

УДК 665.6

обучающийся группы РП-19 кафедры «Экология и безопасность деятельности человека»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail:olg.tziganskova@yandex.ru

Филиппова Тамара Матвеевна,

к.х.н., доцент, доцент кафедры «Экология и безопасность деятельности человека»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail:ripr@angtu.ru

ВРЕДНЫЕ ВЕЩЕСТВА В АТМОСФЕРНЫХ ВЫБРОСАХ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Tsygankova O.A., Filippova T.M.

HAZARDOUS SUBSTANCES IN ATMOSPHERIC DISCHARGES OF PIPE FURNACES REFINING PLANTS

Аннотация. В статье рассмотрены атмосферные выбросы при сжигании топлива в трубчатых печах нефтеперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: вредное вещество, трубная печь, продукты сгорания, атмосферные выбросы.

Abstract. The article deals with atmospheric emissions from fuel combustion in tubular furnaces of oil refineries.

Keywords: harmful substance, tube furnace, combustion products, atmospheric emissions.

Известно, что для подогрева нефти и нефтепродуктов на технологических установках НПЗ в трубчатых печах производится сжигание топлива (мазут и нефтезаводские газы), в процессе которого в атмосферу вместе с дымовыми газами выбрасываются вредные вещества [7].

Трубчатые печи относятся к аппаратам непрерывного действия с наружным огневым обогревом. Они получили широкое распространение в нефтехимической промышленности, где их используют для высокотемпературного нагрева и реакционных превращений нефтепродуктов (пиролиза, крекинга). Трубчатые печи, эксплуатируемые на нефтеперерабатывающих предприятиях, имеют КПД в пределах 0,65-0,87. Коэффициент полезного действия печи характеризует экономичность ее эксплуатации и выражается отношением количества полезно используемого тепла $Q_{пол.}$ к общему количеству тепла $Q_{общ.}$, выделяемому при полном сгорании топлива [7].

Нефть – это многокомпонентная смесь углеводородов (УВ) и углеродистых соединений. Она включает такие основные элементы, как: углерод (82-87 %), водород (10-15 %), кислород, азот, сера (2-5 %). Нефть включает следующие фракции: углеводородную, асфальто-смолистую, порфирины, серу и зольную.

УВ нефти находятся в газообразном, жидком и твердом состоянии. В зависимости от строения молекул УВ нефти бывают – парафиновые, нафтеновые и ароматические. Большую часть составляют элементы всех названных классов. Строение молекул определяет химические и физические свойства [3].

Парафиновые углеводороды различно изменяют показатели нефти: газы снижают вязкость, увеличивая упругость паров; жидкие парафины хорошо растворяются в нефти при повышении температуры; твердые парафины растворяются в нефти, образуя растворы. Кристаллизуются в виде пластинок (кроме церезинов) [2].

Нафтеновые УВ имеют циклическое строение. В нефти содержатся преимущественно нафтены, состоящие из пяти или шести групп CH_2 . Все связи углерода и водорода здесь насыщены, поэтому нафтеновые нефти обладают устойчивыми свойствами. По сравнению с парафинами, нафтены имеют более высокую плотность и меньшую упругость паров и имеют лучшую растворяющую способность [3].

Ароматические УВ (арены) наиболее бедны водородом. Простейшим представителем данного класса УВ является бензол C_6H_6 . Для ароматических углеводородов характерны более высокие растворимость, плотность

и температура кипения [1]. Асфальто-смолистая часть нефти представляет собой вещество темного окраса.

Растворившаяся часть – асфальтены. Они обладают способностью набухать в растворителях с последующим переходом в раствор. Смолы – это полярные вещества с относительной молекулярной массой 500-1200 и содержанием основного количества кислородных, сернистых и азотистых соединений. Асфальто-смолистые вещества и другие полярные соединения являются поверхностно-активными компонентами нефти и природными стабилизаторами водо-нефтяных эмульсий [2].

Порфирины - это особые азотистые соединения органического происхождения, которые распадаются при температуре 200-250 °С. Сера практически всегда содержится в нефти и углеводородном газе, как в свободном состоянии, так и в виде соединений (сероводород, меркаптаны).

Зольная часть – это, как правило, остаток, образующийся при сгорании нефти (минеральные соединения, такие как железо, никель, ванадий, соли натрия [2]).

Для нефтезаводских газов, полученных из сернистого сырья, характерно значительное содержание сернистых соединений и, в частности, сероводорода. Присутствие его в нефтяном газе крайне нежелательно, так как он вызывает интенсивную коррозию и очень токсичен. Поэтому на многих заводах газы подвергают мокрой очистке растворами фенолятов, соды и др.

По загрязнению воздушного бассейна нефтепереработка и нефтехимия занимают четвертое место среди других отраслей промышленности. В состав продуктов сгорания топлива входят такие загрязняющие вещества, как оксиды азота, серы и углерода, технический углерод, углеводороды, сероводород.

В процессах переработки углеводородных систем в атмосферу выбрасывается более 1500 тыс. т/год вредных веществ. Из них (%): углеводородов – 78,8; оксидов серы – 15,5; оксидов азота – 1,8; оксидов углерода – 17,46; твердых веществ – 9,3. Выбросы твердых диоксида серы, оксида углерода, оксидов азота составляют до 98 % суммарных выбросов от промышленных предприятий [1].

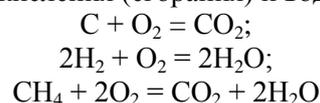
Как показывает анализ состояния атмосферы, именно выбросы этих веществ в большинстве промышленных городов созда-

ют повышенный фон загрязнения. В таблице 1 в качестве примера представлены данные о выделении в атмосферу вредных веществ на трех НПП разной мощности [2].

Таблица 1
Содержание вредных веществ в выбросах НПП различной мощности

Вредные вещества	Концентрация вредных веществ в газовых выбросах объектов разной мощности (в % к мощности НПП № 1, принятой за 100 %)		
	НПП № 1 (100 %)	НПП № 2 (86 %)	НПП № 3 (57 %)
Углеводороды (сумма)	31,0 / (3,3-254,0)	30,6 / (8,3-201,0)	15,0 / (3,2-81,7)
Непредельные углеводороды	10,6 / (0,1-118,8)	11,9 / (2,5-130,1)	6,4 / (2,6-61,0)
Сероводород	0,057 / (0,001-1,2)	0,03 / (0,002-0,9)	0,011 / (0,001-0,5)
Диоксид серы	0,79 / (0,01-1,1)	0,67 / (0,01-9,5)	0,05 / (0,01-1,0)
Оксид углерода	11,3 / (0,6-66,6)	14,9 / (0,8-64,0)	5,0 / (0,2-24,0)
Фенол	0,24 / (0,01-10,0)	0,45 / (0,01-0,34)	-
Бензол	0,03 / (0,002-0,23)	0,08 / (0,001-0,34)	-

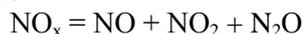
При сжигании топлива происходит окисление углерода и его соединений с кислородом воздуха с образованием диоксида углерода (CO₂) в качестве конечного продукта полного окисления (сгорания) и вода:



Вследствие локального недостатка воздуха или неблагоприятных тепловых и аэродинамических условий, в камерах сгорания образуются продукты неполного сгорания, основную долю которых составляет монооксид углерода (CO). При условии полного сгорания образуется лишь незначительное количество CO, оно увеличивается с ростом температуры в зоне горения и увеличением концентрации свободного O₂ [2].

Оксид углерода (CO) – это бесцветный газ, обладающий токсическим действием. Попадая в организм, он реагирует с гемоглобином крови, препятствуя нормальному переносу кислорода.

Оксиды азота. При сжигании органических топлив азот, содержащийся в воздухе и топливе, становится реакционно-способным и, соединяясь с кислородом, образует оксиды:



Оксиды азота, выбрасываемые с дымовыми газами, образуются, как за счет высокотемпературных процессов в факеле (фиксация атмосферного азота), так и за счет окисления азотсодержащих соединений самого топлива. На выходе из трубы оксиды азота дымовых газов состоят на 85-90 % из NO и на 10-15 % – диоксида азота. В атмосфере происходит быстрое окисление NO в NO₂, что усиливает отрицательное воздействие дымовых газов на природную среду, поскольку диоксид азота более токсичен.

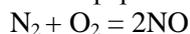


Следует выделить три источника образования оксидов азота: «топливные» NO_x; «термические» NO_x; «быстрые» NO_x [2].

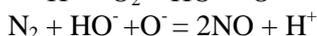
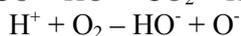
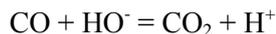
«Топливные» NO_x - термин служит для обозначения оксидов азота, образующихся из азотсодержащих компонентов топлив. Существует прямо-пропорциональная зависимость концентрации образующихся оксидов азота от содержания азота в исходном топливе.



«Термические» NO_x - эти оксиды образуются в результате термического взаимодействия молекулярных азота и кислорода, входящих в состав атмосферного воздуха.



«Быстрые» оксиды азота образуются в зоне достаточно низких температур в результате реакции углеводородных радикалов с молекулой азота и последующим взаимодействием атомарного азота с гидроксильным радикалом OH



Диоксид азота NO₂ представляет собой газ буро-красного цвета, оказывающий раздражающее воздействие на дыхательные пути и приводящий к отеку легких [2].

Оксиды серы (SO₂ и SO₃). Содержащаяся в топливе сера является источником образования оксидов серы SO_x. В твердых топли-

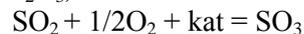
вах сера содержится в трех видах: органическая, колчеданная и сульфатная. В состав газообразных топлив сера входит только в виде H₂S и меркаптанов. Сера в мазуте входит в состав серосодержащих органических соединений и в меньшей степени она присутствует в виде сероводорода и элементарной серы. При сжигании сернистых топлив присутствующая сера окисляется до сернистого ангидрида [2].



Часть (1-5 %) SO₂ затем доокисляется до серного ангидрида SO₃ в ходе гомогенных реакций при горении топлива:



а также в результате гетерогенных реакций на поверхности нагрева с участием катализаторов (V₂O₅, Fe₂O₃):



Бенз(а)пирен C₂₀H₁₂. Молекулы полиароматических углеводородов (ПАУ) содержат циклы из шести атомов углерода с тремя двойными связями (бензолные кольца). Они образуются в результате неполного сгорания любых углеводородных топлив. Последнее имеет место из-за торможения реакций окисления углеводородов топлива холодными стенками топочных устройств, а также может быть вызвано неудовлетворительным смешением топлива и воздуха. Это приводит к образованию в камерах сгорания локальных окислительных зон с пониженной температурой или зон с избытком топлива. Таким образом, суммарная эмиссия ПАУ (наряду с выбросами CO) является мерой неэффективного процесса горения топлива [2].

Бенз(а)пирен – один из самых токсичных ПАУ, обладает канцерогенными свойствами. Количество ПАУ, поступающих в атмосферу с дымовыми газами, в значительной степени зависит от качества и вида сжигаемого топлива. Их образование существенно ниже при сжигании жидкого топлива (в сравнении с твердым), и минимально – при сжигании газа. Образование зависит от режима сжигания так, при химическом недожоге топлива количество ПАУ в дымовых газах может возрастать в 10-50 раз за счет накопления в саже [2, 3].

Непосредственное образование ПАУ происходит в реакциях пиролиза и синтеза в процессе горения топлива. Механизм их образования представляет собой сложный многостадийный процесс, который пока в достаточной мере не выяснен.

Бенз(а)пирен – твёрдое кристаллическое вещество желтого цвета с температурами плавления 179 °С и кипения 500-570 °С. Поэтому в газовом тракте бенз(а)пирен в зависимости от температуры процессов сгорания может находиться в газообразном, жидком или твёрдом состояниях [2].

Очистка выбрасываемых газов от загрязняющих веществ [5]:

1. Очистка от диоксида серы.

Особое внимание в мире уделяют методам обессеривания топочных газов и нефти, – этим методам уделяется основное внимание.

2. Очистка выбросов от оксидов азота [5].

Одним из главных источников выбросов NO_x в атмосферу являются процессы сжигания топлива на стационарных установках и ДВС (более 95 %).

а) наиболее экологичным промышленным методом очистки отходящих газов от NO_x является восстановление на катализаторе до молекулярного азота. При использовании неизбирательного катализатора восстановитель вступает во взаимодействие с кислородом, содержащимся в отходящем газе. В качестве восстановителя применяются H₂, метан, СО. Промоторами служат металлы платиновой группы.

б) снижение выбросов NO_x регулированием процесса горения.

Установка очистного оборудования в конце процесса сжигания топлива позволят

значительно снизить количество образующихся NO_x. К этим мероприятиям относятся:

- сжигание с низким коэффициентом избытка воздуха;

- рециркуляция части дымовых газов в зону горения;

- сжигание топлива в две и три ступени;

- применение горелок, позволяющих понизить выход NO_x;

- подача влаги в зону горения;

- интенсификация излучения в топочной камере;

- выбор профиля топочной камеры, которому отвечает наименьший выход NO_x.

Эти мероприятия в той или иной мере подавляют образование NO_x из азота воздуха, но не могут предотвратить их образования из азота, имеющегося в составе топлива [6].

3. Очистка отходящих газов от оксида углерода и углеводородов.

Наиболее известным примером сжигания является широко применяемое в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности сжигание в факеле, т.е. в открытой горелке, направленной вверх.

К общим недостаткам процессов обезвреживания газовых выбросов путем сжигания относится необходимость организации дополнительной очистки газов при наличии в сжигаемых органических соединениях фтора, хлора, и т.д. В продуктах сгорания могут оказаться соединения более токсичные, чем исходные [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катин В. Д., Кравченко Е. А., Пайметов Н. Г. Нормирование и сокращение вредных выбросов в атмосферу нефтеперерабатывающих предприятий // Журнал «Наука и природа Дальнего Востока. Хабаровск». Вып. 2, 2006. С. 107-113.

2. Шарихин В. В., Печников А. С. Газовая горелка, обеспечивающая снижение окислов азота в дымовых газах. // НТИС: Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 2003, № 4. – С. 27-29.

3. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Т. Технологические процессы экологической безопасности / Учебник для студентов технических и технологических специальностей 3-е изд., перераб. и доп. - Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

4. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем: учеб. пособие для вузов / А.А. Абросимов. - М.: Химия, 2002. – 608 с.

5. Закрытое акционерное общество «Научно-производственный центр энергетического оборудования» (ЗАО «НПЦЭО») продукция. http://www.npceo.ru/ryad_gkvd.htm (дата обращения 20.10.2021).

6. Разработка метода снижения вредных выбросов из трубчатых печей предприятий нефтепереработки. <http://earthpapers.net/> (дата обращения 15.10.2021).

7. Справочник нефтепереработчика: Справочник / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. – Л.: Химия. – 1986. 648 с., ил.