ХИМИЯ, НЕФТЕХИМИЯ

ПРОИЗВОДСТВО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

НПЗ вырабатывают:

- горючие и смазочные материалы,
- твердые и полужидкие смеси парафинов (парафин, церезин, вазелин),
- битумы,
- электродный кокс,
- растворители,
- индивидуальные парафиновые, олефиновые (алкены) углеводороды
- ароматические углеводороды.

1. Предварительная стадия

1. обезвоживают,
2. обессоливают,
3. очищают от кокса путем продолжительного отстаивания в подогретом состоянии 180 гр.С
4. воду отделяют термохимическим или электролитическим способом.

2. перегонка

- Насос
- Трубчатая печь
- 320 гр.С
- Ректификационная колонна
- Пары охлаждаются
- (флегмой)
- сгущение в конденсаторе

- Бензин
- Легроин
- Керосин
- Легкий газоиль
- Мазут 275 гр.С
- Тяж. Газоиль
- Веретенное масло
- Машинное масло
- Цилиндровое масло
- Гудрон – твердый осадок

Химические методы переработки нефти

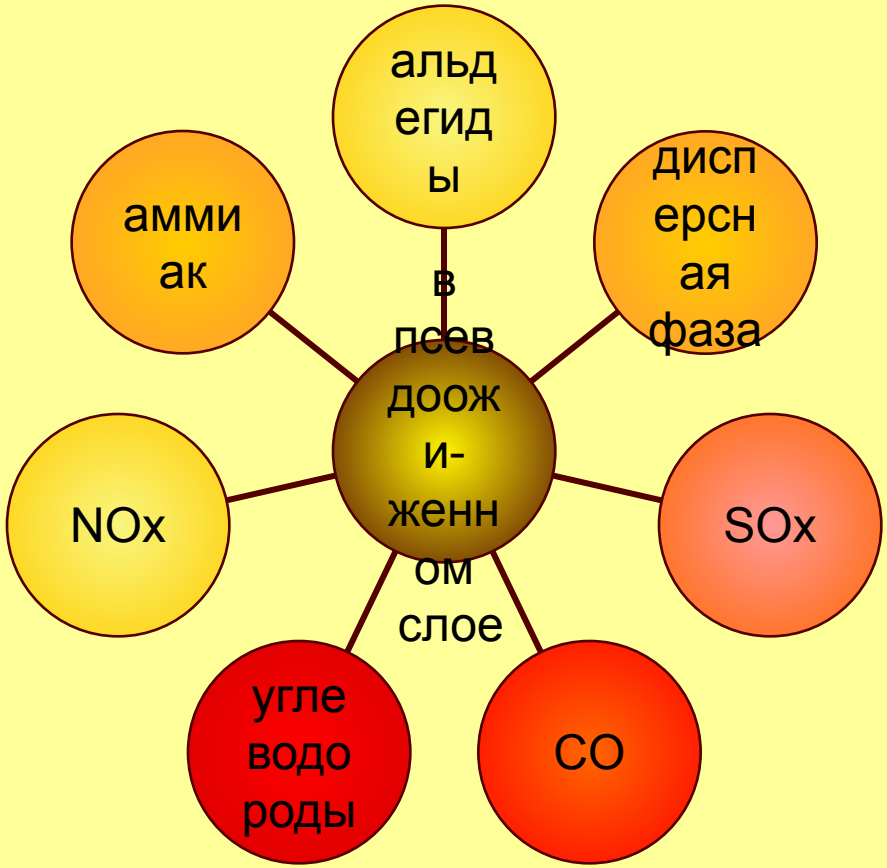
термический крекинг	каталитический крекинг	риформинг	Парофазный крекинг (пиролиз)
+350-500оС,	450-500оС	480-520оС	670-720о С
давлении до 70 ат.	0,5-1,0 ат.	40-70 ат +Н2	атмосферное давление
	Алюмиосиликат-ные катализаторы	+Н2 *Pt Cr Mo катализаторы*	
крекинг-бензин (35%), крекинг-газы (10-15%), *этилен, пропан, пропилен, бутан, бутилен и др.*	бензин - 70%) газы (12-15%) кокс (4-6%	1. длин. мол. у/в расщепляются на короткие 2. Изомеризация 3. ароматизация Высокооктан. бенз. Газы: метан (СН4), этан (С2Н6), пропан (С3Н8), бутан (С4Н10)	***<u>жидкие продукты</u>*** обогащаются ароматическими соединениями, ***<u>газы –</u>*** предельными углеводородами
оргсин тез			сырье для химической промышленности
крекинг-остаток (50-55%) котельное топливо			

Химические методы переработки нефти

термический крекинг	каталитический крекинг	риформинг	Парофазный крекинг (пиролиз)
этилен, пропан, пропилен, бутан, бутилен и др. *Фенол, бензол*	SOx, NOx, углеводороды, альдегиды, аммиак	• Выбросы • незначительны. • углеводороды, • аммиак, • сероводород	CO, NH3, H2S

1 <u>углеводороды, диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота</u>.
2 <u>из специфических элементов</u> –
- пентоксид ванадия, фтористые соединения, метилмеркаптан.
<u>3. регенерация катализаторов</u>
<u>4. Газы</u>: метан (CH4), этан (C2H6), пропан (C3H8), бутан (C4H10).
<u>5. специфика зависит от содержания серы в нефти</u>

Регенерация катализаторов



Со сточными водами НПЗ в поверхностные воды поступает

- нефтепродукты,
- сульфаты,
- хлориды,
- соединения азота,
- фенолы,
- соли тяжелых металлов

токсичные отходы

- состоят из:
- биологически активного газа, который остается после эксплуатации очистных сооружений,
- осадков из резервуаров, сернисто-щелочных стоков.

Предприятие	Выбросы в атмосферу, тыс.т	Доля предприятия в выбросах отрасли, %
Новокуйбышевский НПЗ, г. Новокуйбышевск, Самарская область.	82,1	9,7
АО "Ангарская нефтехимическая компания", г.Ангарск, Иркутская обл.	75,9	8,9
Омский НПЗ, г. Омск	65,3	7,7
АО "Новойл" (Новоуфимский НПЗ), г. Уфа	53,6	6,7
АО "Кинеф" (Киришнефтеоргсинтез), г.Кириши, Ленинградская обл.	55,3	6,5
АО "Уфанефтехим", Уфа	52,6	6,2
Куйбышевский НПЗ, Самара	50,2	5,9
АО "Янос", Ярославская обл.	46,2	5,4
АО "Норси" (Кстовский НПЗ), г. Кстово, Нижегородская обл.	46,6	5,5
Всего по выделенным предприятиям	530,5	62,5

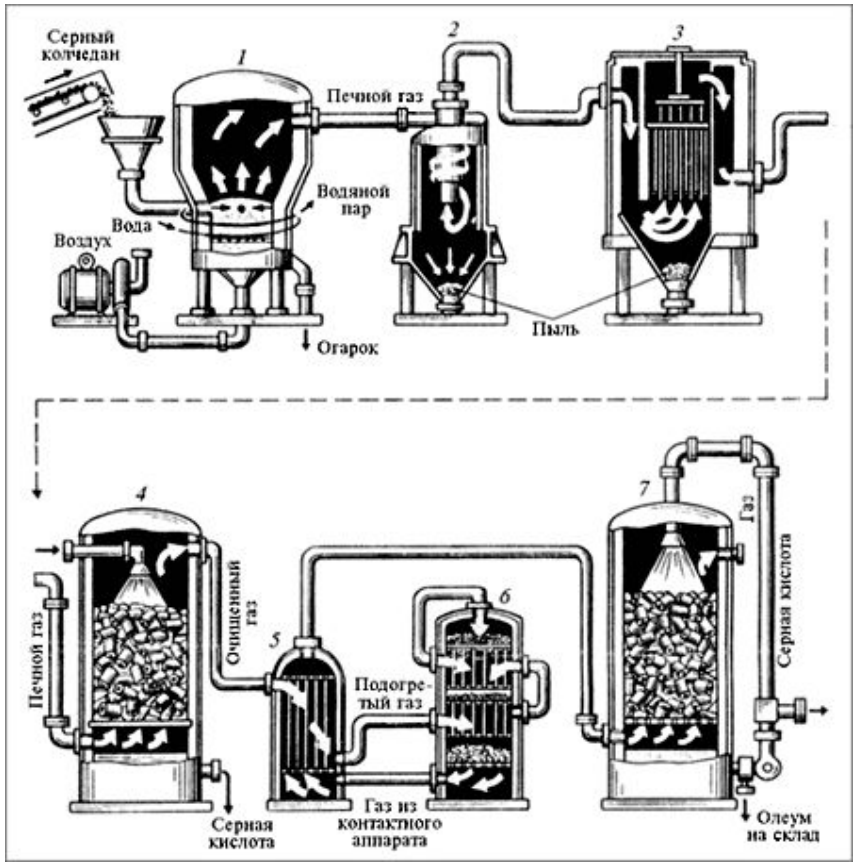
Производство серной кислоты

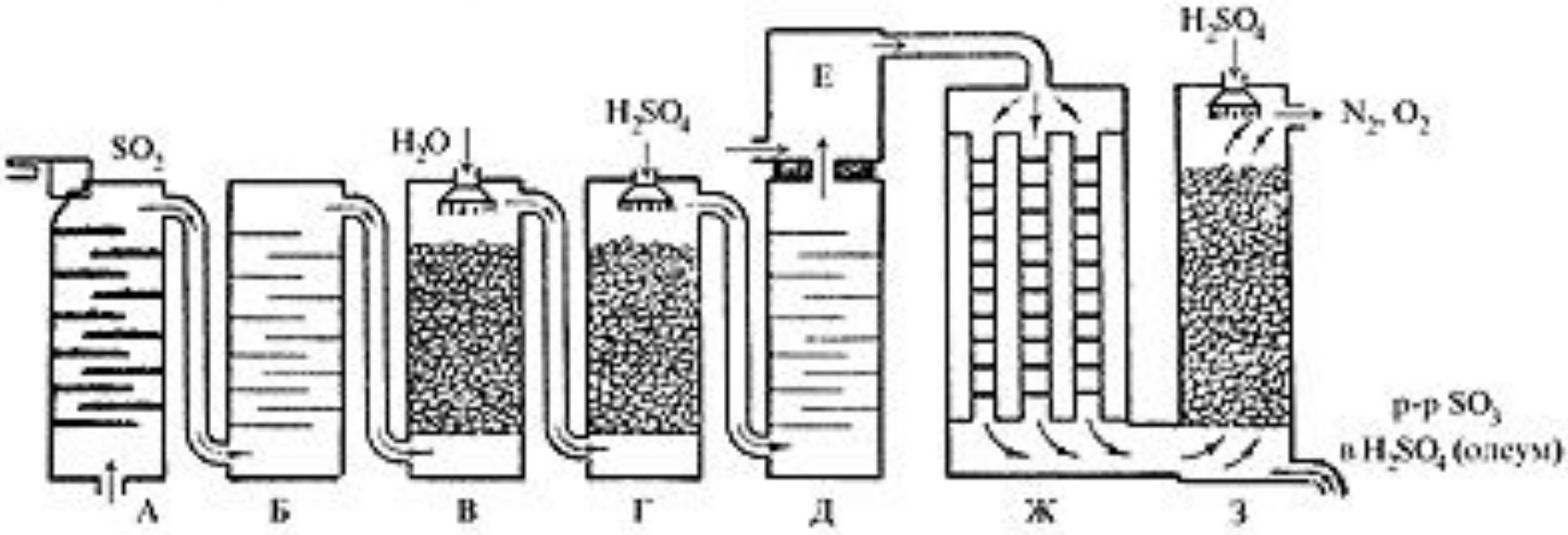
- Серная кислота – H_2SO_4 бесцветная тяжелая маслянистая жидкость, кипящая при 304оС и кристаллизующаяся при 10,4оС.
- Исходное вещество в производстве серной кислоты является сернистый ангидрид SO_2.
- Для получения SO_2. применяется
- - серный колчедан,
- - элементарная сера,
- - сероводородные и сернистые газы, выделяемые при переработке руд цветных и черных металлов, очистке нефти.

Производство серной кислоты осуществляется в промышленности двумя способами: ***контактным и нитрозным.***

- контактный

1. $FeS_2 + O_2 = Fe_2O_3 + SO_2$
2. Очистка от примесей газа
3. Контактное окисление на поверхности твердого катализатора $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$
4. абсорбер




SO_2
H_2O
H_2SO_4
E
H_2SO_4
N_2, O_2
р-р SO_3
в H_2SO_4 (олеум)
А
Б
В
Г
Д
Ж
З

Нитрозный способ – известен с середины 18 в.

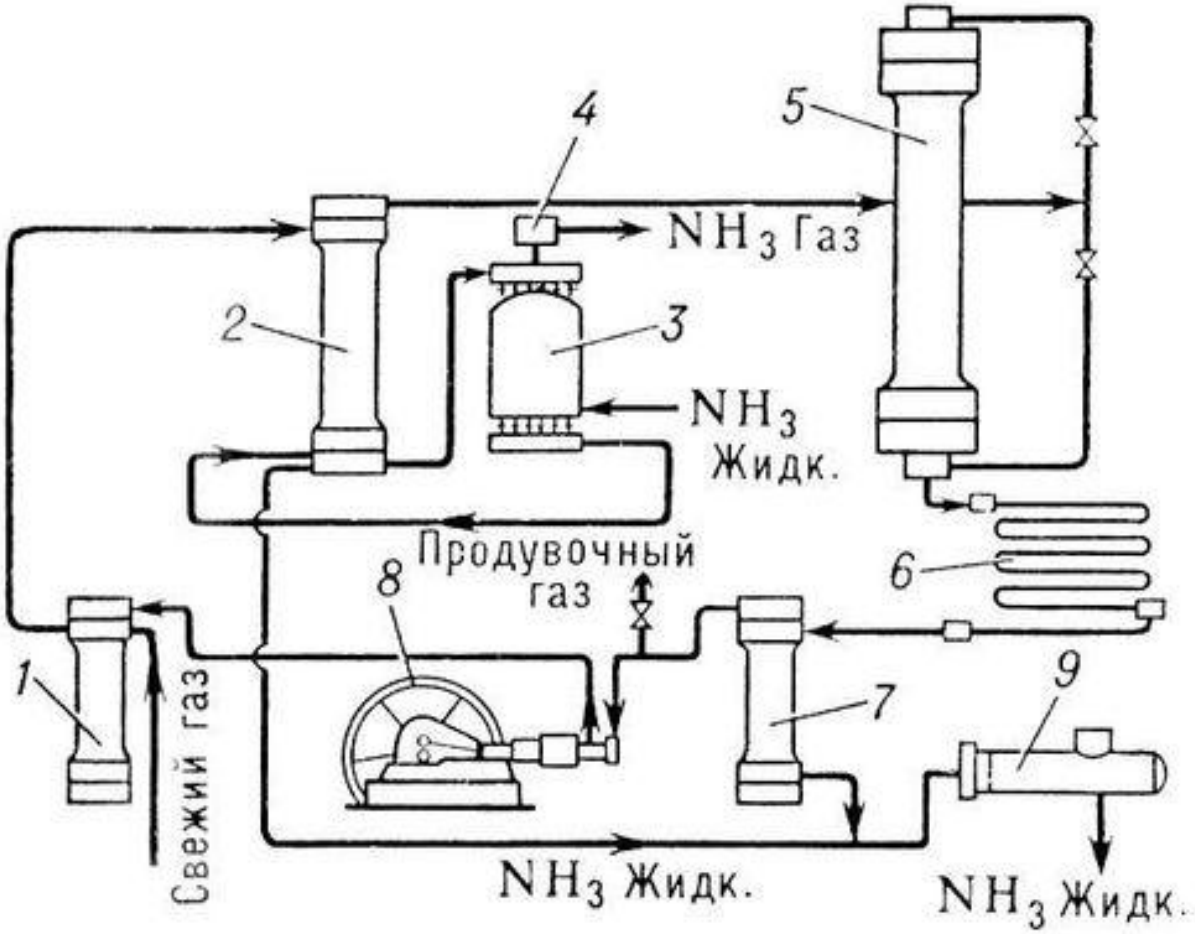
- 1. $2SO_2+H_2O+NO_2=H_2SO_4+NO$
- ОКИСЛИТЕЛЕМ ЯВЛЯЕТСЯ NO_2, ОН ВОССТАНАВЛИВАЕТСЯ

- 2. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА $2NO+O_2=2NO_2$

- До 20-х гг. нашего века он осуществлялся в больших свинцовых камерах, сейчас в специальных башнях

Производство аммиака

$N_2+3H_2=2NH_3$


4
5
NH_3 Газ
2
3
NH_3
Жидк.
Продувочный
газ
8
6
1
Свежий газ
7
9
NH_3 Жидк.
NH_3 Жидк.

Для получения 1 т NH3 – 3000 куб.м азото-водородной смеси, 90 куб. м воды, 1750 кВт*ч

Производство азотной кислоты

Азотная кислота занимает второе место по объему в производстве кислот после серной.

Исходным веществом для получения азотной кислоты является аммиак – NH_3.

Получение слабой азотной кислоты имеет три стадии:

- ***1. окисление аммиака*** до окиси азота NO; (аммиак и избыток воздуха пропускают над нагретым до 800-900 гр. Pt катализатор
- $4NH_3 + 5 O_2 = 4 NO + 6 H_2O$
- ***2. окисление оксида азота*** до двуокиси NO_2;
- $2NO + O_2 = 2NO_2$
- ***3. поглощение NO_2 водой*** с образованием азотной кислоты.
- **$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$**

Окисление аммиака проводится при температуре 800-900оС в присутствии катализатора, изготовленного из сплава платины и родия.

Кроме платины, могут применяться менее активные катализаторы на основе окиси кобальта или железа с активирующими добавками.

Для получения 1 т разбавленной азотной кислоты в установках с нормальным атмосферным давлением расходуется 300 кг аммиака, 100 м3 воды и 80 кВт.ч электроэнергии.

Выброс HNO3 может составлять до 3 кг на 1 т. в пересчете на 100%-ную кислоту.

производство соды

1. Приготовление насыщенного раствора поваренной соли NaCl
2. удаление примесей (осаждение ионов кальция и магния),
3. насыщение аммиаком, получение аммиачного рассола NH3

- H2O

- 5. известняк CaCO3,
- Обжигают, получают
- CO2
- Насыщают им раствор

карбонизация

$NH_3+CO_2+H_2O=NH_4HCO_3$

$NH_4HCO_3+NaCl=NaHCO_3+NH_4Cl$

$NaHCO_3$ → Фильтруют → прокаливают → Na_2CO_3

NH_4Cl → +гашеная известь → NH_3

- При получении 1 т соды - образуется около 1 т NH4Cl, раствор которого обрабатывают известковым молоком для регенерации аммиака.
- Образующуюся дистиллярную жидкость – суспензию нерастворимых соединений в растворе CaCl2 и NaCl направляют в отстойники – шламонакопители. Их называют “белыми морями”.
- Один только содовый завод может занимать до 3-4 га под шламонакопитель

Производство удобрений

К фосфорным удобрениям относятся суперфосфат, преципитат, фосфоритная мука.

Сырьем для получения фосфорных удобрений служат природные

фосфориты $Ca_3(PO_4)_2$

Дробление, сушка и размол;

Фосфоритная мука

разложение серной кислотой

Суперфосфат

апатиты $3Ca_3(PO_4)_2 * CaF_2$

фосфорная кислота

Нейтрализация известковым молоком.

преципитат

- Главный загрязнитель при производстве фосфорных удобрений – фтористые соединения.
- Фториды присутствуют как в газообразном состоянии, так и в виде аэрозолей.
- Нормы выброса фторидов при производстве фосфорных удобрений обычно пропорциональны к количеству P_2O_5, введенному в производство.

- Например, в штате Флорида, где производят основную часть фосфорных удобрений, нормируется 1 г фторида на 1 т P_2O_5, используемого в производстве.

Калийные удобрения

- это хлорид калия (KCl),
- сульфат калия (K_2SO_4)
- сульфат калия-магния ($K_2SO_4*2MgSO_4$).

<u>Сырьем для получения хлористого калия является</u>

- сильвинит KCl+NaCl и
- карналит $MgCl_2*$ KCl $*6H_2O$.

- Производство калийных удобрений включает:
- 1 отделение хлористого калия от хлорида натрия и глины.
- 2. Сильвинит размалывают, растворяют, раствор охлаждают, отделяют соли и сушат их.
- 3. если флотируют, обогащая KCl, то образуются галитовые отвалы

В технологии изготовления хлорида калия можно выделить 4 этапа, при которых происходят наиболее существенные выбросы в атмосферу мелких частиц:

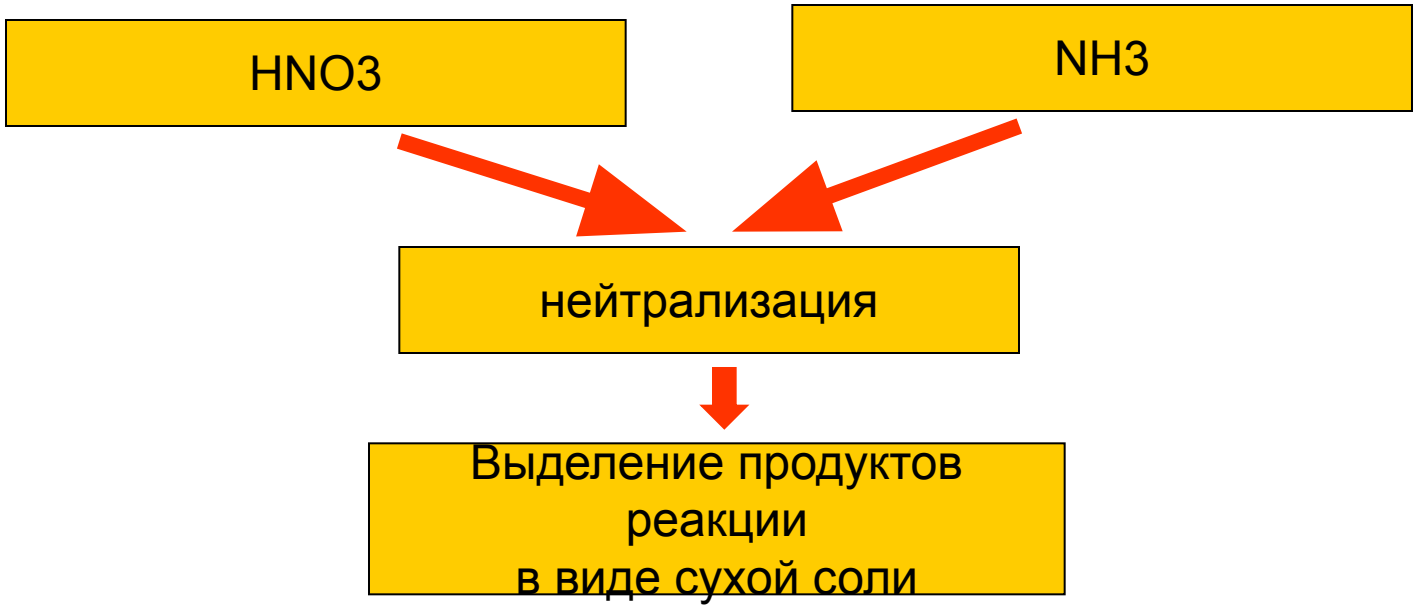
- 1 прессование,
- 2 дробление,
- 3 сортировка
- 4 транспортировка.

Азотные удобрения

- мочевина (карбамид) $CO(NH_2)_2$

(твердые, аммиак, формальдегид)

- аммиачная селитра NH_4NO_3



ядохимикаты

I. Инсектициды:

1. парижская зелень 3 $Cu(AsO_2)_2 * Cu(CH_3COO)_2$

Сырье - As_2O_3 ➡ руды обжигают ➡ соли

2. Фтористый и кремнефтористый натрий

Получают из отходов производст. суперфосфата

3. Гексахлоран $C_6H_6Cl_6$

получается присоединением Cl к бензолу

4. ДДТ, тиофос

II. Фунгициды (грибковые заболевания)

1. *Бордосская жидкость* (медь содерж.)

Получается смешиванием медного купороса с известковым молоком

2. *Серосодержащие* (получаются при очистке коксового газа от H_2S)

3. *Формалин*

4. *Гранозан* (получается при взаимодействии диэтилртути с сулемой в спиртовом растворе)

III. Гербициды

Хлор и нитропроизводные фенола

Для производств неорганической химии:

1. в целом 3 основных загрязнителя – SO_2, NO_x, взвешенные частицы.
2. легко испаряющиеся неорганические соединения – Pb, HF, SiF_4, HCl и др. галогеноводородные кислоты.
3. аммиак – в производстве аммиака, нитрата аммония, фосфата аммония, сульфата аммония

около 400 ненормируемых загрязнителей, имеющих широкий диапазон опасных свойств, т.к. называемые ***некритериальные загрязнители***

- хлорводород – в производстве соляной кислоты
- фтороводород – в производстве фосфора, фосфорной кислоты.
- ***Диоксины*** - Основными источниками поступления диоксинов в окружающую среду являются хлорфеноловые производства, заводы по производству химических удобрений, полихлорированных бифенилов (ПХБ), массовой хлорной продукции