

Покусаев, Д. А. Казенин, С. П. Карлов, А. В. Вязьмин. Экспериментальные исследования межфазного массопереноса в системе газ – жидкость оптическими методами // Теоретические основы химической технологии 2001, т 35 № 3 с. 227 – 231. 13. Lemarchand A., Naivillt J., Mareschal M. Fractal dimension of reaction – diffusion wave fronts // Europhys. Letters, 1996, v 36, № 3, p 227. 14. А. Я. Федоров, И. П. Романовский. Математическое моделирование газожидкостных реакторов с быстрыми химическими реакциями // Теоретические основы химической технологии, 1995 т 29 № 3 с. 309 – 315. 15. Ермакова А., Гарцман А. Н., Холдерит И., Слинко М. Г. Математическое моделирование газожидкостных реакторов // Теоретические основы химической технологии, 1979 т 13 № 3 с. 451. 16. Дильман В. В., Полянин А. Д. Методы модельных уравнений и аналогий в химической технологии. М. Химия, 1988 – 200 с. 17. Е. И. Далматская. Кинетика и статика карбонизации растворов силиката натрия // Работы по технологии производства наполнителей и адсорбентов минерального происхождения. Л. госхимиздат 1963 – с. 83 – 96.

Поступила в редколлегию 16.09.2009

УДК 66.074

И.В. ХИТРОВА, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”

Ю.М. ГАРБУЗ, инженер, ОАО “УкрНИИхиммаш”

Т.Б. НОВОЖИЛОВА, старший преподаватель, НТУ “ХПИ”

ВЫБОР МЕТОДА ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ, СОДЕРЖАЩИХ КАНЦЕРОГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

У даній роботі на підставі накопиченого в літературі експериментального матеріалу проведений порівняльний аналіз методів, що застосовуються для знешкодження викидів, що містять поліциклічні ароматичні вуглеводні, у тому числі канцерогенні, і зроблений висновок, що найбільш ефективним і доцільним для проведення подальших досліджень по знешкодженню викидів від установок вироблення бітумів є термokatалітичний.

In the given work the comparative analysis of the methods applied to deactivation of emissions containing polycyclic aromatic hydrocarbons, including cancerogenic is carried out on the basis of the experimental data cumulated in the literature, and the conclusion is drawn that the most effective and reasonable for carrying out the further researches on emissions deactivation from units of bitumen producing is thermocatalytic method.

Проблема загрязнения атмосферы вредными выбросами промышленных производств в последние годы становится всё более актуальной. Предприятия нефтеперерабатывающей промышленности являются одними из наиболее крупных источников загрязнения воздушного бассейна. Битумные установки нефтеперерабатывающих заводов дают наиболее вредные выбросы в атмосферу [1]. Основным процессом производства битумов является окисление остатков нефтепереработки кислородом воздуха при температуре 240–300 °С. Газы, выходящие из окислительного аппарата, состоят из азота, кислорода, двуокиси углерода, смеси углеводородов и их кислородных производных [2]. В отходящих газах имеются следующие примеси: оксиды азота, оксид углерода, сероводород. Выделяющиеся из горячих битумов пары содержат парафино-нафтовые и полициклические ароматические углеводороды, а также гетероциклические соединения, среди которых наиболее канцерогенен 3,4-бензапирен [3].

Бензапирен, попадая в организм человека, постепенно накапливается до критической концентрации и стимулирует образование злокачественных опухолей. Характер-

но, что они появляются после длительного воздействия канцерогенных соединений и имеют значительный латентный период. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 3,4-бензапирена составляет 0,1 мкг/100 м³, что соответствует 0,000001 мг/м³. Данный полициклический ароматический углеводород относится к 1-му классу опасности [4].

Для очистки канцерогенсодержащих выбросов в настоящее время апробированы методы термического сжигания, адсорбции на высокотемпературных носителях, абсорбция растворителями и термокаталитического окисления до CO₂ и H₂O.

Термическое сжигание представляет собой метод очистки газов путем термического окисления различных вредных веществ, главным образом органических, в практически безвредные или менее вредные вещества (преимущественно в CO₂ и H₂O) [5]. Температуры дожигания для большинства соединений находятся в интервале 750–1200 °С. Применение термических методов дожигания позволяет добиться 99 %-й степени очистки газов.

При рассмотрении возможности и целесообразности применения термического обезвреживания необходимо учитывать характер образующихся при горении продуктов. Например, при сжигании газов, содержащих соединения серы, галогенов, фосфора, могут образовываться продукты, превышающие по токсичности исходный газовый выброс [6]. В этом случае необходимо предусматривать дополнительную очистку после термического дожигания.

При термическом дожигании, особенно в области температур более 800° С, возможно образование вторичных загрязнителей, таких, как оксиды азота, хлор, диоксид серы и др. Это один из серьезных недостатков метода.

Огневое обезвреживание происходит при температуре порядка 700-800 °С, что требует поддерживать реакцию горения топлива или горючих компонентов газового потока [7]. Таким образом, применение метода экономически оправдано лишь в случае легкой окисляемости удаляемых газов.

При термическом сжигании канцерогенсодержащих выбросов в последние годы начали применять циклонные топki, в которых благодаря завихрению и хорошей турбулизации потоков сгорание примесей происходит достаточно эффективно. Однако и в этом случае не достигается ПДК по бензапирену и некоторым другим полициклическим ароматическим углеводородам, несмотря на высокую температуру в топке, а при охлаждении их на выходе из топки происходит поликонденсация ПАУ с повышенным содержанием бензапирена, большим чем на входе. К тому же возможность обезвреживания больших объемов газов этим способом ограничена.

Адсорбционные методы – одни из самых распространенных в промышленности методов очистки газов. Основной недостаток адсорбционного метода заключается в большой энергоемкости стадии десорбции и последующей стадии разделения полученной смеси продуктов. Последнее значительно осложняет применение этого метода для очистки многокомпонентных смесей. Улавливание летучих компонентов канцерогенсодержащих выбросов от установки переработки нефтяных отходов адсорбцией обеспечивает ПДК по бензапирену. Однако регенерация таких веществ затруднена в связи со склонностью их к смолообразованию и закоксуванию пор адсорбента. Экономические показатели адсорбционной очистки газов существенно зависят от цен на рекуперированные соединения и исходных концентраций загрязнителей. Регенерированный продукт в виде фракции ПАУ не представляет никакой ценности, что исключает применение дорогостоящих сорбентов.

Абсорбционные методы находят основное применение для улавливания кислых компонентов из газовых выбросов (SO₂, H₂S, HCl, SO₃, NO_x, NH₃ и др.). В ряде случаев

это позволяет получать полезные продукты – кислоты, соли. Применение абсорбционных методов для очистки газов от углеводородов на практике встречается значительно реже, что обусловлено прежде всего высокой стоимостью необходимых абсорбентов. Получение из улавливаемых компонентов товарных продуктов позволяет в ряде случаев снизить себестоимость очистки. Однако это существенно зависит от уровня цен на продукты газоочистки. В связи с низкой концентрацией углеводородов в выбросах от установки производства битума мокрый метод очистки их водой или растворителями также является экономически неэффективным и не обеспечивает соблюдение допустимых нормативов. Общими недостатками этих методов является образование жидких стоков и громоздкость аппаратного оформления.

Присутствующие в отходящих технологических газах и вентиляционных выбросах большого числа производств токсичные газы органических веществ в большинстве случаев подвергаются деструктивной каталитической очистке. Суть каталитических процессов газоочистки заключается в реализации химических взаимодействий, приводящих к конверсии подлежащих обезвреживанию примесей в другие продукты в присутствии специальных катализаторов [8]. Катализаторы для таких процессов готовят на основе меди, хрома, кобальта, марганца, никеля, платины, палладия и других металлов [9]. В отдельных случаях используют некоторые природные материалы (бокситы, цеолиты) [7].

Из известных видов катализаторов наиболее активными являются следующие:

1. Металлы и сплавы. Драгоценные металлы на металлических носителях: Pt, нанесённая на окисленную поверхность стали, содержащей химически стойкие добавки Al, Cr, Co, Ni и т. д.; Pd, отложенный на специальных носителях (сикромаль и нитротерм); драгоценные металлы в сочетании с различными оксидами, например, Pd – SiO₂ – ZnO₂.

2. Смешанные химические соединения – манганиты и хроматы. Манганиты Cu, Fe, Ni, Co, Zn и Cd или смесь манганита с другими соединениями (оксидом Co, гидратом Fe или металлами Fe, Zn, Al).

3. Соли и оксиды (или их смеси) металлов с переменной валентностью. Соли Ni, Co, Cu и Co в комбинации со стеклом и известью или гипсом. Оксиды Ni, Co, Mn или Fe. Оксиды Fe, Cr и Ce. Смеси оксида Ag и Ni или Cu и Mn.

4. Обычные или активированные огнеупоры. Бокситы, гидрат алюминия, алюминаты. Огнеупорный бокситовый катализатор, дополнительно активированный путём добавления соединений Fe, Cu, Cr, Mn или Ti.

5. Природные минералы. Сидериты, дуниты и другие, содержащие Fe, Cu, Mn [11].

Многочисленные исследования, проведённые различными авторами, [9–12] позволили определить наиболее приемлемые катализаторы для очистки газовоздушных смесей. При каталитическом дожигании нашли применение благородные металлы (Pt, Pd), нанесённые на окисленную поверхность, активированные огнеупоры (шамот с соединениями Fe, Mn, Cu) природные минералы (сидерит, дунит с активизацией Cu).

Наиболее многочисленную группу современных аппаратов представляют терموкаталитические реакторы очистки газов, в которых рекуператор тепла, подогреватель и контактные элементы размещены в одном корпусе [12].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что наиболее целесообразным является термокаталитический метод очистки газовых выбросов. Он позволяет перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, избегать образования вто-

ричных загрязнителей. Термокаталитический окислительный метод вместе с очисткой от газовых примесей обеспечивает получение пара, горячей воды, теплого воздуха или других вторичных энергоресурсов. Основными преимуществами каталитического способа очистки газов по сравнению с некаталитическими является то, что он может осуществляться непрерывно, при достаточно больших объемных скоростях, без смены катализатора в течение длительного времени, обеспечивать стабильную очистку. Кроме того, при каталитической очистке газов не существует проблемы утилизации жидких отходов, как, например, при абсорбционной газоочистке.

Основанием для применения термокаталитического метода очистки канцерогенсодержащих выбросов является то, что бензапирен имеет высокую (более 1700 °С) температуру разложения, а продукты регенерации адсорбентов, содержащие примеси бензапирена не могут быть использованы в других производствах. Поэтому целесообразно применять данный метод очистки выбросов, позволяющий при температуре 500 °С окислить на поверхности катализатора вредные ПАУ и бензапирен до безвредных CO₂ и H₂O.

Список литературы: 1. Теряева З.С. Экологические аспекты технологии упаковывания битумов / З.С. Теряева, П.В. Коваленко, В.К. Липский и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – №5. – С. 51–53. 2. Фрязинов В.В. Производство нефтяных битумов / В.В. Фрязинов, И.Б. Грудников // Химия и технология топлив и масел. – 1976. – № 11. – С. 39–41. 3. Серковская Г.С. О канцерогенности нефти и нефтепродуктов / Г.С. Серковская // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 1. – С. 39–45. 4. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности / [Мокрый Е.Н., Котович Х.З., Гуменецкий В.В., Гринив О.И.]; под ред. Е.Н. Мокрого. – Львов: Издательство при львовском ун-те, 1987. – 160 с. 5. Эрех В.Н. Химия нефти и газа / Эрех В.Н. – [2-е изд.]. – М.: Химия, 1979. – 284с. 6. Балабеков О.С. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты / О.С. Балабеков, Л.Ш. Балтабаев.– М.: Химия, 1991.– 256с. 7. Дубальская Э.Н. Очистка отходящих газов / Дубальская Э.Н. – М.: ВНИИцентр, 1990. – 60 с. 8. Матрос Ю.С. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств / Матрос Ю.С., Носков А.С., Чулмаченко В.А. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991. – 221 с. 9. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Попова Н.М. – М.: Химия, 1991. – 174 с. 10. Садыков Р.Х. Исследование и применение продукта переработки тяжелых нефтяных остатков / Садыков Р.Х. – М.:ЦНИИ информ. и техн-экон. исслед. нефтеперераб. и нефтехим. промышленности, 1990 – 211 с. 11. Григорович А.Д. Новые катализаторы в процессах газоочистки / Григорович А. Д. – К.: УкрНИИНТИ, 1984. – 58 с. 12. Каталитическая очистка газов: материалы IV Всеукраинской конференции / АН КазССР Институт органического катализа и электрической химии / под. ред. Д. В. Сокольского. – Алма-Аты: Наука, 1985. – 170 с.

Поступила в редколлегию 26.09.2009

УДК 504.75.05:53

Б.В. ДЗЮНДЗЮК, докт.техн.наук, профессор, ХНУРЕ

І.І. ХОНДАК, канд. техн. наук, ХНУРЕ

Н. Л. БЕРЕЗУЦЬКА, канд. техн. наук, ХНУРЕ

**ЗАХИСТ ПРАЦЮЮЧИХ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО
ВИПРОМІНЮВАННЯ ПІД ЧАС РОБОТИ З ПК**