, наприклад, н. октану з мінус 20 в технічний ізооктан 1 100). Сировиною для синтезу є газоподібні і рідкі вуглеводні чи вузькі нафтові фракції.

Одержання газових бензинів. Гази попутні при видобутку та переробці нафти, газоконденсатних родовищ та природні газу містять вуглеводні з числом атомів Карбону у молекулі від 1 до 4 і вище. Вуглеводні з числом атомів Карбону вище 4 за звичайних умов є рідинами і в газах знаходяться у вигляді парів. Ці вуглеводні виділяють із газів, одержують так звані "газові" бензини, їх добавляють у товарні бензини, щоб полегшити пуск двигуна взимку.

Одержання товарних бензинів. Палива і оливи, що одержують різними методами переробки, ще не є товарними продуктами. Вони містять небажані компоненти, що погіршують експлуатаційні властивості. (ненасичені вуглеводні, сірчані і кисневі сполуки, н. парафінові вуглеводні, які містяться в дизельних паливах і оливах у великій кількості). Щоб видалити небажані компоненти, застосовують різні види очисток.

Методи очистки можуть бути хімічними та фізичними.

Хімічні методи очистки базуються на видаленні небажаних компонентів з нафтопродуктів хімічними реагентами (сульфатною кислотою, лугом, солями, та іншими розчинами). Вони вступають в реакцію з небажаними компонентами і не розчиняються в нафтопродуктах.

Фізичні методи очистки проводяться адсорбентами, розчинниками, які поглинають окремі компоненти (очистка карбамідом, силікагелем, глинами тощо), або розчиняють окремі компоненти, це - очистка селективними розчинниками: фурфуролом, фенолом, рідким пропаном, парними розчинниками тощо.

Очистка сульфатною кислотою (застарілий процес) видаляють ненасичені вуглеводні, основну масу сульфатних сполук (за винятком сірководню і меркаптанів) та асфальто-смолистих речовин. Дуже трудомісткий і складний. Потребує нейтралізацію продуктів лугом.

Очистка лугом застосовується для видалення органічних кислот, деяких сірчаних сполук (сірководню, меркаптанів), а також для нейтралізації продуктів після вищезгаданої очистки. Необхідна промивка продуктів водою від залишків лугу.

Гідроочистка застосовується для видалення майже всіх небажаних компонентів. Забезпечується використанням надмірного надлишку водню в процесі очистки та каталізатора. Одночасно з видаленням сірчаних сполук відбувається розклад кисневих і азотних сполук з утворенням вуглеводнів, води та аміаку.

Селективна очистка базується на різній розчинності бажаних і небажаних компонентів олів у розчинниках. При селективній очистці видаляються поліциклічні ароматичні, нафтоароматичні вуглеводні з короткими боковими ланцюгами, сульфатні і нітратні сполуки, смолисті речовини. Основне призначення цієї очистки - поліпшення в'язкісно-температурних властивостей олів.

Депарафінізацією виводять із дизельних палив і олів частину н. парафінових вуглеводнів з метою поліпшення низькотемпературних властивостей. При депарафінізації можна досягнути будь-якої заданої глибини (ступеня) очистки.

Контактна (адсорбційна) очистка олів застосовується з метою видалення залишків небажаних компонентів, розчинників, смол тощо і відбувається з допомогою різних адсорбентів, наприклад, природних глин, алюмосилікатів, силікагелів.



Завдання для самоконтролю

1. Чи має нафта хімічну формулу?
2. Назвіть основні нафтові фракції.
3. Які методи використовують у процесі переробки нафти?
4. На основі якої властивості речовин, що входять до складу нафти, її розділяють на фракції?
5. Укажіть тип реакції, яка перебігає при термічному крекінгу нафтопродуктів.
6. Які зміни відбулися в житті останніх поколінь завдяки використанню нафтопродуктів?
7. У чому полягає сенс відомого вислову Д. І. Менделєєва щодо спалювання сирої нафти: «Опалювати можна і асигнаціями».

2.3. Переробка кам'яного вугілля



Якщо нафта і природний газ є основним джерелом насичених і ненасичених вуглеводнів, то відносно ароматичних вуглеводнів, безсумнівно, перевага належить вугіллю. Це тверде паливо посідає чільне місце в розвитку промисловості органічного синтезу як постачальник хімічної сировини. Його природні запаси набагато перевершують запаси нафти і природного газу. В Україні вугледобування зосереджено в трьох басейнах: Донецькому та Львівсько-Волинському кам'яновугільних басейнах, Дніпровському буровугільному басейні.

Вугілля — це тверда горюча копалина органічного походження, що утворилася з вимерлих рослин і планктону в результаті діяльності мікроорганізмів.

Масова частка вільного вуглецю у гірській породі доволі незначна (10 % у кам'яному вугіллі, кілька відсотків у бурому вугіллі). Викопне вугілля складається переважно із складних циклічних органічних сполук, що містять елементи: вуглець [Карбон], водень [Гідроген], кисень [Оксиген], азот [Нітроген], сірку [Сульфур], домішки неорганічних речовин (золу) та вологу. Масова частка золи та води може досягати 50 % і більше.

Є декілька основних напрямків переробки вугілля (Рис.14.). Основним способом переробки кам'яного вугілля є коксування.



Рис.14. Напрямки переробки кам'яного вугілля

Цей процес здійснюється на коксохімічних заводах, де вугільна шихта переробляється в спеціальних камерах при температурі до **1000—1200 °С**. Камери відокремлені одна від одної опалювальними простінками, в каналах яких спалюють газоподібне паливо (коксовий або доменний газ) для підтримання високої температури. Кілька десятків таких камер утворюють батарею коксових печей. При нагріванні органічні речовини, що входять до складу кам'яного вугілля, зазнають складних хімічних перетворень, утворюючи леткі продукти, що збираються у газозбірнику. В камерах залишається кокс — твердий пористий матеріал, що складається з вуглецю та золи. Після завершення коксування кокс подають до башти гасіння, де його зрошують водою. Кокс використовують у металургійній промисловості як відновник для добування заліза з руд.

При охолодженні летких продуктів конденсуються **кам'яновугільна смола, аміачна вода** і залишаються газоподібні речовини — **коксовий газ**.

З кам'яновугільної смоли, вихід якої невисокий (до 4 %), фракціонуванням добувають велику кількість цінних органічних речовин:

бензол [бензен] і його гомологи, фенол, нафталін [нафтален], антрацен та інші важливі продукти, які знаходять застосування у виробництві вітамінів, духмяних речовин, стимуляторів росту рослин, гербіцидів, барвників тощо.

Після фракціонування залишається чорна маса — пек, який використовується у шляховому будівництві, для виготовлення електродів, кровельних матеріалів, лаків (пековий лак), незамінних при фарбуванні залізних та дерев'яних конструкцій.

В аміачній воді містяться аміак та солі амонію, їх вилучають з розчину і направляють на виробництво азотних добрив.

Коксовий газ після очищення у своєму складі містить 60 % водню, 25 % метану, 5 % оксиду карбону (II), 2 % етилену, 4 % азоту, 2 % оксиду карбону (IV), 2 % — інших газів.

Він використовується як паливо в промисловості, а також як хімічна сировина. З коксового газу, наприклад, виділяють водень для різних синтезів.

Таким чином, з вугілля, завдяки значній різноманітності його складу, можна добувати незрівнянно ширший асортимент продуктів, ніж з нафти і природного газу.

Не можна не відзначити і негативний вплив коксохімічного виробництва на навколишнє середовище. Так, з однієї коксової печі при звичайному завантаженні шихти в атмосферу надходить 3—5 кг вугільного пилу; 2,2 кг оксиду карбону (II); 1,6 кг пари кам'яновугільної смоли та масел; 0,57 кг вуглеводнів; під час вивантаження готового коксу — 2,8 кг пилу; 0,6 кг оксидів азоту.

Істотним процесом, що зумовлює міграцію хімічних речовин з коксових батарей у навколишнє середовище, є гасіння коксу. Коли вода стикається з розпеченим коксом, з башт гасіння виділяється багато водяної

пари, яка містить велику кількість різноманітних домішок. Білі «султани» парогазової суміші, що періодично з'являються над баштами гасіння — характерна ознака «краєвиду» коксохімічного заводу.

Беззаперечно, деякі заходи, спрямовані на зменшення негативного впливу на довкілля, проводяться. Так, за допомогою спеціальних вбирників уловлюється сірководень, що виділяється з коксового газу. З нього добувають сульфатну кислоту, яка використовується на коксохімічних заводах для виробництва сульфату амонію.

Проводиться постійна робота по вдосконаленню методів очищення стічних вод від небезпечних речовин. Так, біохімічний метод забезпечує глибоке очищення вод від фенолу. Перспективним є використання озону для очищення вод від ціанідів і тіоціанатів (роданідів).

Великого значення для оздоровлення атмосфери набуває впровадження способу сухого гасіння коксу інертними газами, який значно скорочує небезпечні викиди в атмосферу. Ця новітня екологічно нешкідлива технологія все ширше використовується на коксохімічних заводах України.

З екологічного погляду коксохімічне виробництво вимагає не лише технологічного поліпшення певних його ланок, а й докорінної перебудови у повністю безвідхідне з комплексним використанням ресурсів на основі принципово нових технічних рішень.





Завдання для самоконтролю

1. Який хімічний склад кам'яного вугілля?
2. Назвіть основні напрямки переробки вугілля.
3. Назвіть основні продукти коксування вугілля.
4. Які цінні органічні речовини добувають із кам'яновугільної смоли? Де вони застосовуються?
5. Із чого складається коксовий газ після очищення?
6. Чому коксохімічне виробництво негативно впливає на навколишнє середовище?
7. Теплота згоряння вугілля (в перерахунку на чистий вуглець) становить 394 кДж/ моль, а октану – 5474 кДж/ моль. Обчисліть, що вигідніше використовувати (за масою) як паливо: вугілля чи октан.

Список використаних джерел

1. Абетка веб – пошуку для хіміків [http: //www. chemistry.bsu.by/abc](http://www.chemistry.bsu.by/abc)
2. Хімія для всіх [http: //www. Informika.ua/text/database/chemy/START.html](http://www.Informika.ua/text/database/chemy/START.html)
3. .Скаткин М. Н. Удосконалення процесів навчання. М., 1981.
4. Неперервна професійна освіта: філософія, педагогічні парадигми, прогноз / за ред. В.Г. Кременя; АПН України, Інститут педагогіки і психології професійної освіти АПН України, В.П. Андрущенко, І.А. Зязюн. – К.: Наукова думка, 2003. –865 с.