

Секция III
**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

УДК 502.3+658.567

Цыганов А.Р.

(Белорусский государственный технологический университет)

Якубовский А.С., Панасюгин А.С.

(Белорусский национальный технический университет)

**ОЧИСТКА ЕМКОСТЕЙ ХРАНЕНИЯ ОДОРАНТОВ
И ИХ УТИЛИЗАЦИЯ ПРИ ПОТЕРЕ ИМИ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ
СВОЙСТВ НА МОБИЛЬНОМ КОМПЛЕКСЕ**

Природный и сжиженные газы (пропан-бутаны) не имеют характерного запаха, и в связи с этим любая утечка может привести к самовоспламенению, отравлениям и взрывам. Одоранты – интенсивно пахнущие химические вещества – способны придать ему неприятный сигнальный запах. Одоризация газа является важным фактором обеспечения безопасности при промышленном и бытовом его использовании [1–3]. В газовой отрасли в настоящее время в качестве одоранта применяют смесь природных меркаптанов (СПМ), выпускаемую согласно ТУ 51-31323949-94-2002. Узел одоризации природного газа состоит из расходной ёмкости и ёмкости хранения одоранта. Срок службы ёмкостей хранения одоранта составляет порядка 30 лет. Выведенные из эксплуатации ёмкости представляют собой лом чёрных металлов с продуктами их сероводородной коррозии, загрязнённый меркаптанами. Существующие методы утилизации при экспериментальной проверке не проявили удовлетворительной эффективности, что обусловило актуальность создания нового экологически безопасного способа обезвреживания отходов одоранта, адаптированной к переработке как вновь образующихся, так и накопленных ранее серосодержащих отходов. Снижение негативного воздействия меркаптансодержащих отходов на окружающую среду путем создания экологически безопасного способа обезвреживания отходов одоризации природного газа. Выполнены физико-химические исследования меркаптансодержащих отходов одоранта природного газа; разработан экологически безопасный метод снижения токсичности

отходов, содержащих меркаптаны и ёмкостей их хранения путем исчерпывающего окисления сероорганических соединений озоном до сульфокислот; разработана оптимальная технологическая схема процесса переработки отходов одоранта.

Объектами исследования являются следующие отходы одоранта:

– жидкие отходы одоранта природного газа, накопленные в емкостях его хранения из-за отсутствия технологической возможности их полного удаления;

– донный шлам, образовавшийся в технологическом оборудовании и емкостях хранения одоранта в результате их эксплуатации;

– выведенные из эксплуатации емкости хранения одоранта.

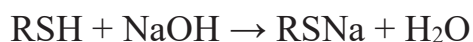
На основе изучения химических составов меркаптансодержащих отходов одоранта установлен факт изменения состава в процессе хранения, обусловленный конденсацией смеси природных меркаптанов в диалкилдисульфиды в количестве до 70 % от массы органической части отходов. Установлена стабильность диалкилдисульфидов, присутствующих в составе отходов, в стандартных условиях обезвреживания емкостей хранения газа, например с использованием щелочных растворов или окисления перманганатом калия, пероксидом водорода, надуксусной или азотной кислотой концентрацией менее 45 %. Экспериментально обоснована целесообразность проведения переработки меркаптансодержащих отходов в среде озонированного водного раствора поташа по замкнутому циклу без нагревания. Для снижения негативного воздействия отхода на окружающую среду предложен способ его обезвреживания с использованием в качестве реактора процесса выведенной из эксплуатации емкости хранения одоранта, являющейся основной составляющей частью отхода.

По характеру воздействия на организм человека меркаптаны отнесены к 1–3 классам опасности вредных веществ. При работе с меркаптанами возможно действие следующих опасных и вредных производственных факторов: повышенная загазованность воздуха рабочей зоны меркаптанами и продуктами их взаимодействия с другими веществами; токсичность меркаптанов и продуктов их взаимодействия с другими веществами, действующих на работающих через органы дыхания, обоняния, желудочно-кишечный тракт и кожный покров, пожар, взрыв. В ничтожных концентрациях пары меркаптанов вызывают рефлекторную тошноту и головную боль вследствие отвратительного запаха. Высшие меркаптаны обладают сравнительно слабым запахом. В более высоких концентрациях меркаптаны влияют на центральную нервную систему, вызывая судороги, параличи, аналогично действию сероводорода. Обладают наркотическим эффектом, характеризующимся особой мышечной

скованностью. Некоторые меркаптаны отличается возбуждающим эффектом, воздействуя, главным образом, на кору головного мозга. Первичные, вторичные и третичные меркаптаны отличаются по картине действия на центральную нервную систему. Токсичность убывает в гомологическом ряду, исключение составляет октилмеркаптан. Хорошо проникают через кожу, сенсibiliзируя ее, особенно низшие меркаптаны. Отмечены случаи полной непереносимости запаха меркаптанов. Повышенная чувствительность (непереносимость) к запаху меркаптанов является одним из противопоказаний для приема на работу с ними.

Одним из вариантов решения проблемы обеспечения экологической безопасности одоризации природного газа является отказ от токсичных меркаптанов и переход на нетоксичные сигнализаторы утечек газа.

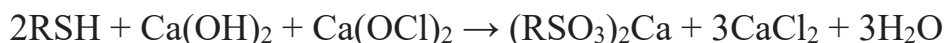
Перспективные реакции алкилмеркаптанов с образованием слаболетучих веществ. Выполненный анализ химических превращений тиолов показал, что принципиально возможны два направления исследований в целях совершенствования способа утилизации отходов одоранта. Первой группой хемотрансформаций меркаптанов являются кислотно-основные взаимодействия. В данных реакциях тиолы выступают в качестве слабых кислот, например, с сильными основаниями типа гидроксидов натрия (NaOH) или калия (KOH) дают соответствующие меркаптиды:



Эти соли являются твердыми веществами, причём лабораторное моделирование их получения показало, что в случае исключения из их состава исходных меркаптанов сигнального запаха почти не наблюдается. Однако, при хранении на воздухе меркаптиды щелочных металлов проявили себя как гигроскопичные вещества и уже через 12 часов был зафиксирован чёткий сигнальный запах меркаптанов. Всё это свидетельствовало о быстро идущем гидролизе меркаптидов. Данный факт легко объясним, поскольку общеизвестна склонность к лёгкому гидролизу солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями.

В процессе поиска использования для целей утилизации отходов одоранта следующих промышленно доступных окислителей в кислых и щелочных средах: перманганат, хлорат и перхлорат калия, пероксид водорода, гипохлорит натрия, хлорная известь, азотная кислота.

Установлено, что хлорсодержащие окислительные системы менее предпочтительны ввиду выделения свободного хлора в процессе утилизации. Это происходит вследствие закисления раствора в процессе реакции, а также ввиду протекания равновесного диспропорционирования гипохлорит-аниона:



Свободный хлор, помимо общетоксического действия на персонал, осуществляющий дезактивацию, может, вступая в реакцию с органическими веществами, находящимися в ёмкости, привести к соединениям значительно более опасным, чем нейтрализуемые меркаптаны.

Поэтому от применения хлората и перхлората калия, гипохлорита натрия, хлорной извести рекомендуется воздержаться в целях обеспечения экологической безопасности технологического процесса утилизации.

Принципиальные конструкционные решения мобильного комплекса для очистки емкостей от остатков одорантов.

Устройство используется при процессах очистки, в частности к очистке внутренних поверхностей емкостей от одорантов, и может быть использовано в газовой промышленности. Резервуар, подлежащие утилизации, заполняют моющей жидкостью любым известным способом, включают напорный насос, Моющая жидкость под давлением поступает в аэратор, в который одновременно из генератора озона подают озоносодержащую газовую смесь. Из аэратора газожидкостную смесь подают в резервуар, в котором производят глубокое окисление загрязнений озоном – сильным окислителем – и добавляют поверхностно-активные вещества, увеличивающие моющую способность первоначальной моющей жидкости. Затем моющую жидкость с газами из резервуара под действием разности давлений подают в аппарат дожига «PLAZKAT Average 500», в котором осуществляют разделение моющей жидкости и газов. Моющую жидкость непрерывно регулируют напорным насосом в резервуаре, а газы выводят в атмосферу. Главная особенность этого процесса в том, что основным реактором процесса здесь является сама ёмкость хранения одоранта. Такое техническое решение позволяет значительно сократить количество необходимого оборудования и ограничиться одним насосом. В результате озонирования образуются очищенные от одорантов емкости, при этом сам технологический раствор можно использовать неоднократно.

Таким образом, осуществляется непрерывный процесс очистки резервуара и достигается полное обезвреживание и дезодорация резервуара, а также понижается класс его опасности за счет окисления остатка одоранта озоном.

Мобильный комплекс смонтирован на базе бортового автомобиля ЗИЛ 4334В1, его основные технические характеристики приведены в таблице. 1.

Мобильный комплекс включает в себя следующие элементы: автомобиль ЗИЛ 4334В1, генератор электричества, озонатор, дозатор, аппарат

дожиг, емкость с моющим раствором, аэратор, который монтируется в стандартном морском контейнере.

Таблица 1 – Основные технические характеристики ЗИЛ 4334В1

Параметр	Значение
Дизельный мотор ММЗ	Д-245.30
Рабочий объем, л	8,60
Номинальная мощность, кВт/л.с.	115/155
Количество цилиндров	8

Станция озонирования воды ОЗО-В5 (мод 2) состоит из озонатора, системы смешивания и колонны растворения и сброса газа.

Станция озонирования устанавливается на ровную и устойчивую поверхность и подключается к источнику питания, в данном случае к генератору электричества. Система наполняется водой и запускается линия водоподготовки. Чем ниже давление на входе/выходе из станции, тем выше производительность эжектора.

Установка плазмокаталитической очистки воздуха (газов) «PLAZKAT Average 500».

Устройство для фильтрации и очистки газов представляет собой промышленный очиститель воздуха и предназначено для очистки загрязненного воздуха при работе технологического оборудования, воздуха общеобменных вентиляций цехов, воздуха рабочей зоны, служебных и бытовых помещений, мест общего пользования. Принцип действия очистителя воздуха основан на плазмокаталитической технологии очистки воздуха.

Назначение установки – очистка газообразных выбросов от опорожненных емкостей хранения меркаптанов.

Для фильтрации и очистки газов эксплуатируется под разрежением.

Система управления служит для контроля и регулировки электрических параметров плазмокаталитического реактора установки газоочистки, а также блокировок, гарантирующих безопасную работу очистителя воздуха.

Характеристики установок газоочистки подбираются и оптимизируются в зависимости от условий эксплуатации для конкретного производства.

Загрязненный воздух, отбираемый вытяжной вентиляционной системой, содержащий газообразные и пылевидные загрязнители, поступает на очистку через противопылевой фильтр в плазменные модули (1 ступени). Газообразные загрязнители, проходя зону высоковольтного

разряда и взаимодействуя с продуктами электросинтеза, разрушаются и переходят в менее вредные соединения и безвредные, вплоть до $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Глубина конверсии (очистки) зависит от величины удельной энергии, выделяющейся в зоне реакции, а также аэродинамических и физических параметров проходящего очистку газа. После плазменных модулей воздух подвергается финишной тонкой очистке в катализаторе (2 ступень). Основу реактора составляет сорбент-катализатор. Синтезируемый в газовом разряде плазменного модуля озон попадает на катализатор, где разрушается на активный атомарный и молекулярный кислород. Остатки загрязняющих веществ, не уничтоженных в 1-ой ступени очистки, разрушаются на катализаторе благодаря интенсивной реакции с кислородом. После катализатора очищенный воздух выбрасывается с помощью вентилятора в атмосферу.

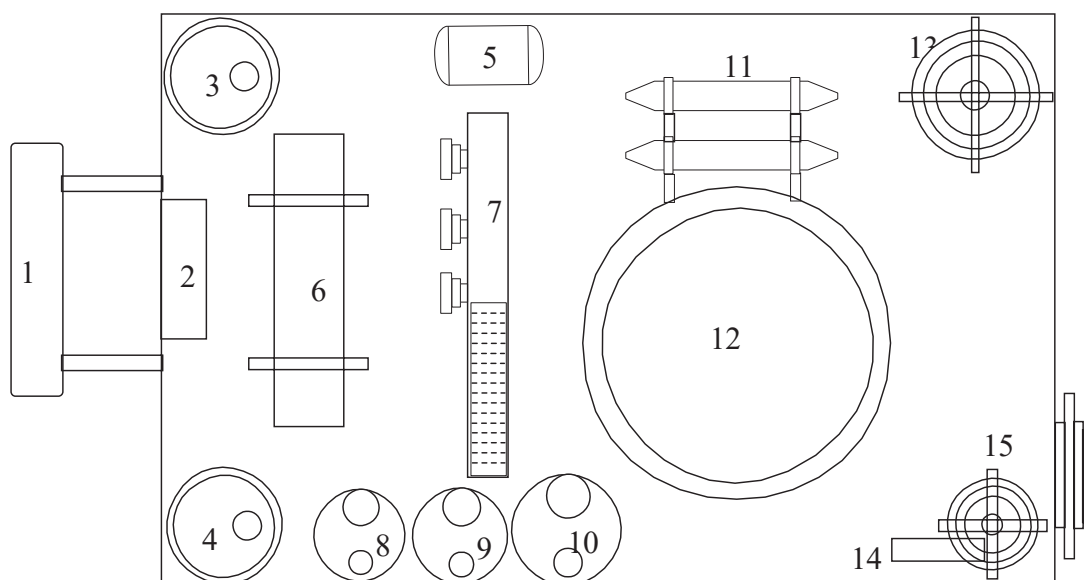


Рисунок 1 Расположение оборудования очистительной установки ВФС-2.5 ТО:

- 1 – блок озонирования воды ОзО-В5 (мод 2) состоит из озонатора, системы смешивания и колонны растворения и сброса газа, 2 – электрогенератор,
- 3 – фильтр, 4 – фильтр, 5 – насос подачи воды, 6 – резервуар РДВ 5000,
- 7 – дозатор, 8, 9 – газоразрядные блоки «PLAZKAT Average 500», 10 – реактор с адсорбентом-катализатором, 11 – резервуар РДВ 100, 12 – смеситель,
- 13, 15 – блоки для упаковки рукавов, 14 – блок хранения ламп Д-6-50 и радиометр

Таким образом, как показали предварительные оценки, предложенный подход позволяет очистить 520 емкостей в год. Также установлено, что около 20–25 % емкостей после гарантийного срока эксплуатации (30 лет) теряют свои потребительские свойства и подлежат утилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мировой рынок нефтяной продукции / Семинар UTS, 14 сентября 2011 г, Stockholm, Sweden.
2. Общая химическая технология органических веществ / Зыков Д.Д, Деревицкая Е.Б., Чекалин М.А., Юкельсон И.И. М.: 1966. 608 с.
3. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Лебедев Н.Н. М.: Химия, 1988. 592 с.

УДК 628.345:669.05.83

Залыгина О.С., Чепрасова В.И.

(Белорусский государственный технологический университет)

Антоник У.Д., Грицкевич А.А.

(Национальный детский технопарк)

ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Вода играет исключительно важную роль в жизни человека. К основным потребителям пресной воды относятся: сельское хозяйство, промышленность, включая энергетику, коммунальное хозяйство. В промышленном производстве наиболее водоемкими являются химическая, целлюлозно-бумажная и металлургическая промышленность. Так, на изготовление 1 т синтетического волокна расходуется от 2500 до 5000 м³ воды, пластмассы – от 500 до 1000 м³, бумаги – от 400 до 800 м³, стали и чугуна – от 160 до 200 м³ [1].

В Республике Беларусь в 2020 году было добыто 1326 млн. м³ воды из природных источников. Большая часть добытой воды (около 36 %, что составило 474 млн. м³) была израсходована на хозяйственно-питьевые нужды, около 25 % (326 млн. м³) – на промышленные нужды [2]. При использовании воды она загрязняется веществами минерального и органического происхождения, что приводит к образованию большого количества сточных вод.

Большинство сточных вод загрязнены взвешенными веществами и являются дисперсными системами, которые по степени дисперсности частиц подразделяются на взвеси (суспензии и эмульсии) с диаметром частиц более 10⁻⁵ см и коллоидные системы с диаметром частиц от 10⁻⁵ до 10⁻⁷ см [3]. Многие природные и сточные воды представляют собой коллоидные системы, очищать которые крайне сложно вследствие их устойчивости, т.е. способности сохранять свое состояние