

МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СНИЖЕНИЮ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

Е.И.БАРАНОВА, Н.В. СОЛОННИКОВА

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;
электронная почта: zina_27@bk.ru; solnat74@mail.ru*

Одной из важнейших проблем нефтеперерабатывающей отрасли промышленности является проблема охраны производственной и окружающей среды. Предложена новая методика очистки для снижения выбросов сероводорода и сернистого газа от битумной установки. В настоящее время на установке производства битума установлена печь дожигания, после которой, как показывают расчеты, за счет рассеивания в атмосфере концентрации загрязняющих веществ не превышают установленных для них значений ПДК. Однако, с учётом выбросов загрязняющих веществ от других источников предприятия и фоновой концентрации, создаётся угроза превышения концентраций ПДК на границе санитарно-защитной зоны. В тоже время установка дожигания хотя и снижает содержание сероводорода и меркаптанов, но резко повышает содержание сернистого газа. Предлагаемый метод позволяет очистить газы от сероводорода минуя стадию дожигания. Преимущества данного метода над другими заключается в том, что обладает высокой эффективностью, которая составляет 99%, при минимальных затратах на реагенты. Метод включает две стадии. На первой стадии отходящие газы проходят через колонну заполненную раствором серной кислоты, в которой происходит восстановление сернистого газа сероводородом и меркаптанами до серы по результирующей реакции: $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$. После промывки выходящие газы пропускают через колонну наполненную раствором комплекса трехвалентного железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой в щелочной среде (FeY^- , здесь Y^- – анион этилендиаминтетрауксусной кислоты), при этом происходит окисление сероводорода и меркаптанов.

Ключевые слова: битумная установка, установка дожигания, сернистый газ, сероводород, комплекс трехвалентного железа

Ущерб от промышленных технологий нефтеперерабатывающих заводов для окружающей среды можно охарактеризовать риском, характер и масштабы которого зависят от типа и объемов, потребляемых нефти и топлива, способов их использования, уровня технологии системы безопасности и эффективности проведения работ по уменьшению загрязнений. Экологическая значимость этих производств очень высока потому, что сама нефть и процесс ее переработки включают сотни химических веществ, присутствующих одновременно в различных комбинациях между собой, сочетаниях с другими неблагоприятными факторами, нефть и нефтепродукты обладают комплексным воздействием на организм, т. е. поступают в организм через все входные

ворота; и, наконец, нефть и все ее производные, способны проникать и поражать все объекты окружающей среды, всю среду обитания: воздух, воду, почву, трансформируются во все живые и неживые объекты в природе. Все это создает полное экологическое неблагополучие, ухудшение стандартов жизни, всех санитарно-гигиенических норм, что не может не отразиться на состоянии здоровья рабочих этих предприятий и населения регионов, где размещены объекты перерабатывающей промышленности. Состояние здоровья людей должно быть главным показателем социальной эффективности, а создание здоровой среды обитания, обеспечивающей социальное, физическое и психическое благополучие человека, должно стать главной концепцией дальнейшего развития общества. Поэтому одной из важнейших проблем нефтеперерабатывающей отрасли промышленности является проблема охраны производственной и окружающей среды.

Установка по производству битума - оборудование позволяющее получать битумы и битумные эмульсии из мазута и гудрона путём их предварительной обработки и последующего окисления. Наиболее часто используемая установка БУ – 3 имеет 5 организованных и 2 неорганизованных источника загрязнения атмосферы. В процессе получения битумов на установке в атмосферу выделяются следующие вредные ингредиенты: углеводороды, C1 – C5, углеводороды C6 - C10 , углеводороды C12 – C19 , углерода оксид, серы диоксид, азота диоксид, азота оксид, бензапирен, сера [1].

Источниками загрязнения атмосферы на площадке БУ – 3 являются организованные выбросы от дымовых труб реакторов Р – 1 (Р – 2) и печи дожигания газов окисления ПДГ, от предохранительного клапана на линии топливного газа к БУ – 1 и БУ – 3 в узле замера и редуцирования, а также неорганизованные выбросы от неплотностей в оборудовании, фланцевых соединениях аппаратов и трубопроводов, регулирующей и запорной арматуре, появляющиеся в процессе эксплуатации.

Печь дожига газов окисления на битумной установке относится к газоочистным сооружениям и без работы печи дожига запрещена эксплуатация битумной установки.

Выбросы от источников неорганизованных выбросов очистке не подвергаются.

Для достижения установленной нормы выбросов необходимо:

- строго следить за технологическим режимом процесса в печи дожига и реакторах;

- своевременно устранять утечки газов и нефтепродуктов;

- следить за не исправностью оборудования и аппаратуры.

Расчет выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от битумной установки проводится на основании методики РД-17-89 «Методические указания по расчету выбросов вредных веществ для предприятий нефтепереработки и нефтехимии» (см. табл. 1)

Таблица 1 – Выбросы загрязняющих веществ от печи дожига газов установки БУ-3

Наименование загрязняющего вещества	Мощность выброса		
	г/с	кг/ч	т/год
1	2	3	4
Углеводороды	2,7890	10,043	90,4137
Оксид углерода	1,6823	6,026	53,053
Сероводород H ₂ S	0,0219	0,078	0,6906
Меркаптаны	0,0100	0,037	324,12
Фенол	$720,000 \cdot 10^{-6}$	$2595,2 \cdot 10^{-6}$	0,0227
Диоксид серы	4,9420	17,791	155,8509
Оксид азота	0,1470	0,53	4,6358
Диоксид азота	0,0155	0,056	0,4888
Бенз(а)пирен	$8,22 \cdot 10^{-12}$	$2,96 \cdot 10^{-11}$	$25,2288 \cdot 10^{-11}$

В процессе производства битума, при окислении гудрона образуется большое количество сероводорода. Газы окисления, направляются в печь дожига, где происходит процесс горения. При этом происходит окисление сероводорода до сернистого ангидрида, протекающее по следующей реакции:



Таким образом, необходима разработка мероприятий по уменьшению количества сероводорода в газах окисления в целях снижения количества диоксида серы на выходе из печи дожига.

Расчеты показали, что при рассеивании загрязняющих веществ, выбрасываемых от печи дожига на битумной установке, их концентрация в приземном слое атмосферы не превышает значения предельно допустимых концентраций (ПДК). Но, с учётом выброса загрязняющих веществ от других источников предприятия и фоновой концентрации создаются условия для превышения их концентраций ПДК на границе санитарно-защитной зоны.

Кроме того, в пределах санитарно-защитной зоны, чаще всего, расположена жилая застройка, что ужесточает требования к качеству атмосферного воздуха.

Статья 69 Федерального Закона «Об охране атмосферного воздуха» гласит о том, что в целях государственного регулирования природоохранной деятельности, а также текущего и перспективного планирования мероприятий по снижению негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду осуществляется государственный учёт объектов, оказывающих негативное воздействие на неё.

Согласно статье 70 Федерального Закона «Об охране атмосферного воздуха» необходимо создавать научные основы охраны окружающей среды, разрабатывать научно обоснованные мероприятия по улучшению и восстановлению окружающей среды для обеспечения экологической безопасности и обеспечения устойчивого функционирования естественных экологических систем.

Следовательно, необходима разработка инженерного мероприятия по снижению выбросов вредных веществ от печи дожига.

Предлагаемая методика очистки относится к области абсорбционной очистки углеводородных газов от сернистых соединений жидкими органическими абсорбентами. В качестве поглотительного раствора

используется комплекс трехвалентного железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) (см. рис.1). Водный раствор приготавливают растворением комплексной соли в воде при подщелачивании гидроксидом натрия для получения гомогенного раствора с pH 8–9.

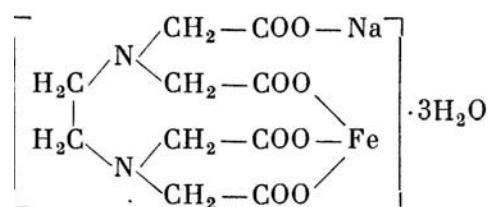
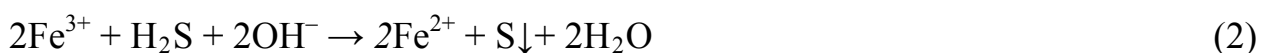


Рисунок – 1 Комплексонат железа(III)

При орошении отходящих газов, содержащих H_2S протекает следующая реакция:



Здесь: Fe^{3+} – комплексонат железа(III); Fe^{2+} – комплексонат железа(II);

Комплексонат Fe(II) в растворе очень неустойчив, кислородом воздуха он легко окисляется до комплекса Fe(III) [2].

Пропуская воздух через полученный раствор, переводят закисное железо в окисное по реакции:



Таким образом, около 99 % H_2S переводится в элементарную серу. После отделения серы газы поступают в печь дожига, в которой оставшийся сероводород окисляется до SO_2

Преимуществами предлагаемого метода, по сравнению с железо-содовым методом, позволившими обосновать его выбор, являются следующие аспекты: достаточно высокая эффективность, что составляет 99 %; селективность очистки по отношению к сероводороду; малый расход абсорбента, связанный с его непрерывной регенерацией и циркуляцией. Кроме того, что данный раствор является гомогенным, его можно распылять через форсунки, создающими большую дисперсность, что в свою очередь увеличит реакционную поверхность.

Следует отметить, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в комплексе с ЭДТА имеет величину $E = 1.06$ из чего следует, что данный раствор может окислять не только сероводород до серы, но и CO до CO_2 , а SO_2 до SO_3 , что позволит снизить выброс и этих веществ, но для этого требуется проведение дополнительных экспериментальных работ.

На различных заводах содержание сероводорода в вентиляционных выбросах изменяется в незначительных пределах. Исключение составляют лишь производства целлофана и корда, где содержание сероводорода в вентиляционных газах в 3-4 раза ниже, чем на других производствах. Конечное содержание сероводорода является предельно минимальным для данного способа очистки.

На всех заводах достигнута довольно высокая степень очистки вентвыбросов не ниже 90 %. С уменьшением начального содержания H_2S степень очистки падает, снижается при этом и расход химикатов, участвующих в процессе.

Себестоимость очистки зависит от начальной концентрации сероводорода в вентиляционных выбросах.

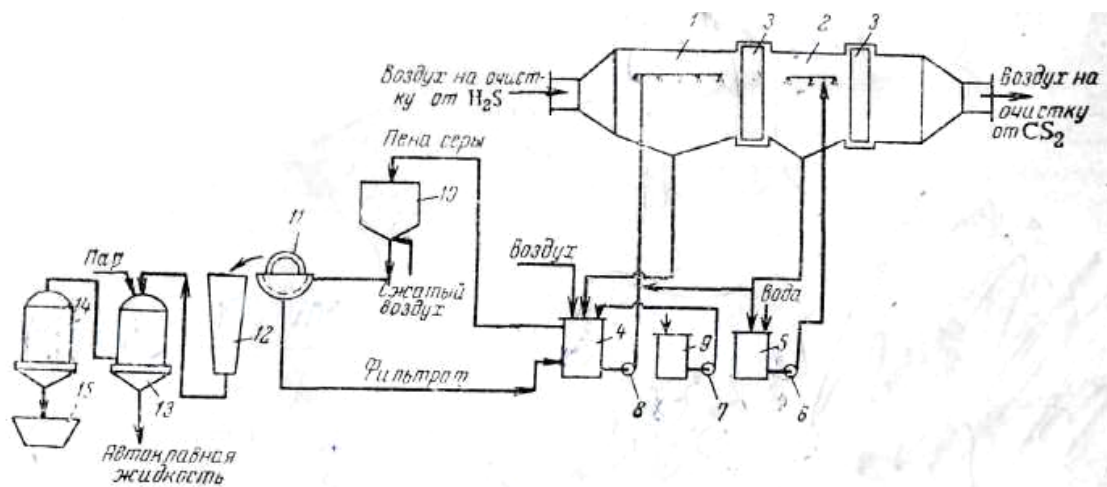
Чем больше содержание H_2S , в вентиляционных выбросах, тем выше стоимость очистки.

Это связано с увеличением расхода химикатов и повышенными капитальными затратами. С ростом производительности очистных сооружений себестоимость очистки вентвыбросов снижается.

Принципиальная схема очистки представлена на рисунке 2.

Вентиляционный воздух пропускают через две последовательно установленные горизонтальные камеры, вначале через камеру 1, называемую абсорбционной, а затем камеру 2, называемую промывной. В камере 1 протекает абсорбция H_2S и регенерация поглотительного раствора кислородом воздуха. Поглотительный раствор из сборника 4 с помощью центробежного насоса 8 подается в распыливающие форсунки камеры 1. Отработанный рас-

твор вновь возвращается в сборник 4. Сюда же подается воздух для аэрации поглотительного раствора с целью выделения серы.



1- абсорбционная камера; 2- промывная камера; 3- каплеотделитель; 4-сборник поглотительного раствора; 5-сборник воды; 6,7,8-насосы; 9- сборник свежего раствора Fe^{3+} ; 10- пеносборник; 11-вакуум-фильтр; 12- течка; 13-автоклав; 14- сборник расплавленной серы; 15-изложница

Рисунок 2-Схема очистки воздуха от сероводорода комплексоном железом(III)

Пена серы скапливается на поверхности раствора в сборнике 4, а затем направляется в пеносборник 10. Для подпитки системы в сборник 4 подается свежий поглотительный раствор из емкости 9.

Очищенный от сероводорода вентиляционный воздух из камеры 1 через каплеотбойник 3 поступает в промывную камеру 2, предназначенную для улавливания капель раствора, уносимого из камеры 1. Промывная камера орошается водой из сборника 5, подаваемой центробежным насосом 6. По мере циркуляции раствора в цикле орошения промывной башни концентрация сероводорода в нем постепенно возрастает, поэтому часть раствора периодически перекачивается из системы орошения камеры 2 в систему орошения камеры 1.

После камеры 2 вентиляционный воздух проходит каплеотбойник и направляется на очистку от сероуглерода.

Из пеносборника 10 сера поступает в вакуум-фильтр 11, а затем по течеке 12 в автоклав 13. Фильтрат возвращается в сборник 4. В автоклаве 13

происходит плавление серы острым паром. После плавки сера собирается в сборнике 14, откуда она разливается в изложницы 15. Полученная в виде товарного продукта сера может быть использована для производства сероуглерода или серной кислоты.

Установка предназначена для очистки газов от сероводорода комплексонатом железа, что, в свою очередь позволяет снизить концентрацию диоксида серы на выходе из печи дожигания.

Проведенный расчет показал, что при рассеивании загрязняющих веществ, выбрасываемых от печи дожигания на битумной установке, после внедрения инженерного мероприятия концентрация диоксида серы снизилась на 96%. Результаты максимальных значений приземной концентрации диоксида серы до и после внедрения новой методики очистки приведены в таблице 2.

Таблица 2- Максимальные значения приземной концентрации диоксида серы до и после внедрения методики очистки

SO ₂	Максимальное значение приземной концентрации, С _м
До внедрения методики очистки	0,382ПДК _{м.р.}
После внедрения методики очистки	0,0153ПДК _{м.р.}

В целях обеспечения безопасности населения и в соответствии с ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 30.03.1999, вокруг объектов и производств, являющихся источниками воздействия на среду обитания и здоровье человека устанавливается специальная территория с особым режимом использования (далее санитарно-защитная зона), размер которой обеспечивает уменьшение воздействия загрязнения на атмосферный воздух (химического, биологического, физического) до значений, установленных гигиеническими нормативами, а для предприятий I и II класса опасности - как до значений, установленных гигиеническими нормативами, так и до величин приемлемого риска для здоровья населения. По своему функциональному назначению санитарно-защитная зона является защитным

<http://ntk.kubstu.ru/file/541>

барьером, обеспечивающим уровень безопасности населения при эксплуатации объекта в штатном режиме.

Расчеты уровней химического загрязнения атмосферы показали, что во всех расчетных точках суммарные концентрации всех выбрасываемых веществ и групп на границе жилой застройки и на границе СЗЗ не превышают 1,0 ПДК с учетом фонового загрязнения, и доказательстве достижения уровня воздействия на атмосферный воздух ниже нормативных требований, проектом также рекомендуется сократить размер СЗЗ предприятия. Предложен план-график и уточнены контрольные точки в санитарно-защитной зоне для анализа воздуха на снижение выбросов вредных веществ в атмосферу.

Таким образом, внедрение новой методики очистки газов окисления от сероводорода, является как экономически, так и экологически эффективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баянова Д.В., Баранова Е.И., Солонникова Н.В., Нефтеперерабатывающий завод как источник загрязнения окружающей среды // Современная наука: теоретические и прикладные аспекты развития: материалы международной заочной научно-практической конференции, 09 сентября 2013 г. – Чебоксары: ЦДИП «INet», 2013. С.115-117.

2. Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов "Комплексоны и комплексоны металлов". Москва:Химия,1988, "Координационная химия редкоземельных элементов". Москва:МГУ,1989– 416 с.

REFERENCES

1. Bayanova D. V., Baranov E.I., Solonnikova N. V., Oil refinery as source of environmental pollution//Modern science: theoretical and applied aspects of development: materials of the international correspondence scientific and practical conference, on September 09, 2013 – Cheboksary: TsDIP "INet", 2013. Page 115-117.

2. N. M. Dyatlova, V. Ya. Temkin, K. I. Popov "Complexons and kompleksonata of metals". Moskva:khimiya, 1988, "Coordination chemistry of rare-earth elements". Moskva:mgu, 1989 - 416 pages.

METHODICAL APPROACH TO DECREASE IN EMISSIONS IN THE ATMOSPHERE

E.I. BARANOVA, N.V. SOLONNIKOVA

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072
e-mail: zina_27@bk.ru; solnat74@mail.ru*

One of the most important problems of an oil processing industry is the problem of protection production and environment. The new technique of cleaning for decrease in emissions of hydrogen sulfide and sulphurous gas of bituminous installation is offered. Now on installation of production of bitumen the furnace of a dozhig after which as show calculations, due to dispersion in the atmosphere of concentration of the polluting substances don't exceed the values of maximum concentration limit established for them is installed. However, taking into account emissions of the polluting substances from other sources of the enterprise and background concentration, threat of excess of concentration of maximum concentration limit on border of a sanitary protective zone is created. In too time installation of a dozhig though reduces the content of hydrogen sulfide and merkaptan, but sharply raises the content of sulphurous gas. The offered method allows to clear gases of hydrogen sulfide passing a stage of a dozhig. Advantages of this method over others is that possesses high efficiency which makes 99 %, at the minimum costs of reagents. The method includes two stages. At the first stage flue gases pass through column filled with solution of sulfuric acid in which there is a restoration of sulphurous gas hydrogen sulfide and merkaptana to sulfur on resultant reaction: $H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O$. After washing the leaving gases pass through the column filled with solution of a complex of trivalent iron with etilendiamintetrauksusny acid in the alkaline environment (FeY^- , here Y^{-4} – anion of etilendiamintetrauksusny acid), thus occurs oxidation of hydrogen sulfide and merkaptan.

Keywords: bituminous installation, installation of a dozhig, sulphurous gas, hydrogen sulfide, complex of trivalent iron.