

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи
УДК 665.66**

МАКСУДОВ РАВШАН КОМИЛОВИЧ

**«ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ ВЫБРОСОВ
ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗА ВЛИЯЮЩИХ НА
ОКРУЖАЮЩАЮ СРЕДУ»**

5А321401 – “Химические и нефте-газохимические технологии”

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискания академической степени магистра**

**Научный руководитель:
доц. Базаров Г.Р.**

Бухара-2015г.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Проблема загрязнения атмосферы.	11
1.2. Загрязнение окружающей среды, связанное с эксплуатацией факельного хозяйства	15
1.3. Методы очистки газовых выбросов	28
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1. Методы исследования	39
2.2. Объекты исследования	60
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
3.1. Общие положения и требования к факельной системе	62
3.2. Состав и физико-химическая характеристика газовой смеси, выходящей с технологических установок и поступающей на факельную установку	66
3.3. Исследование адсорбции примесных соединений природного газа синтетическими цеолитами типа А и Х	67
3.3.1. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции диоксида углерода на цеолите NaX	72
3.3.2. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции сероводорода на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2	75
3.3.3. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции серооксидуглерода на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2	81
3.3.4. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции метилмеркаптана на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2	85
Заключение	91
Список использованной литературы	93

Аннотация

В данной диссертационной работе изучен состав факельных газов, сбрасываемых с технологических установок и научно обоснованы их вредные воздействия на окружающую среду и организм человека. Исследованы адсорбционные свойства синтетических цеолитов NaX, CaNaA-1, CaNaA-2 и рекомендованы для очистки факельных газов от нежелательных компонентов как, CO₂, H₂S, COS и метилмеркаптан.

Аннотация

Бу диссертация ишида технологик курилмалардан чиқарилаётган факел газларининг таркиби, уларнинг атроф-муҳитга ва инсон организмига заарли таъсиrlари ўрганилиб, илмий асослаб берилган. Шунингдек, синтетик цеолитлар NaX, CaNaA-1, CaNaA-2 ларнинг CO₂, H₂S, COS ва метилмеркаптанлар бўйича адсорбциялаш хусусиятлари тадқиқ қилинган хамда факел газларини тозалашга тавсия қилинган.

The summary

In the given dissertational work the structure of the torch gases dumped from technological installations is studied and their harmful influences on environment and a human body are scientifically proved. Are investigated adsorptions properties of synthetic zeolites NaX, CaNaA-1, CaNaA-2 and are recommended for clearing of torch gases of undesirable components as, CO₂, H₂S, COS and methyl mercaptan.

ВВЕДЕНИЕ

Концепция развития нефтегазовой отрасли предусматривает прирост к 2021 году запасов углеводородов на 622,8 миллиона тонн условного топлива. Узбекистан к 2021 году сохранит объем добычи газа на уровне 66 миллиардов кубометров, жидких углеводородов — на уровне 3,5 миллиона тонн ежегодно.

Этот объем добычи будет поддерживаться за счет прироста запасов сырья, а также снижения потребления газа на внутреннем рынке, сообщил председатель правления Национальной холдинговой компании «Узбекнефтегаз» Шокир Файзуллаев на конференции, открывшейся в среду в рамках международной выставки Oil & Gas Uzbekistan 2014 в Ташкенте. Как отметил Шокир Файзуллаев, обеспечение данных показателей позволит также увеличить экспорт газа из Узбекистана на 20% по сравнению с 2013 годом, когда на внешние рынки было поставлено порядка 13 миллиардов кубометров газа.

По данным холдинга, концепция развития нефтегазовой отрасли Узбекистана на 2013-2020 годы предусматривает прирост запасов углеводородов на 622,8 миллиона тонн условного топлива. В частности, запасы природного газа планируется прирастить в объеме 488,5 миллиарда кубометров, жидких углеводородов — на 41,7 миллиона тонн. Согласно расчетам специалистов холдинга, для создания надежной сырьевой базы необходимо ежегодно приращивать запасы сырья в объемах, превышающих их добычу, в 1,1-1,5 раза.

Значительная ставка в приросте запасов и добычи углеводородов, по данным «Узбекнефтегаза», сделана на проекты с участием иностранных инвесторов. На сегодняшний день зарубежным компаниям передано около 60% общей площади перспективных углеводородных участков недр с прогнозными ресурсами углеводородов в объеме 4,1 миллиарда тонн условного топлива (более 50% от общего объема прогнозных ресурсов).

На лицензионных площадях осуществляют геологоразведку и разработку месторождений российские «Газпром» и «ЛУКОЙЛ», корейские Kogas и KNOC, китайская CNPC и вьетнамская Petrovietnam. Мощности «Узбекнефтегаза» позволяют в настоящее время обеспечивать добычу природного газа в объеме порядка 70 миллиардов кубометров и жидких углеводородов в объеме 8 миллионов тонн в год. Извлекаемые разведанные запасы углеводородов в Узбекистане на 1 января 2014 года, по данным холдинга, составляли более 2,5 миллиарда тонн условного топлива, из которых порядка 65% приходится на запасы газа.

В настоящее время «ЛУКОЙЛ» работает в Узбекистане над реализацией трех проектов СРП – Кандым-Хаузак-Шады-Кунград, разработке месторождений Юго-Западного Гиссара, а также проводит геологоразведку узбекской части Аральского моря. К настоящему времени накопленная добыча газа компании в Узбекистане превысила 20 млрд. кубометров.

Компания до 2020 года планирует добывать около 17-18 млрд. кубометров газа в Узбекистане в год.

ВЫСТУПЛЕНИЕ ПРЕЗИДЕНТА РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИСЛАМА КАРИМОВА НА ЗАСЕДАНИИ ПРАВИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ 16 ЯНВАРЯ «ОБ ИТОГАХ СОЦИАЛЬНО- ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ЗА I КВАРТАЛ 2015 ГОДА»

В целях обеспечения безусловной реализации важнейших направлений и приоритетов экономической программы на 2015 год, определенных Президентом Республики Узбекистан Исламом Каримовым на заседании Правительства республики 16 января текущего года и направленных на дальнейшее углубление процессов структурных преобразований и либерализации экономики, повышение конкурентоспособности отраслей и укрепление экспортного потенциала страны, поддержку развития частного

предпринимательства и повышение занятости населения, в течение I квартала текущего года приняты и обеспечена реализация комплексных мер, направленных на сохранение макроэкономической стабильности и устойчивых высоких темпов роста экономики.

В частности, разработаны и утверждены Президентом страны среднесрочные программы структурных преобразований, модернизации и диверсификации промышленного производства, развития и модернизации инженерно-коммуникационной и дорожно-транспортной инфраструктуры, а также локализации производства готовой продукции, комплектующих изделий и материалов, реализация которых обеспечит прочный фундамент для дальнейшего роста экономики, углубления структурных преобразований и диверсификации производства, поднятия на новый высокий уровень развития важнейших отраслей промышленности, формирования более современной и развитой инфраструктуры.

В результате осуществления комплексных мер по реализации важнейших задач и приоритетов экономической программы на 2015 год в I квартале текущего года обеспечено дальнейшее углубление структурных преобразований экономики, сохранение положительной динамики основных макроэкономических параметров и создание прочной основы для дальнейшего экономического роста в последующих кварталах.

В целом, с начала текущего года в рамках Инвестиционной программы на 2015 год начата реализация 53 новых инвестиционных проектов общей стоимостью свыше 4,8 миллиарда долларов, введены в эксплуатацию 434 новых производственных объекта в рамках реализации территориальных программ социально-экономического развития регионов. Из общего числа реализованных проектов: в промышленности строительных материалов (179 проектов), пищевой промышленности (141), текстильной промышленности и швейной (99), мебельной и бумажной (56), химической и нефтехимической отрасли (37) и других отраслях.

Реализация инвестиционных проектов по модернизации, техническому и технологическому обновлению, а также ввод в строй новых производственных объектов и мощностей способствовали дальнейшему углублению процессов структурных преобразований и диверсификации ведущих отраслей промышленности. В частности, в течение I квартала текущего года обеспечено наиболее динамичное развитие отраслей промышленности, ориентированных на выпуск продукции с высокой добавленной стоимостью, таких как легкая (без хлопкоочистительной) – 120 процентов к аналогичному периоду 2014 года (в том числе хлопчатобумажная – 120,1 процента, трикотажная – 114,5 процента, швейная – 120,6 процента, кожевенная – 118,4 процента), черная металлургия – 111,9 процента, деревообрабатывающая – 108,9 процента, пищевая – 114,8 процента, химическая и нефтехимическая – 109,3 процента.

Значительно увеличено производство тракторов, труб для нефтегазопроводов, карбамида, хлористого калия, холодильников и морозильников, хлопчатобумажных тканей, трикотажного полотна, трикотажных, швейных и чулочно-носочных изделий, кожгалантерейных изделий, муки, молочной продукции, медикаментов и другой готовой продукции.

Итоги социально-экономического развития Республики Узбекистан за I квартал 2015 года свидетельствуют, что благодаря последовательной и целенаправленной реализации эволюционной и поэтапной стратегии реформирования и развития, основанной на разработанных Президентом Республики Узбекистан Исламом Каримовым пяти известных принципах и признанной в мире как «узбекская модель» реформ, несмотря на продолжающиеся в мировых масштабах кризисные явления и растущее противостояние, в Узбекистане обеспечивается сохранение макроэкономической стабильности и устойчивых высоких темпов роста экономики.

Важнейшей задачей по обеспечению дальнейшего устойчивого развития экономики Республики Узбекистан в 2015 году является мобилизация всех имеющихся резервов и возможностей для обеспечения безусловной реализации утвержденных среднесрочных программ структурных преобразований, ускорения процессов диверсификации отраслей, повышения их конкурентоспособности и экспортного потенциала, а также устранение всех преград и ограничений на пути развития частного предпринимательства и, в конечном счете, обеспечение неуклонного роста занятости, качества и уровня жизни населения страны.

Актуальность работы. Утилизация отходов производства в целях предотвращения их вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду, а также вовлечение отходов в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья являются важнейшей экологической задачей во всем мире. В настоящее время перестройка структуры производства нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) и газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) направлена в сторону развития безотходных природоохранных технологий, приоритет в финансировании получают проекты, в соответствии с которыми минимизируется количество газотходов, или они повторно и с выгодой используются.

В настоящее время факельные установки позволяют перевести вредные вещества в менее опасные, например, сероводород при сгорании превращается в сернистый газ, оксид углерода – в диоксид углерода и т.д. Не смотря на это, поступающие в окружающую среду продукты сгорания попутного нефтяного газа представляют собой потенциальную угрозу нормальному функционированию человеческого организма на физиологическом уровне. Соотношение составляющих выбросы веществ зависит от состава добываемой нефти и газа.

В результате факельного сжигания газа в атмосферу выбрасывается все больше парниковых газов - почти 100 тыс. т. в год.

Цель работы: Технико-технологические решения, направленные на исследование метода утилизация факельных газов, сбрасываемых с технологических установок.

Основные задачи исследований:

- определить способ утилизации факельных газов, сбрасываемых с технологических установок;
- изучение физико-химических свойств и состава факельных газов, сбрасываемых с технологических установок;
- исследование адсорбции примесных соединений природного газа синтетическими цеолитами типа А и Х.

Методы решения поставленных задач.

- Классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, молекулярную массу, функциональный состав, изучить процессы, протекающие в исходном газовом смеси, установить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность.

Основные защищаемые положения.

- Изучен состав факельных газов, сбрасываемых с технологических установок и научно обоснованы их вредные воздействия на окружающую среду и организм человека. Исследованы адсорбционные свойства синтетических цеолитов NaX, CaNaA-1, CaNaA-2 и рекомендованы для очистки факельных газов от нежелательных компонентов как, CO₂, H₂S, COS и метилмеркаптан.

Практическая значимость.

- В качестве объекта исследования были газовая смесь, выходящая с технологических установок и поступающая на факельную установку в Бухарском нефтеперерабатывающем заводе, адсорбенты: NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2, адсорбаты: диоксид углерод - технический газ из баллона, очищенный пропусканием через P₂O₅ и Na₂CO₃, сероводород - чистый газ для синтеза, серооксид углерода - чистый газ для синтеза,

метилмеркаптан - чистый газ для синтеза, н-пентан - получен препаративной хроматографией.

Публикации.

- По теме диссертации опубликованы две научных работ из них два тезиса.

Объём работы.

Магистерская диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Объём магистерской диссертации состоит из 94 страниц, в том числе 15 рисунков и 10 таблиц, списка использованной литературы из 32 наименований и 8 интернет сайтов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Проблема загрязнения атмосферы

Современная цивилизация осуществляет невиданное давление на природу. Загрязнение природной среды промышленными выбросами оказывает вредное действие на людей, животных, растения, почву, здания и сооружения, снижает прозрачность атмосферы, повышает влажность воздуха, увеличивает число дней с туманами, уменьшает видимость, вызывает коррозию металлических изделий [1].

Под загрязнением окружающей среды следует понимать изменение свойств среды (химических, механических, физических, биологических и связанных с ними информационных), происходящие в результате естественных или искусственных процессов и приводящие к ухудшению функций среды по отношению к любому биологическому или технологическому объекту. Используя различные элементы окружающей среды в своей деятельности, человек изменяет её качество. Часто эти изменения выражаются в неблагоприятной форме загрязнения.

Естественные процессы загрязнения имеют в природе антиподы, способные нейтрализовать действие природного загрязнителя, а многие вещества, созданные человеком, являются инородными по отношению к природе. Естественные источники загрязнения обычно удалены от среды обитания человека, а антропогенные расположены в районах концентрации населения.

Основные пути решения

Увеличение масштабов загрязнения атмосферы требуют быстрых и эффективных способов защиты её от загрязнения, а также способов предупреждения вредного воздействия загрязнителей воздуха. Атмосфера может содержать определённое количество загрязнителя без проявления вредного воздействия, т.к. происходит естественный процесс её очистки.

Первым шагом в установлении вредного воздействия, связанного с загрязнением воздуха, является разработка критерия качества воздуха, а также стандартов качества.

Стандарты качества определяют уровни качества воздуха и предельно допустимые выбросы (ПДВ), которые необходимо выдерживать для обеспечения безопасности жизни.

Контролирующие органы обязаны осуществлять количественный и качественный контроль.

Другим подходом к улучшению состояния атмосферы является требование применения передовых технологических процессов, замена вредных материалов безвредными, применение мокрых способов обработки сырья вместо сухих. Как правило, на промышленных предприятиях используются процессы или устройства для газоочистки и пылеулавливания, чтобы уменьшить или предотвратить величину выброса. Процессы газоочистки могут также разрушить или менять его химические или физические свойства так, что он становится менее опасным. В некоторых случаях используют метод рассеивания в атмосфере. Дымовые трубы должны быть достаточно высокими (300-350 метров), для обеспечения хорошего разбавления примесей путём обтекания воздуха вокруг зданий в зоне аэродинамических теней. Кроме того, необходимо учитывать температуру выбросов и месторасположение труб. Предприятия строят с подветренной стороны по отношению к жилым районам. На ряде предприятий факельные газы используют для отопления зданий, а их избыток направляется на теплоцентраль.

Масштабы

По масштабам загрязнение окружающей среды можно разделить на локальное, региональное и глобальное. Эти три вида загрязнения тесно связаны между собой. Как правило, первичным является локальное загрязнение, которое, если скорость процесса загрязнения больше скорости естественного очищения, переходит в региональное и затем при накоплении

количественных изменений – в глобальное изменение качества окружающей среды. Для глобального загрязнения наиболее важным является временный фактор. Существование таких процессов свидетельствует об ограниченности ресурсов атмосферы и о пределах её естественного самовосстановления. Например, использование воздуха в производственных процессах издавна предполагало естественные способности атмосферы к восстановлению первоначальных качеств. В частности, дымовые выбросы в атмосферу, содержащие микрочастицы и токсичные вещества, представляют собой не что иное, как метод разбавления. И даже в наши дни при строительстве высотных и сверхвысотных труб продолжают пользоваться этим древним методом. Однако резкое возрастание объемов выбросов привело к тому, что масштабы загрязнение вплотную приблизились и даже часто перешагивают пределы самовосстановления атмосферы.

При современных уровнях загрязнения вредные вещества от источника загрязнения распространяются на десятки и сотни километров. И даже само понятие источник загрязнения несколько меняет смысл. Если в каком-либо промышленном районе можно выделить точечные источники загрязнения, то в масштабе региона целый промышленный район, например крупный город, может рассматриваться как единый источник с системой точечных, линейных (автомагистрали) и групповых источников. Более того, даже весь регион и даже целая страна может выступать в роли единого источника загрязнения.

Современное индустриальное производство оказывает значительное воздействие на природу в глобальных масштабах. Хотя большая часть загрязняющих веществ и тепловой энергии вырабатывается на ограниченной площади, главным образом в промышленных районах Северной Америки, Европы и Азии, вследствие особенностей циркуляции атмосферы и перемещений в водной оболочке Земли значительная часть некоторых, относительно долго живущих загрязняющих веществ рассеивается на

огромных пространствах и даже по всей Земле, приводя к региональному и глобальному загрязнению.

К настоящему времени определились некоторые важные проблемы в области антропогенного глобального загрязнения окружающей природной среды, к числу которых относятся:

1. Возможные изменения климата в связи с поступлением в атмосферу техногенного тепла, углекислого газа и аэрозольных примесей.
2. Возможное нарушение озонового слоя Земли, связанное с поступлением в атмосферу фреонов, окислов азота и некоторых других примесей.
3. Экологические последствия глобального загрязнения природной среды и биосфера радиоактивными веществами, тяжелыми металлами и пестицидами.
4. Общая проблема морской среды атмосферными осадками, речным стоком, наземным и морским транспортом.
5. Дальний атмосферный перенос загрязняющих веществ и проблема кислотных осадков.

Таким образом, масштабы антропогенного воздействия на окружающую среду и уровень вытекающей из этого опасности заставляют искать новые подходы к развитию технологических процессов, которые, являясь не менее эффективными в экономическом смысле, во много раз превосходили бы существующие по степени экологической чистоты. Фактически противоречие между экономикой и экологией означает противоречие между необходимостью гармоничного развития системы природа-человек-производство и недостаточной объективной возможностью, а порой и просто субъективным нежеланием такой гармонии на современном этапе развития производственных сил и производственных отношений.

1.2. Загрязнение окружающей среды, связанное с эксплуатацией факельного хозяйства

Нефтегазовая промышленность Узбекистана – основной сектор топливно-энергетического комплекса нашей страны. От её успешного функционирования зависят эффективное удовлетворение внутреннего и внешнего спроса на нефть, газ и продукты её переработки, обеспечение валютных и налоговых поступлений в федеральный бюджет. Не менее важна эта отрасль и для энергетической безопасности страны и её политических интересов в мире.

Факельное сжигание газа во многих странах стало неотъемлемым атрибутом нефтедобычи.

За Россией в списке стран, сжигающих наибольшее количество попутных газов, следуют Нигерия, Иран, Ирак, Казахстан, Китай, Оман, Узбекистан, Малайзия, Египет, Саудовская Аравия [2].

Загрязнение атмосферы

Основная задача факельных установок – природоохранная. Они предназначены для обезвреживания путем сжигания горючих (взрывоопасных) газов (паров), поступление которых в атмосферу может привести, прежде всего, к взрыву и пожару, а также к вредному воздействию на человека.

Факельные установки позволяют перевести вредные вещества в менее опасные, например, сероводород при сгорании превращается в сернистый газ, оксид углерода – в диоксид углерода и т.д. [3].

Не смотря на это, поступающие в окружающую среду продукты сгорания попутного нефтяного газа представляют собой потенциальную угрозу нормальному функционированию человеческого организма на физиологическом уровне. Соотношение составляющих выбросы веществ зависит от состава добываемой нефти и газа. Основу технологической классификации нефтеей составляет содержание серы: класс I – малосернистые нефти, включающие до 0,5% S; класс II – сернистые нефти с 0,5-2% S; класс

III – высокосернистые нефти, содержащие свыше 2% S. Около 1/3 всей добываемой в мире нефти содержит свыше 1% S. Следовательно, примерно каждый третий факел в мире является источником загрязнения окружающей среды диоксидом серы, сероводородом, меркаптанами.

В состав выбросов факельного хозяйства входят:

- метан CH_4 ;
- этан C_2H_6 ;
- пропан C_3H_8 ;
- бутан C_4H_{10} ;
- пентан C_5H_{12} ;
- гексан C_6H_{14} ;
- гептан C_7H_{16} ;
- оксиды азота NO_x ;
- диоксид углерода CO_2 ;
- диоксид серы SO_2 , сероводород H_2S (меркаптаны).

При добыче нефти и газа, богатой ароматическими углеводородами, в выбросах факельного хозяйства содержится большое количество бензола, толуола, ксиола, фенола. Природные углеводородные газы по токсикологической характеристике относятся к веществам 4-го класса опасности, не оказывают токсикологического действия на организм человека, но при концентрациях, снижающих содержание кислорода в атмосфере до 15-16%, вызывают удушье [4].

В результате факельного сжигания газа в атмосферу выбрасывается все больше парниковых газов - почти 100 тыс. т. в год [2].

Углекислый газ (CO_2) – важнейший источник климатических изменений, основной парниковый газ, на долю которого приходится, по оценкам, около 64% глобального потепления.

Кроме углекислого газа, усилинию парникового эффекта способствует увеличение содержания метана в атмосфере. Метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в инфракрасной области спектра на длине волны

7,66 мкм. Метан занимает второе место после углекислого газа по эффективности поглощения теплового излучения Земли. Вклад метана в создание парникового эффекта составляет примерно 30% величины, принятой для углекислого газа [5].

Факельные стояки являются источником 5,4% всех выбросов оксидов азота [3].

Углеводороды под действием ультрафиолетового излучения солнца вступают в реакцию с оксидами азота, в результате образуются новые токсичные продукты – фотооксиданты, являющиеся основой фотохимического смога.

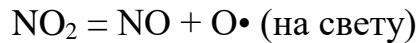
Особенностью фотохимического смога является то, что образующиеся вещества значительно превышают по токсичности исходные атмосферные загрязнители. Фотохимический смог представляет собой желто-зеленую или сизую сухую дымку.

Схема образования фотохимического смога выглядит следующим образом:

Оксид азота окисляется кислородом воздуха до диоксида азота:



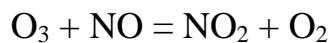
Диоксид азота на свету разлагается доmonoоксида азота и атомарного кислорода:



Последний при взаимодействии с кислородом воздуха в присутствии инертных частиц образует озон:



Озон реагирует с monoоксидом азота, в результате образуются диоксид азота и кислород:



Но в присутствии углеводородов monoоксид азота реагирует с ними. Результаты этого взаимодействия с экологической точки зрения очень опасны. Во-первых, образуются очень агрессивные и вредные органические

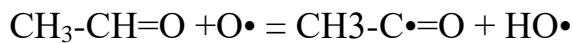
соединения – пероксиацетилнитраты (ПАН). Во-вторых,monoоксид азота таким образом связывается, остается меньше возможности для протекания его реакций с озоном. Так происходит накопление озона.

Озон, вступая в реакцию с углеводородами, тоже образует вредные соединения – альдегиды. К примеру, реакция озона с этаном:



– в результате образуется альдегид – этаналь.

Далее этаналь на свету взаимодействует с атомарным кислородом с образованием радикалов:



Органические радикалы в присутствии кислорода воздуха порождают радикалы пероксидов. Пероксорадикалы могут реагировать с NO_2 . Из образующихся при этом соединений наиболее известен пероксоацетилнитрат, концентрация которого в смоге может достигать 50 млрд. – 1 %.

Поскольку это вещество легко вступает в реакцию взаимодействия с различным органическими веществами, например ферментами, оно чрезвычайно токсично для человека и других живых организмов [6].

Диоксид азота и его фотохимические производные оказывают воздействие не только на органы дыхания, но и на органы зрения. При малых дозах характерны аллергии и раздражения, при больших – бронхиты и трахеиты. Начиная с 0,15 мг/м³, при длительных воздействиях наблюдается увеличение частоты нарушений дыхательных функций и заболеваний бронхитом [7].

Одновременные выбросы оксидов азота и серы обусловливают выпадение кислотных дождей. Ежегодно в промышленно развитых странах в воздушный бассейн выбрасывается до 50 млн. т оксидов азота, что превышает их естественный фон в воздухе населенных пунктов [3].

Сернистые соединения обладают резким запахом, тяжелее воздуха, растворяются в воде.

Сернистый ангидрид (SO_2) токсичен. Симптомы при отравлении сернистым газом – насморк, кашель, охриплость, першение в горле. При вдыхании сернистого газа более высокой концентрации – удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен острый отёк лёгких. ПДК максимально-разового воздействия – 0,5 мг/мл [7].

Сероводород (сернистый водород, сульфид водорода) – бесцветный горючий газ с резким запахом, t кипения $60,35^\circ\text{C}$. Водный раствор – сероводородная кислота. Сероводород часто встречается в месторождениях нефти и газа.

Сероводород (H_2S) токсичен: острое отравление человека наступает уже при концентрациях 0,2-0,3 мг/м³, концентрация выше 1 мг/м³ – смертельна.

Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м³, а в смеси с углеводородами C-C₃ равна 3 мг/м³.

Сероводород H_2S является агрессивным газом, провоцирующим кислотную коррозию, которую в этом случае называют сероводородной коррозией. Растворяясь в воде, он образует слабую кислоту, которая может вызвать точечную коррозию в присутствии кислорода или диоксида углерода.

В этой связи, без современных станций подготовки газа и модулей сероочистки, сероводород способен наносить сильнейший ущерб людям. Без станций очистки от сероводорода серьезно страдает и выходит из строя самое различное оборудование в нефтяной и газоперерабатывающей отраслях.

Бороться с сероводородной коррозией чрезвычайно трудно: несмотря на добавки ингибиторов кислотной коррозии, трубы из специальных марок нержавеющей стали быстро выходят из строя. И даже полученную из сероводорода серу перевозить в металлических цистернах можно в течение ограниченного срока, поскольку цистерны преждевременно разрушаются из-за растворенного в сере сероводорода. При этом происходит образование

полисульфанов. Полисульфаны более коррозионно-активные элементы, чем сероводород.

Вследствие коррозионных действий сероводорода, присутствующего в газах, значительно сокращается срок службы силового генерационного оборудования и аппаратуры при добыче, транспорте, переработке и использовании газа. Сероводород, присоединяясь к непредельным соединениям, образует меркаптаны, которые являются агрессивной и токсичной частью сернистых соединений – химическими ядами.

Меркаптаны – сильные нервные яды, обладают наркотическим эффектом, вызывают паралич мышечных тканей. В организм человека могут проникнуть через дыхательные пути, кожу, слизистые оболочки.

Предельно допустимая концентрация метилмеркаптана – 0,8 мг/м³, этилмеркаптана – 1 мг/м³. Ароматические углеводороды - наиболее токсичные компоненты нефти, их содержание колеблется в пределах 5-35%.

Если нефть содержит большое количество ароматических углеводородов – то и при работе факельной установки ароматические углеводороды будут входить в состав выбросов. Нефтяной бензол относится к числу токсичных продуктов 2-го класса опасности. Пары бензола при высоких концентрациях действуют наркотически, вредно влияют на нервную систему, оказывают раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз.

Предельно допустимая концентрация паров бензола в воздухе рабочей зоны составляет 15/5 мг/м³ (максимальная/среднесменная). Бензол обладает резорбтивным действием, проникает в организм через неповрежденную кожу. Аллергенными и кумулятивными свойствами не обладает [8]. Ксилол (диметилбензол) относится к третьему классу опасности, его пары при высоких концентрациях отрицательно воздействуют на нервную систему, кожные покровы и слизистые оболочки человека.

Нефтяной толуол (метилбензол) также относится к числу токсичных продуктов третьего класса опасности. Пары толуола при высоких

концентрациях действуют наркотически, вредно влияют на нервную систему, оказывают раздражающее действие на кожу и слизистую оболочку глаз. Предельно допустимая концентрация паров толуола в воздухе рабочей зоны составляет 50 мг/м³ [9].

Бенз(а)пирен, образующийся в процессе горения углеводородов, является наиболее типичным химическим канцерогеном окружающей среды, он опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции.

Бенз(а)пирен хорошо растворяется в маслах, жирах, сыворотке человеческой крови. Накапливаясь в организме человека до опасных концентраций, бенз(а)пирен стимулирует образование злокачественных опухолей. Кроме того, он оказывает мутагенное действие на организм.

Среднесменная предельно допустимая концентрация (ПДК) бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны – не более 0,00015 мг/м³.

В воздухе бенз(а)пирен преимущественно связан с твердыми частицами атмосферной пыли. Твердые частицы, содержащие бенз(а)пирен, довольно быстро выпадают из воздуха вследствие седиментации (разрушение коллоида и выпадение осадка), а также с атмосферными осадками и переходят в почву, растения, почвенные воды и водоемы. Это обуславливает довольно большую изменчивость концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе, которая зависит не только от интенсивности выброса его из источника загрязнения, но и от метеорологических условий. Будучи химически сравнительно устойчивым, бенз(а)пирен может долго мигрировать из одних объектов в другие. В результате многие объекты и процессы окружающей среды, сами, не обладающие способностью синтезировать бенз(а)пирен, становятся его вторичными источниками.

Фенол по степени воздействия на организм относится к высокоопасным веществам. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны - 0,3 мг/м³. При превышении ПДК возможны отравление, раздражение слизистых оболочек и ожог кожи. При хроническом отравлении возникает

раздражение дыхательных путей, расстройство пищеварения, тошнота, слабость, кожный зуд, конъюнктивит. Фенол кумулятивными свойствами не обладает.

К тяжелым металлам, присутствующим в выбросах факельных установок, относятся никель и ванадий. Вдыхание пыли, содержащей ванадий, даже в небольших количествах приводит к раздражению и хрипам в легких, кашлю, болям в груди, насморку и першению в горле. Иногда наблюдается удушье, зеленоватый налет на языке и побледнение кожных покровов. Правда, эти признаки исчезают уже вскоре после прекращения вдыхания загрязненного воздуха.

Вредные вещества, попадая в атмосферу, подвергаются физико-химическим превращениям, рассеиваются или вымываются из атмосферы. Степень загрязнения атмосферы зависит от того, будут ли эти вещества переноситься на большие расстояния от источника или скапливаться в районе их выброса.

Самыми значительными факторами, влияющими на распространение загрязняющих веществ, являются метеорологические условия: направление движения воздуха и скорость ветра, количество и продолжительность штилей, влажность воздуха и осадки, интенсивность солнечной радиации. Большую роль играют инверсии температуры. При инверсиях содержание примесей в атмосфере на 10-60% выше, чем при их отсутствии.

По ряду заболеваний (новообразования, болезни нервной системы и органов чувств и пр.) наблюдается тенденция к росту. Очень опасны воздействия, последствия которых выявляются не сразу. Таковыми являются влияние загрязняющих веществ на способность людей к зачатию и вынашиванию детей, развитие наследственных патологий, ослабление иммунной системы, рост числа онкологических заболеваний.

Загрязнение почвы

В почву загрязняющие вещества поступают в газовой фазе, в растворе атмосферных осадков, в составе твердых частиц. В результате

почвообразовательных процессов они перераспределяются по почвенному профилю, накапливаются в верхних или нижележащих горизонтах, выщелачиваются и выносятся грунтовыми водами [11].

Почвенный покров представляет собой основной канал стока загрязняющих веществ и попадания их в наземные экосистемы. К примеру, бенз(а)пирен, полиароматический углеводород 1 класса опасности, в окружающей среде накапливается преимущественно в почве. Предельно допустимая концентрация бенз(а)пирена в почве составляет 0,02 мг/кг. Максимальное содержание бенз(а)пирена наблюдается в поверхностных слоях почв. Это связано с тем, что гумусовые горизонты, содержащие наибольшее количество органических веществ, обладают более высокой сорбционной способностью, благодаря чему и происходит накопление бенз(а)пирена в почвах. Из почвы поступает в ткани растений и продолжает своё движение дальше по трофической цепи, при этом на каждой её ступени содержание бенз(а)пирена в природных объектах возрастает на порядок.

Оксиды азота и серы являются источниками появления в атмосфере кислот, которые приводят к возникновению кислотных дождей, под влиянием которых происходит подкисление почв. При подкислении почв изменяются структурные и физико-химические показатели почв.

С увеличением подкисления почвы снижается активность микроорганизмов-деструкторов, а также изменяется видовой состав микробиоты [11]. В выбросах факельных установок содержатся тяжелые металлы – ванадий и никель. Никель относится ко II классу опасности – токсичные вещества, ванадий к III классу опасности – слаботоксичные вещества.

Поступая на поверхность почвы, тяжелые металлы накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции [12].

Тяжелые металлы большей частью концентрируются в поверхностном горизонте почв 0-10-20 см, где они присутствуют в составе твердых частиц, гумусового вещества, в почвенном растворе [10].

Тяжелые металлы могут блокировать реакции с участием фермента, что приводит к уменьшению или прекращению его каталитического действия. Никель может полностью прекращать действие декарбоксилазы и уменьшать эффективность Энолазы, АТФ-азы, Аргинилазы, Карбоксилазы, Дегидрогеназы [13].

Тяжелые металлы существенно влияют на численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты. Они вызывают микробостатический эффект, способствуют проявлению мутагенных свойств [12].

Тяжелые металлы претерпевают в почве химические превращения, в ходе которых их подвижность изменяется в очень широких пределах. Наибольшую опасность представляют подвижные формы, наиболее доступные для растений. Подвижность тяжелых металлов существенно зависит от почвенно-экологических факторов, основные среди которых - содержание органического вещества, кислотность почвы, окислительно-восстановительные условия, плотность почвы и т.д. [13].

Влияние выбросов факельных установок на растительность

Индикаторами загрязнения атмосферы являются растительные сообщества. Загрязняющие вещества поступают в растения через устьица и корни. Величина отверстия устьиц и интенсивность света влияют на процесс повреждения растений малыми газовыми примесями. Они могут вызывать «видимые» повреждения (некроз тканей), которые подразделяются на острые и хронические. В противоположность «видимым» повреждениям возникло понятие «невидимый ущерб, наносимый токсическими газами». «Невидимые повреждения» проявляются в снижении фотосинтезной активности, в преждевременном старении, снижении роста и более сильной подверженности к вторичным повреждениям. Такого рода растения могут

накапливать токсины, и они опасны для животных. Токсические газы – причина серьезных физиолого-биологических нарушений в ассимиляционных органах: окислительное разрушение клеточных мембран и в связи с этим потеря водоудерживающей способности; нарушение строения хлоропластов и структур клетки; активизация дыхания и окислительных ферментов (но дыхание быстро сменяется угнетением); разрушение пигментов (преимущественно хлорофилла) [14].

Поглотительная способность насаждений зависит от состава пород, полноты, бонитета, возраста, ассимиляционной поверхности крон деревьев, длительности вегетации. Наибольшей поглотительной способностью обладают древесные растения, за ними по мере снижения идут местные сорные травы, цветочные растения и газонные травы [15]. В зонах интенсивного загрязнения факельных установок у хвойных пород деревьев отмечается усыхание ветвей нижнего порядка и суховершинность. По мере приближения к факелу сомкнутость крон древесной растительности уменьшается. Так, по исследованиям Т.Е. Старковой и М.Т. Васбиевой, на расстоянии 2000 м от факела сомкнутость крон в среднем составила 47%, а в зоне интенсивного загрязнения – около 33 %. Хвойные породы острее реагируют на близость к факелу. Так, по направлению господствующих ветров вблизи факельной установки подрост ели сибирской и пихты сибирской отсутствует. Состояние подроста лиственных пород по мере приближения к факелу ухудшается (признак - прирост по высоте) [16].

Сосна обыкновенная - умеренно чувствительное к действию SO_2 растение. Сосна не типична для зон с повышенной концентрацией SO_2 в воздухе, сернистый ангидрид лимитирует ее распространение.

Синдром хлоротической карликовости (СХК) вызывается двумя газами – озоном и сернистым ангидридом. Эта болезнь характеризуется светло-зеленым цветом новых иголок, которые затем становятся пятнистыми и желтыми, а позднее закрученными с обожженными кончиками. Старые иглы

опадают раньше, чем появляются новые. Деревья сильно угнетены и обычно погибают.

Кроме этих растений, к воздействию атмосферной двуокиси серы чувствительны: тополь гибридный, люцерна, ячмень, гречиха, тыквы, сосна Банкса, ель европейская и другие.

Токсичность NO_2 в пять раз меньше токсичности SO_2 и воздействие 6 млн-1 NO_2 в течение 4-8 часов вызывает повреждение нескольких видов растений, включая горох, кустовую фасоль и люцерну [17].

Характерный признак действия на растения этого фитотоксиканта - периферическое повреждение листьев, скручивание их вовнутрь, некроз и отмирание листовых пластинок [14].

Озон и пероксоацилнитраты (ПАН) - сильные окислители. Они оказывают влияние на метаболизм, рост и энергетические процессы в растениях, ингибируя многие ферментативные реакции, например, синтез гликолипидов, полисахаридов стенок клетки, целлюлозы и т.д. Озон и ПАН также влияют на процесс фотосинтеза.

Чувствительные виды растений уже после часовой обработки озоном при концентрации 0,05 - 0,1 мг/м³ проявляются признаки угнетения (белая или коричневая крапчатость). Озон также изменяет структуру клеточных мембран, вследствие чего можно наблюдать серебристую пятнистость листьев. При воздействии озона также окисляются пигменты и листья обесцвечиваются. На глянцевом слое кожицы листьев и игл проявляются трещины, и лист становится хрупким. Кроме того, в трещинах могут прорастать грибные споры, проникающие затем вглубь листа и разрушающие его. Этот инфекционный процесс является одной из причин гибели лесов.

ПАН становится физиологически активным только при освещении. Фотолитически он распадается на и пероксоацетил-радикал, который окисляя, разрушает пигменты растений.

Фотохимические окислители оказывают наибольшее воздействие на салатные культуры, бобы, свеклу, злаки, виноград и декоративные

насаждения. Сначала на листьях образуется водное набухание. Через некоторое время нижние поверхности листьев приобретают серебристый или бронзовый оттенок, а верхние становятся пятнистыми с белым налетом. Затем наступает быстрое увядание и гибель листьев.

Важным биоиндикатором загрязнения являются эпифитные лишайники. В зоне интенсивного загрязнения разнообразие эпифитных лишайников резко сужается. В исследованиях Т.Е. Старковой и М.Т. Васбиеевой в непосредственной близости от факела произрастал только один вид лишайников - пармелия бородавчатая. Наблюдалось отмирание слоевищ и наличие некротических пятен пармелии бородавчатой. В зоне с высокой повторяемостью ветров эпифитные лишайники сохраняются только со стороны ствола, защищенной от ветра по отношению к факелу. Ствол дерева служит механическим барьером для экотоксиканотов [16].

При повышении концентрации SO_2 в воздухе листоватые и кустистые лишайники исчезают первыми [17].

По мере приближения к факелу наблюдается уменьшение высоты клевера лугового, количество стеблей на одно растение уменьшается с девяти до семи.

Сельскохозяйственные посевы, находящиеся вблизи факельных установок, также испытывают негативное влияние загрязнения.

На расстоянии 2000 м от промышленного объекта при повторяемости ветров 15 % ухудшается структура урожайности сельскохозяйственных культур: растения яровой пшеницы имеют более короткий колос, низкую озерненность и, соответственно, меньшую продуктивность колоса [16].

В нашей климатической зоне, согласно исследованиям М.С. Мартюшевой, в непосредственной близости к факельным установкам произрастают Ежа Сборная, Мятлик луговой, Пырей ползучий, Горошек мышиный, Клевер розовый, Чина луговая, Одуванчик лекарственный, Осот полевой, Нивяник обыкновенный. Именно эти растения проявляют наибольшую резистентность к факельным выбросам [18].

Повышение освещенности и температуры ведет активизации физиологических процессов растений, увеличению поглощения газов и повреждения листьев.

Исследования по изучению механизмов поглощения газа позволили установить, что в растениях они не только накапливаются в листьях и хвое, но и подвергаются транслокации по органам, а также удаляются в почву и корни [19].

Из почвы растения поглощают бенз(а)пирен, тяжелые металлы. Повышенные содержания никеля в почвах приводят к эндемическим заболеваниям - у растений появляются уродливые формы.

Высокое загрязнение почвы бенз(а)пиреном обнаруживается даже на расстоянии 1-2 км от источника выбросов. В связи с этим следует помнить об опасности накопления этого вещества в сельскохозяйственной продукции. Наибольшее количество бенз(а)пирена накапливает капуста белокачанная и картофель, наименьшее - зерно, томаты, молоко.

В органах растений бенз(а)пирен распределяется неравномерно. В семенах зерновых культур содержится приблизительно в 100 раз меньше этого вещества, чем в листьях, стеблях, корнях. Максимальное количество бенз(а)пирена накапливается в кожуре клубней картофеля - 0,34-3,72 мкг/кг, а в мякоти - 0,09-0,61 мкг/кг [13].

1.3. Методы очистки газовых выбросов

До определенного этапа развития человеческого общества, в частности индустрии, в природе существовало экологическое равновесие, т.е. деятельность человека не нарушала основных природных процессов или очень незначительно влияла на них. Экологическое равновесие в природе с сохранением естественных экологических систем существовало миллионы лет и после появления человека на земле. Так продолжалось до конца XIX в. Двадцатый век вошел в историю как век небывалого технического прогресса, бурного развития науки, промышленности, энергетики, сельского хозяйства.

Одновременно как сопровождающий фактор росло и продолжает расти вредное воздействие индустриальной деятельности человека на окружающую среду. В результате происходит в значительной мере непредсказуемое изменение экосистем и всего облика планеты земля.

В настоящее время с ростом и бурным развитием промышленности большое внимание уделяется ее экологической обоснованности, а именно проблеме очистке и утилизации отходов. Впервые как проблему газовые выбросы можно рассматривать на примере лондонского «смога» (от англ. *smoke* – дым), под которым первоначально понимали смесь сильного тумана и дыма. Такого типа смог наблюдался в Лондоне уже более 100 лет назад. В настоящее время это уже более широкий термин – над всеми большими и индустриально развитыми мегаполисами помимо дымотуманного смога выделяют и фотохимический смог. Если причиной смога первого типа является в основном сжигание угля и мазута, то причиной второго – выбросы автотранспорта. Конечно же, все это усугубляется некоторым кумулятивным действием большого количества примесей Zb, при дымотуманном смоге сернистый газ дает аэрозоль серной кислоты (из ряда кислотных дождей) который, естественно, намного реактивней по своему действию.

Неудивительно, что в настоящее время пристальное внимание уделяется проблеме удаления первопричин возникновения таких нежелательных явлений, как выбросы в атмосферу.

В газообразных промышленных выбросах вредные примеси можно разделить на две группы:

- a) взвешенные частицы (аэрозоли) твердых веществ — пыль, дым; жидкостей – туман
- б) газообразные и парообразные вещества.

К аэрозолям относятся взвешенные твердые частицы неорганического и органического происхождения, а также взвешенные частицы жидкости (тумана). Пыль – это дисперсная малоустойчивая система, содержащая больше крупных частиц, чем дымы и туманы. Счетная концентрация (число

частиц в 1 см³) мала по сравнению с дымами и туманами. Неорганическая пыль в промышленных газовых выбросах образуется при горных разработках, переработке руд, металлов, минеральных солей и удобрений, строительных материалов, карбидов и других неорганических веществ. Промышленная пыль органического происхождения – это, например, угольная, древесная, торфяная, сланцевая, сажа и др. К дымам относятся аэродисперсные системы с малой скоростью осаждения под действием силы тяжести. Дымы образуются при сжигании топлива и его деструктивной переработке, а также в результате химических реакций, например при взаимодействии аммиака и хлороводорода, при окислении паров металлов в электрической дуге и т.д. Размеры частиц в дымах много меньше, чем в пыли и туманах, и составляют от 5 мкм до субмикронных размеров, т.е. менее 0,1 мкм. Туманы состоят из капелек жидкости, образующихся при конденсации паров или распылении жидкости. В промышленных выхлопах туманы образуются главным образом из кислоты: серной, фосфорной и др. Вторая группа – газообразные и парообразные вещества, содержащиеся в промышленных газовых выхлопах, гораздо более многочисленна. К ней относятся кислоты, галогены и галогенопроизводные, газообразные оксиды, альдегиды, кетоны, спирты, углеводороды, амины, нитросоединения, пары металлов, пиридины, меркаптаны и многие другие компоненты газообразных промышленных отходов.

В настоящее время, когда безотходная технология находится в периоде становления и полностью безотходных предприятий еще нет, основной задачей газоочистки служит доведение содержания токсичных примесей в газовых примесях до предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных санитарными нормами.

Очистка газов от аэрозолей. Методы очистки по их основному принципу можно разделить на *механическую очистку, электростатическую очистку и очистку с помощью звуковой и ультразвуковой коагуляции.*

Механическая очистка газов включает *сухие* и *мокрые* методы.

К *сухим* методам относятся:

- гравитационное осаждение;
- инерционное и центробежное пылеулавливание;
- фильтрация.

В большинстве промышленных газоочистительных установок комбинируется несколько приемов очистки от аэрозолей, причем конструкции очистных аппаратов весьма многочисленны.

Гравитационное осаждение основано на осаждении взвешенных частиц под действием силы тяжести при движении запыленного газа с малой скоростью без изменения направления потока. Процесс проводят в отстойных газоходах и пылеосадительных камерах. Для уменьшения высоты осаждения частиц в осадительных камерах установлено на расстоянии 40-100 мм множество горизонтальных полок, разбивающих газовый поток на плоские струи. Производительность осадительных камер $\Pi = S \cdot w_0$, где S – площадь горизонтального сечения камеры, или общая площадь полок, м^2 ; w_0 – скорость осаждения частиц, $\text{м}/\text{с}$. Гравитационное осаждение действительно лишь для крупных частиц диаметром более 50-100 $\mu\text{м}$, причем степень очистки составляет не выше 40-50%. Метод пригоден лишь для предварительной, грубой очистки газов.

Инерционное осаждение основано на стремлении взвешенных частиц сохранять первоначальное направление движения при изменении направления газового потока. Среди инерционных аппаратов наиболее часто применяют жалюзийные пылеуловители с большим числом щелей (жалюзи). Газы обеспыливаются, выходя через щели и меняя при этом направление движения, скорость газа на выходе в аппарат составляет 10-15 $\text{м}/\text{с}$. Гидравлическое сопротивление аппарата 100-400 Па (10-40 мм вод. ст.). Частицы пыли с $d < 20 \mu\text{м}$ в жалюзийных аппаратах не улавливаются. Степень очистки в зависимости от дисперсности частиц составляет 20-70%. Инерционный метод можно применять лишь для грубой очистки газа.

Помимо малой эффективности недостаток этого метода – быстрое истирание или забивание щелей.

Центробежные методы очистки газов основаны на действии центробежной силы, возникающей при вращении очищаемого газового потока в очистном аппарате или при вращении частей самого аппарата. В качестве центробежных аппаратов пылеочистки применяют циклоны различных типов: батарейные циклоны, вращающиеся пылеуловители (ротоклоны) и др. Циклоны наиболее часто применяют в промышленности для осаждения твердых аэрозолей. Газовый поток подается в цилиндрическую часть циклона тангенциально, описывает спираль по направлению к дну конической части и затем устремляется вверх через турбулизированное ядро потока у оси циклона на выход. Циклоны характеризуются высокой производительностью по газу, простотой устройства, надежностью в работе. Степень очистки от пыли зависит от размеров частиц. Для циклонов высокой производительности, в частности батарейных циклонов (производительностью более $20000 \text{ м}^3/\text{ч}$), степень очистки составляет около 90% при диаметре частиц $d > 30 \text{ мкм}$. Для частиц с $d = 5 \div 30 \text{ мкм}$ степень очистки снижается до 80%, а при $d = 2 \div 5 \text{ мкм}$ она составляет менее 40%.

Фильтрация – весьма распространенный прием тонкой очистки газов. Ее преимущества – сравнительная низкая стоимость оборудования (за исключением металлокерамических фильтров) и высокая эффективность тонкой очистки. Недостатки фильтрации – высокое гидравлическое сопротивление и быстрое забивание фильтрующего материала пылью.

Мокрая очистка газов от аэрозолей основана на промывке газа жидкостью (обычной водой) при возможно более развитой поверхности контакта жидкости с частицами аэрозоля и возможно более интенсивном перемешивании очищаемого газа с жидкостью. Этот универсальный метод очистки газов от частиц пыли, дыма и тумана любых размеров является наиболее распространенным приемом заключительной стадии механической

очистки, в особенности для газов, подлежащих охлаждению. В аппаратах мокрой очистки применяют различные приемы развития поверхности соприкосновения жидкости и газа.

Башни с насадкой (насадочные скруббера) отличаются простотой конструкции и эксплуатации, устойчивостью в работе, малым гидравлическим сопротивлением ($\Delta P=300\div800$ Па) и сравнительно малым расходом энергии. В насадочном скруббере возможна очистка газов с начальной запыленностью до 5-6 г/м³. Эффективность одной ступени очистки для пылей с $d>5$ мкм не превышает 70-80%. Насадка быстро забивается пылью, особенно при высокой начальной запыленности.

Орошаемые циклоны (центробежные скруббера) применяют для очистки больших объемов газа. Они имеют сравнительно небольшое гидравлическое сопротивление – 400-850 Па. Для частиц размером 2-5 мкм степень очистки составляет ~50%. Центробежные скруббера высокопроизводительны благодаря большой скорости газа во входном патрубке $\omega_r=18\div20$ м/с, а в сечении скруббера $\omega_r = 4\div5$ м/с.

Пенные аппараты применяют для очистки газа от аэрозолей полидисперсного состава. Интенсивный пенный режим создается на полках аппарата при линейной скорости газа в его полном сечении 1-4 м/с. Пенные газоочистители обладают высокой производительностью по газу и сравнительно небольшим гидравлическим сопротивлением (ΔP одной полки около 600 Па). Для частиц с диаметром $d>5$ мкм эффективность их улавливания на одной полке аппарата 90-99%; при $d < 5$ мкм $\eta = 75\div90\%$.

Электростатическая очистка газов служит универсальным средством, пригодным для любых аэрозолей, включая туманы кислот, и при любых размерах частиц. Метод основан на ионизации и зарядке частиц аэрозоля при прохождении газа через электрическое поле высокого напряжения, создаваемое коронирующими электродами. Осаждение частиц происходит на заземленных осадительных электродах. Промышленные электрофильтры состоят из ряда заземленных пластин или труб, через которые пропускается

очищаемый газ. Между осадительными электродами подвешены проволочные коронирующие электроды, к которым подводится напряжение 25-100 кВ.

Звуковая и ультразвуковая коагуляция, а также *предварительная электризация* пока мало применяются в промышленности и находятся в основном в стадии разработки. Они основаны на укрупнении аэрозольных частиц, облегчающем их улавливание традиционными методами. Аппаратура звуковой коагуляции состоит из генератора звука, коагуляционной камеры и осадителя. Звуковые и ультразвуковые методы применимы для агрегирования мелкодисперсных аэрозольных частиц (тумана серной кислоты, сажи) перед их улавливанием другими методами. Начальная концентрация частиц аэрозоля для звуковой коагуляции должна быть не менее 2 г/м³ (для частиц $d = 1 \div 10$ мкм).

Очистка газов от парообразных и газообразных примесей. Газы в промышленности обычно загрязнены вредными примесями, поэтому очистка широко применяется на заводах и предприятиях для технологических и санитарных (экологических) целей. Промышленные способы очистки газовых выбросов от газо- и парообразных токсичных примесей можно разделить на три основные группы:

- *абсорбция жидкостями*;
- *адсорбция твердыми поглотителями* ;
- *каталитическая очистка*.

В меньших масштабах применяются *термические методы сжигания* (или дожигания) горючих загрязнений, способ *химического взаимодействия примесей* с сухими поглотителями и *окисление примесей озоном*.

Абсорбция жидкостями применяется в промышленности для извлечения из газов диоксида серы, сероводорода и других сернистых соединений, оксидов азота, паров кислот (HCl, HF, H₂SO₄), диоксида и оксида углерода, разнообразных органических соединений (фенол, формальдегид, летучие растворители и др.). Абсорбционные методы служат

для технологической и санитарной очистки газов. Они основаны на избирательной растворимости газо- и парообразных примесей в жидкости (физическая абсорбция) или на избирательном извлечении примесей химическими реакциями с активным компонентом поглотителя (хемосорбция). Абсорбционная очистка – непрерывный и как правило, циклический процесс, так как поглощение примесей обычно сопровождается регенерацией поглотительного раствора и его возвращением в начале цикла очистки. При физической абсорбции (и в некоторых хемосорбционных процессах) регенерацию абсорбента проводят нагреванием и снижением давления, в результате чего происходит десорбция поглощенной газовой примеси и ее концентрирование.

В хемосорбционных процессах, где в жидкой фазе происходят химические реакции, коэффициент массопередачи увеличивается по сравнению с физической абсорбцией. Большинство хемосорбционных процессов газоочистки обратны, т.е. при повышении температуры поглотительного раствора химические соединения, образовавшиеся при хемосорбции, разлагаются с регенерацией активных компонентов поглотительного раствора и с десорбцией поглощенной из газа примеси. Этот прием положен в основу регенерации хемосорбентов в циклических системах газоочистки. Хемосорбция в особенности применима для тонкой очистки газов при сравнительно небольшой начальной концентрации примесей.

Абсорбенты, применяемые в промышленности, оцениваются по следующим показателям: 1) абсорбционная емкость, т.е. растворимость извлекаемого компонента в поглотителе в зависимости от температуры и давления; 2) селективность, характеризуемая соотношением растворимостей разделяемых газов и скоростей их абсорбции; 3) минимальное давление паров во избежание загрязнения очищаемого газа парами абсорбента; 4) дешевизна; 5) отсутствие коррозирующего действия на аппаратуру. В качестве абсорбентов применяют воду, растворы аммиака,

едких и карбонатных щелочей, солей марганца, этаноламины, масла, суспензии гидроксида кальция, оксидов марганца и магния, сульфат магния и др.

Абсорбционные методы характеризуются непрерывностью и универсальностью процесса, экономичностью и возможностью извлечения больших количеств примесей из газов. Недостаток этого метода в том, что насадочные скруббера, барботажные и даже пенные аппараты обеспечивают достаточно высокую степень извлечения вредных примесей (до ПДК) и полную регенерацию поглотителей только при большом числе ступеней очистки. Поэтому технологические схемы мокрой очистки, как правило, сложны, многоступенчаты и очистные реакторы (особенно скруббера) имеют большие объемы.

Адсорбционные методы применяют для различных технологических целей – разделение парогазовых смесей на компоненты с выделением фракций, осушка газов и для санитарной очистки газовых выхлопов. В последнее время адсорбционные методы выходят на первый план как надежное средство защиты атмосферы от токсичных газообразных веществ, обеспечивающее возможность концентрирования и утилизации этих веществ. Адсорбционные методы основаны на избирательном извлечении из парогазовой смеси определенных компонентов при помощи адсорбентов – твердых высокопористых материалов, обладающих развитой удельной поверхностью $S_{уд}$ ($S_{уд}$ – отношение поверхности к массе, $\text{м}^2/\text{г}$).

Промышленные адсорбенты, чаще всего применяемые в газоочистке – это активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты (молекулярные сита). Основные требования к промышленным сорбентам – высокая поглотительная способность, избирательность действия (селективность), термическая устойчивость, длительная служба без изменения структуры и свойств поверхности, возможность легкой регенерации. Чаще всего для санитарной очистки газов

применяют активный уголь благодаря его высокой поглотительной способности и легкости регенерации.

Адсорбцию газовых примесей обычно ведут в полочных реакторах периодического действия без теплообменных устройств; адсорбент расположен на полках реактора. Когда необходим теплообмен (например, требуется получить при регенерации десорбат в концентрированном виде), используют адсорбера с встроенным теплообменным элементом или выполняют реактор в виде трубчатых теплообменников; адсорбент засыпан в трубы, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель.

Недостатки большинства адсорбционных установок — периодичность процесса и связанная с этим малая интенсивность реакторов, высокая стоимость периодической регенерации адсорбентов. Применение непрерывных способов очистки в движущемся и кипящем слое адсорбента частично устраняет эти недостатки, но требует высокопрочных промышленных сорбентов, разработка которых для большинства процессов еще не завершена.

Каталитические методы очистки газов основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов, т. е. на закономерностях гетерогенного катализа. В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, превращаются в другие соединения, т.е. в отличие от рассмотренных методов примеси не извлекаются из газа, а трансформируются в безвредные соединения, присутствий: которых допустимо в выхлопном газе, либо в соединения, легко удаляемые из газового потока. Если образовавшиеся вещества подлежат удалению, то требуются дополнительные операции (например, извлечение жидкими или твердыми сорбентами).

Адсорбционно-катализитические методы применяют для очистки промышленных выбросов от диоксида серы, сероводорода и сероорганических соединений. Катализатором окисления диоксида серы в триоксид и сероводорода в серу служат модифицированный добавками активированный уголь и другие углеродные сорбенты. В присутствии паров

воды на поверхности угля в результате окисления SO_2 образуется серная кислота, концентрация которой в адсорбенте составляет в зависимости от количества водяного пара при регенерации угля от 15 до 70%.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы исследования

Приведены использованные в работе классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, молекулярную массу, функциональный состав, изучить процессы, протекающие в исходном газовом смеси, установить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность.

Отбор пробы газа

Для отбора пробы газа из производственных аппаратов и трубопроводов применяются стеклянные аспираторы, газовые пипетки, газометры с гидравлическим затвором, сухие газометры, сосуды шарообразной формы и реже резиновые баллоны. Выбор емкости зависит от количества и состава газа и от давления в системе.

Отбор пробы при помощи запирающей жидкости

Из емкостей и газопроводов пробу газа отбирают в большинстве случаев в аспираторы (рис. 2.1) и газовые пипетки (рис. 2.2).

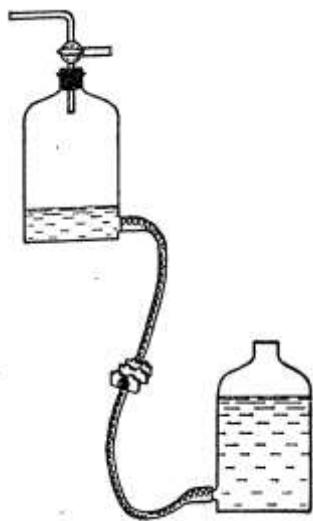


Рис. 2.1. Аспиратор для отбора
пробы газа

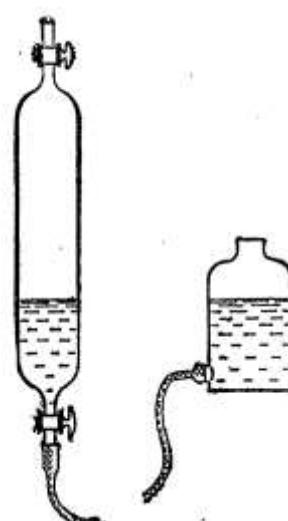


Рис.2.2. Газовая пипетка для
отбора пробы газа

Аспиратор – это прибор, состоящий из двух склянок с боковыми тубусами. Тубусы соединены, между собой резиновым шлангом, на середине которого имеется винтовой зажим. Одна из склянок снабжена стеклянным

краном и служит для забора газа. Другая является напорной уравнительной склянкой. Так как многие газы растворимы в воде, то в качестве напорной жидкости применяют насыщенный раствор поваренной соли, подкисленный соляной кислотой, или 10%-ный раствор серной кислоты, который подкрашивают метиловым оранжевым.

Перед отбором пробы склянку с краном заполняют напорной жидкостью доверху, а склянку без крана – до тубуса. Для насыщения напорной жидкости исследуемым газом его набирают через кран в заборную склянку и встряхивают аппарат в течение 3-5 мин. Эту операцию повторяют 2-3 раза, беря каждый раз свежую порцию газа. Для уменьшения выделения газа из напорной жидкости уравнительную склянку аспиратора следует закрывать пробкой с капиллярной трубкой.

Для проверки аспиратора на герметичность заборную склянку заполняют напорной жидкостью до крана и при закрытом кране опускают уравнительную склянку вниз, наблюдая при этом за изменением уровня жидкости в заборной склянке. Если после некоторого снижения уровень жидкости станет постоянным, аспиратор герметичен. Такой же порядок соблюдают и при подготовке газовых пипеток.

В зависимости от вместимости бутыли в аспиратор можно набрать до 15 л газа. В газовые пипетки набирают 100-500 мл газа.

В качестве примера разберем порядок отбора пробы газа в аспиратор из газопровода, находящегося под разрежением. Как видно из рис. 2.3, для присоединения аспиратора к газопроводу приварены два штуцера с кранами. Штуцеры следует располагать на прямом участке газопровода на расстоянии не менее пяти его диаметров от места поворота, отвода, изменения сечения и расположения задвижек на трубе, так как всякое изменение движения газового потока может изменить его состав, особенно в тех случаях, когда газ смешан с легкоиспаряющейся жидкостью (например, отбор пробы газа из газофракционирующей установки).

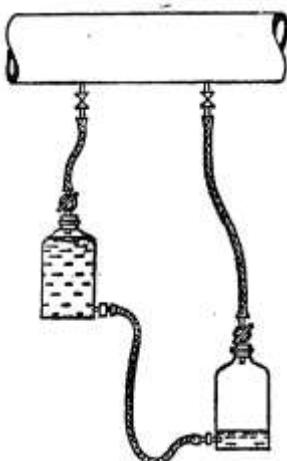


Рис. 2.3. Отбор пробы газа в аспиратор из газопровода

К одному из штуцеров присоединяют заборную склянку аспиратора, заполненную до трехходового крана жидкостью. Промывают трубку от трехходового крана до штуцера, открывая краны на газопроводе и заборной склянке. Опускают уравнительную склянку, набирают не более 1 л газа. Закрывают кран на газопроводе и переключая трехходовой кран, выпускают газ в атмосферу поднятием уравнительной склянки. Далее к другому штуцеру, расположенному на 40-60 см ниже по ходу газа, присоединяют уравнительную склянку, снабженную краном. Для отбора пробы газа открывают краны на газопроводе и на склянках. В результате создавшегося разрежения в заборную склянку набирается газ.

Наполненный газом аспиратор отсоединяют от газопровода, предварительно закрыв краны в обратном порядке. Иногда для создания большего разрежения в аспираторе к горлу уравнительной склянки присоединяют водоструйный насос. С помощью емкостей с запирающей жидкостью можно отобрать пробу газа, находящегося как под разрежением, так и под давлением, близким к атмосферному.

В лабораториях довольно широкое применение нашел также газометр с напорной воронкой (рис. 2.4). Он состоит из удлиненной напорной воронки с краном 3, которая вставляется в горло бутыли с двумя тубусами.

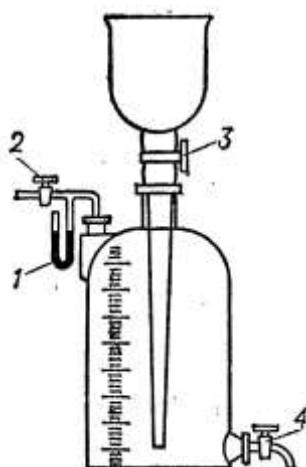


Рис. 2.4. Газометр с напорной воронкой: 1 – манометр; 2-4 – краны.

Нижний тубус снабжен краном 4, а верхний – краном 2 и манометром 1 для измерения давления газа в газометре. Подготовка газометра для взятия пробы проводится следующим образом. При открытых кранах 3 и 2 через напорную воронку наливают в бутыль газометра свежий насыщенный раствор поваренной соли, пока из нее не вытеснится весь воздух. В воронке всегда оставляют раствор. Закрыв кран 3, присоединяют к источнику газа кран 2. Выпуская раствор через кран 4, засасывают газ в газометр. Прежде чем пользоваться газометром, следует свежий раствор поваренной соли насытить анализируемым газом. Эту операцию проводят так же, как при подготовке аспиратора. Выпуск газа из газометра осуществляется через кран 2 с помощью запорной жидкости, которая из воронки стекает в бутыль и создает в ней давление.

Определение плотности газов

Общие понятия. Плотность – это масса единицы объема газа, выражаемая в $\text{кг}/\text{м}^3$ ($\text{кг}/\text{л}$, $\text{г}/\text{мл}$). Знание плотности газа необходимо при эксплуатации газовых месторождений, при контроле работы отдельных газовых установок, где требуется определить массу или объем газа, при различных технических расчетах, а также для подсчета состава двух- или многокомпонентного газа.

Наряду с этим для характеристики газа иногда еще пользуются понятием относительной плотности газа по воздуху, которая представляет

собой отношение массы газа к массе такого же объема воздуха при одинаковых условиях. Относительная плотность величина безразмерная, показывающая, насколько газ легче или тяжелее воздуха, масса которого принята за единицу.

По относительной плотности газа легко подсчитать массу 1 л газа в граммах, умножая значение относительной плотности на 1,293, т.е. на плотность сухого воздуха в кг/м³ или г/л при 0°C и 101325 Па (760 мм.рт.ст.).

Определение плотности газа методом взвешивания

Определение ведется в газовом пикнометре, который представляет собой круглодонную колбу из довольно толстого стекла вместимостью не менее 150 мл с одним или двумя капиллярными кранами.

Метод заключается в непосредственном взвешивании определенного объема газа и воздуха при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Методика определения

Сухой пикнометр с одним краном помещают в коробочку или мешочек из ткани и присоединяют открытым краном к вакуум-насосу. В течение 10 мин откачивают из пикнометра воздух (или газ), следя за показаниями вакуумметра. Разница в высоте столбов ртути в обоих коленах вакуумметра не должна быть более 1 мм. Закрывают кран, отсоединяют пикнометр от вакуум-насоса и взвешивают на аналитических весах. Затем открывают кран для наполнения пикнометра воздухом и взвешивают его с воздухом. Снова в течение 10 мин откачивают воздух из пикнометра и взвешивают его. Пикнометр считается герметичным, если в обоих случаях его масса без воздуха окажется одинаковой. В противном случае следует промыть и вновь смазать кран пикнометра и повторить откачуку и взвешивание. Эвакуированный пикнометр присоединяют к пипетке или аспиратору с газом, предварительно открыв на нем кран. Медленно открывают кран пикнометра и заполняют его газом с помощью уравнительной склянки до тех пор, пока уровни жидкости в пипетке и уравнительной склянке не станут

одинаковыми. Взвешивают пикнометр с газом. Плотность анализируемого газа ρ (в кг/м³) рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{G_r - G}{G_b - G} \cdot 1,293$$

где G_r – масса пикнометра с газом, г; G – масса эвакуированного пикнометра, г; G_b – масса пикнометра с воздухом, г.

Волюметрический анализ газов

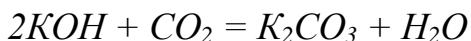
Для анализа газовых смесей, содержащих предельные и непредельные углеводороды, а также некоторые неуглеводородные компоненты (CO, CO₂, H₂S, O₂, H₂ и N₂), применяются методы химического поглощения и сжигания.

Метод химического поглощения

Этот метод анализа сложной газовой смеси основан на последовательном поглощении отдельных компонентов различными химическими поглотителями. Измеряя объем газа до и после абсорбции, по разности определяют количество поглощенного компонента или суммы компонентов [в % (об.)], реагирующих с данным поглотителем.

Методом поглощения определяют диоксид углерода или сумму кислых газов, непредельные углеводородные газы или их сумму, кислород и оксид углерода. При использовании абсорбционного метода совершенно необходимо придерживаться определенной последовательности в операциях, так как одни и те же компоненты могут поглощаться в разных растворах.

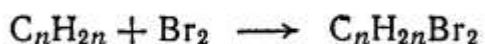
Углекислый газ (диоксид углерода) поглощается 30-35%-ным раствором едкого кали по реакции:



Вместе с углекислым газом раствором едкого калия поглощаются и другие кислые газы. В большинстве случаев в природных, попутных и производственных нефтяных газах, помимо углекислого газа, из кислых газов присутствует также сероводород. Для отдельных нефтехимических производств характерно содержание в газе других кислых газов (хлора, хлористого водорода, диоксида серы). В необходимых случаях содержание

сероводорода и других кислых газов определяют специальными методами в отдельной пробе и тогда количество углекислого газа вычисляют по разности.

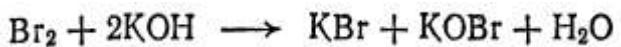
Непредельные углеводородные газы C_nH_{2n} поглощаются бромом, который присоединяется к молекуле углеводорода по месту двойной связи с образованием соответствующих дибромидов:



С бромом реагируют не только олефины C_nH_{2n} , но и диолефины и ацетиленовые углеводороды C_nH_{2n-2} . Чаще всего ограничиваются определением так называемой общей не предельности газа, т.е. находят суммарное содержание всех непредельных углеводородов.

Бром обладает способностью окислять H_2S и SO_2 в серную кислоту, поэтому поглощение непредельных углеводородов следует проводить после удаления кислых газов из анализируемой газовой смеси.

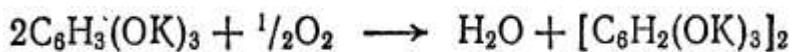
Являясь легкоокипящей летучей жидкостью, бром легко переходит из раствора в газовую фазу. Поэтому после поглощения непредельных углеводородов анализируемый газ загрязняется парами брома. Для удаления паров брома применяется раствор едкого кали, с которым бром количественно взаимодействует по реакции:



Кислород поглощается щелочным раствором пирогаллола (1,2,3-тригидроксибензола), который легко окисляется, особенно в присутствии щелочи. При смешивании водного раствора пирогаллола с раствором едкого кали образуется пирогаллат калия по реакции:

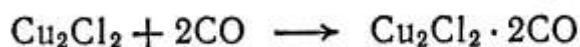


Из щелочей предпочтительнее применять едкое кали, так как пирогаллат натрия поглощает кислород значительно медленнее. Пирогаллат калия в щелочном растворе присоединяет кислород предположительно по реакции:



Полученное соединение гексагидроксидифенолят калия в отсутствие щелочи может распадаться на две молекулы пирогаллята. Рекомендуется проводить эту реакцию при 15-20 °С. Поглощение кислорода следует проводить после удаления из газовой смеси кислых и непредельных углеводородных газов, так как щелочной раствор пирогаллола может частично поглощать эти компоненты. Для поглощения кислорода нашел также применение пирогаллол А – триацетат 1,2,4-тригидроксibenзола.

Оксид углерода поглощается аммиачным раствором хлорида меди (I) по реакции:



Образовавшееся нестойкое комплексное соединение $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ легко распадается на Cu_2Cl_2 и CO , особенно при повышенной температуре. Чтобы ослабить этот распад, поглощение ведут в присутствии водного раствора аммиака, который реагирует комплексным соединением $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ по реакции:



С течением времени поглотительная способность раствора ослабевает. Поэтому лучше всего оставшиеся следы оксида углерода поглощать свежим раствором в другом поглотителе.

Находящийся в растворе аммиак обладает значительным парциальным давлением и, переходя в газовую фазу, может исказить результат определения оксида углерода. Во избежание этого после поглощения оксида углерода следует удалить из газа аммиак. Поглощение аммиака ведут 10%-ным раствором серной кислоты, который помещают в отдельный поглотитель или наливают в уравнительную склянку.

Аммиачный раствор хлорида меди (I) взаимодействует с кислыми газами, непредельными углеводородами и легко окисляется кислородом. В последнем случае присутствующая в растворе медь (I) переходит в медь (II) с

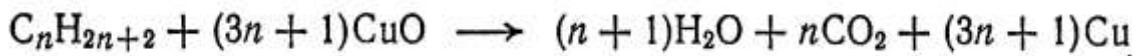
образованием комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ синего цвета. Поэтому оксид углерода определяют в последнюю очередь.

Метод сжигания

Метод сжигания применяется для определения водорода и газообразных предельных углеводородов.

Водород сжигают в трубке с гранулированным оксидом меди (II) при 280-285°C. Водород сгорает за счет кислорода оксида меди (II) с образованием воды, а оксид меди (II) восстанавливается до металлической меди. Температура выше 285°C недопустима, так как уже при 290°C может начаться частичное горение метана и его гомологов. Образовавшиеся пары воды при охлаждении конденсируются. О количестве водорода в газе судят по уменьшению объема газа после сжигания.

Предельные углеводородные газы сжигают после определения водорода в той же трубке с оксидом меди (II) при 900-950°C. При сгорании образуются вода и диоксид углерода, а в результате термической диссоциации оксида меди (II) образуется кислород:



После сжигания диоксид углерода поглощается раствором щелочи, а кислород – раствором пирогаллола. Водяные пары конденсируются при охлаждении газа до первоначальной температуры. По разности объемов анализируемого газа до и после сжигания судят о суммарном содержании предельных углеводородных газов.

Перед определением водорода и предельных углеводородных газов необходимо удалить из анализируемой газовой смеси диоксид углерода, непредельные углеводороды, кислород и оксид углерода. Оксид углерода и непредельные углеводороды при температуре выше 285°C над оксидом меди (II) горят, кислород расходуется на горение, а присутствие диоксида углерода может внести ошибку в расчет содержания предельных газов.

Анализ смеси углеводородных и неуглеводородных газов

В промышленной практике часто встречается необходимость раздельного определения кислых газов (CO_2 , H_2S и SO_2), кислорода, оксида углерода, водорода, предельных и непредельных углеводородных газов при их, совместном присутствии. Эта сложная смесь газов может быть количественно проанализирована методами абсорбции и сжигания в лабораторном газоанализаторе типа ВТИ-2.

Устройство прибора ВТИ-2

Газоанализатор ВТИ-2 (рис.2.5) состоит из следующих основных частей.

Шесть поглотительных сосудов 1-6.

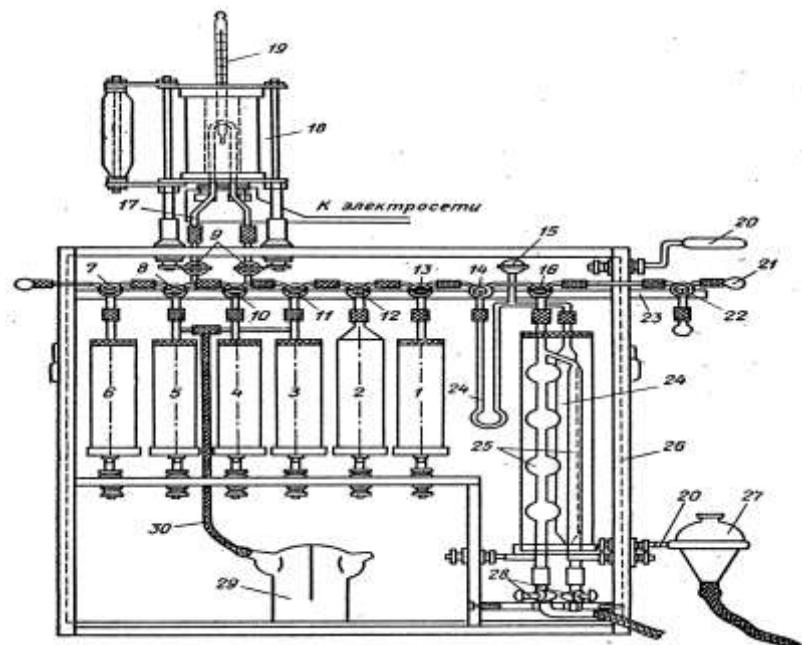


Рис.2.5. Газоанализатор ВТИ-2:

1-6 – поглотительные сосуды; 7,8,10-13,16 – серповидные краны; 9 – одноходовые краны; 14,22 – трехходовые краны; 15 – кран компенсационной трубы; 17 – петля для сжигания компонентов газа; 18 – электрическая печь; 19 – термометр на 350°C ; 20 – кольца для установки уравнительной склянки; 21 – заглушка для гребенки; 23 – планка для крепления кранов; 24 – компенсационное устройство; 25 – двойная газовая burette; 2 – футляр прибора; 27 – уравнительная склянка; 28 – стеклянная вилка с двумя прямыми кранами; 29 – склянка Тищенко; 30 – изолирующая гребенка со шлангом.

Двойная газовая бюретка 25, помещенная в водяную рубашку, с уравнительной склянкой 27. Бюретка состоит из двух соединенных между собой частей. Обе части снабжены стеклянной вилкой 28 с двумя прямыми кранами. Такая конструкция допускает либо совместное, либо раздельное использование обеих частей. Общий объем бюретки 102 мл. Левая часть имеет по длине четыре расширения, вместимостью по 20 мл каждое. На сужениях (между расширениями) нанесены деления, позволяющие производить отсчет объемов в 20, 40, 60 и 80 мл с точностью до 0,05 мл. Правая часть бюретки – трубка вместимостью 22 мл – градуирована по всей длине на 0,05 мл.

Компенсационное устройство 24 для устранения влияния атмосферных условий на измеряемые объемы анализируемого газа. Оно состоит из компенсационной трубы и манометра. Компенсационная трубка, объем которой равен объему правой части газовой бюретки, запаянным концом погружена в водяную рубашку, а другим – соединена с манометром.

Гребенка, состоящая из отдельных секций с серповидными кранами 7, 5, 10-13, 16 и трехходовым 22, скрепленными резиновыми трубками. Две секции, кроме того, снабжены одноходовыми прямоходовыми кранами 9 (для соединения с трубкой для сжигания) и одна секция – трехходовым краном 14, соединяющим манометр с гребенкой. На конце гребенки надеты заглушки 21.

Изолирующая гребенка со шлангом 30 для поглотительных сосудов 3 и 5, которая соединена со склянкой Тищенко 29, служащей гидравлическим затвором.

Предохранительная трубка с шарообразным расширением для поглотительного сосуда 2 с раствором брома.

Петля 17 для сжигания газов, помещенная в трубчатую печь 18 с электрическим обогревом. Для регулирования температуры печи используется ЛАТР-1. Для измерения температуры имеется термометр 19 (при сжигании водорода) и термопара, соединенная с гальванометром.

Реактивы

Едкое кали, 30-35%-ный раствор.

Пирогаллол А, щелочной раствор. В колбе объемом 250 мл с обратным воздушным холодильником растворяют при помешивании 24 г пирогаллола А в 160 мл 21%-ного раствора едкого кали. При растворении колба нагревается до 50°C. После охлаждения колбу с готовым раствором закрывают корковой пробкой во избежание контакта раствора с окружающим воздухом.

Хлорид меди (I), аммиачный раствор. Стружки из красной меди помещают в склянку вместимостью 1,5 л. В эту же склянку наливают 750 мл дистиллированной воды и растворяют в ней 250 г хлорида аммония. К раствору добавляют 200 г хлорида меди (I). Склянку плотно закрывают резиновой пробкой и раствор выдерживают несколько дней до осветления. После этого его декантируют и смешивают в поглотителях с 25%-ным раствором аммиака в соотношении 3:1. Готовый раствор приобретает синюю окраску.

Бром, насыщенный раствор в 20%-ном водном растворе бромида калия. Насыщение проводится до тех пор, пока на дне сосуда не появится капля брома.

Серная кислота, 10%-ный раствор.

Оксид меди (II) гранулированный.

Аскарим.

Азот.

Подготовка прибора

Перед тем как приступить к работе с прибором, необходимо проверить все стеклянные краны и хорошо их, притереть, а также изучить направление движения газа при различных положениях кранов.

В рубашку наливают дистиллированную воду, а в уравнительную склянку – 150-200 мл 10%-ного раствора серной кислоты, подкрашенной метиловым оранжевым.

Поглотительные сосуды заполняют следующими абсорбентами: 1 и 6 – раствором щелочи, 2 – бромной водой, 3 – щелочным раствором пирогаллола А, 4 и 5 — аммиачным раствором хлорида меди (И). Заполнение реактивами ведется на месте через вспомогательные камеры сосудов с помощью воронок. Краны, соединяющие сосуды с гребенкой, при этом должны быть закрыты. Только сосуд 2 снимают с прибора и заполняют раствором брома в вытяжном шкафу. Сосуды 2—5 изолируют от окружающего воздуха. Отверстие сосуда 2 закрывают предохранительной трубкой с шарообразным расширением, заполненной натронной известью или аскаритом и закрытой с обеих сторон пробками из ваты. Отверстия сосудов 3—5 изолируют с помощью гребенки 30, соединенной со склянкой Тищенко 29.

Подготовленные сосуды приводят в рабочее состояние, доводя уровень жидкости до метки в узкой части внутреннего поглотителя. Для этого наполняют напорной жидкостью бюretки, разбирают гребенку с атмосферой, открывают серповидный кран к соответствующему поглотительному сосуду и кран 16 к левой части бюretки. При медленном опускании склянки создается разрежение, и поглотительная жидкость будет переливаться из наружной вспомогательной камеры во внутреннюю. Как только жидкость дойдет до метки, кран поглотителя закрывают и наблюдают в течение нескольких минут за уровнем жидкости в поглотительном сосуде. Если уровень опускается, то надо промыть ацетоном пробку и втулку стеклянного крана, смазать кран и вновь проверить поглотитель на герметичность. Таким же приемом доводят до уровня поглотительную жидкость в остальных сосудах.

Трубку для сжигания наполняют гранулированным оксидом меди(II) и в оба ее конца закладывают неплотные пробки из

асбеста или медной проволоки. Проверяют работу печи, для чего ее включают в сеть через ЛАТР-1.

Для активации оксида меди (II) трубку нагревают до 900°С, пропускают через нее 100—200 мл испытуемого газа и затем после снижения температуры до 500 °С пропускают несколько порций по 100 мл воздуха.

В манометр компенсатора наливают подкрашенную дистиллированную воду в таком количестве, чтобы ее уровень находился на 5—6 мм ниже его капиллярных отростков. Несколько капель дистиллированной воды наливают в компенсационную трубку, чтобы находящийся в ней воздух был насыщен водяными парами.

Прибор ВТИ-2 выдерживается в помещении при открытых в атмосферу кранах 14 и 15 для достижения постоянной температуры всех его частей. Через 2 ч краны закрывают и наблюдают за манометром, в обоих коленах которого жидкость должна стоять на одном уровне. В противном случае установку компенсатора повторяют и прибор ВТИ-2 снова выдерживают в помещении.

Методика определения

Для ликвидации вредного пространства (примесь воздуха или газа) при открытых кранах 9 и перекрытом кране 10 гребенку и трубку для сжигания продувают азотом. Для этого вместо заглушки к крану 7 присоединяют пипетку с азотом. Через кран 16, соединенный с бюреткой, набирают около 20 мл азота в правую часть бюретки. Поднимая уравнительную склянку и поворачивая кран 16 на соединение с правой частью гребенки, через кран 22 выпускают азот в атмосферу. Продувку азотом повторяют несколько раз. Перекрыв кран 14 манометра на сообщение с прибором, устанавливают жидкость в манометре на одном уровне и закрывают кран 14 и краны 9 на трубке для сжигания. Отросток правой части гребенки заполняют напорной жидкостью из бюретки. Пипетку с испытуемым газом посредством резиновой трубы присоединяют к трехходовому крану 22 и забирают в правую часть бюретки 80 мл газа, а в левую 20-22 мл. Закрывают кран 22 и

выжидают 2-3 мин., чтобы напорная жидкость стекла со стенок бюретки. Манипулируя уравнительной склянкой и кранами 28, точно устанавливают уровень жидкости сначала в левой части бюретки, а затем в правой. После уравнивания давления газа по манометру с давлением воздуха в компенсационной трубке сбрасывают избыток газа (свыше 20 мл в правой части бюретки) в атмосферу через кран 22. Перекрыв кран 13 на сообщение бюретки с первым поглотительным сосудом, с помощью уравнительной склянки перемещают в него газ сначала из правой части бюретки, затем из левой и обратно.

После 3-4 прокачиваний устанавливают объем газа. Для этого в левую часть бюретки помещают 80, 60, 40 или 20 мл газа, а остаток измеряют по шкале правой части бюретки. Уравняв давление газа по манометру с давлением воздуха в компенсаторе

и суммируя показания бюреток, находят общий объем оставшегося после поглощения газа. Операцию поглощения газа в растворе щелочи повторяют несколько раз до тех пор, пока разница между двумя измерениями объема не станет равной 0,05 мл, т.е. до достижения постоянного объема. Разность между первоначальным объемом газа и оставшимся после первого поглотителя принимается за количество кислых газов. Затем газ из бюретки переводят на 3-4 мин во второй поглотитель с раствором брома и возвращают в бюретку. Для удаления паров брома газ прокачивают через первый поглотитель со щелочью, после чего замеряют его объем. Поглощение непредельных углеводородов и отделение паров брома проводят несколько раз до достижения постоянного объема. Разность между объемами газа до и после поглощения раствором брома принимают за сумму непредельных углеводородных газов.

Оставшийся газ 3-4 раза прокачивают через третий поглотитель с раствором пирогаллола А. После измерения объема прокачивание газа повторяют до достижения постоянного объема. За кислород принимается количество газа, поглощенное пирогаллом А;

Оксид углерода адсорбируется очень медленно. Поэтому его содержание определяют путем последовательного поглощения испытуемого газа аммиачным раствором хлорида меди(II) в поглотительных сосудах 4 и 5. В сосуде 4 поглощение проводится до тех пор, пока изменение объема между двумя последовательными отсчетами по бюретке будет не более 0,5 мл, а в сосуде 5 — до достижения постоянного объема.

После поглощения оксида углерода в оставшемся газе следует определить водород, предельные углеводороды и азот. Для определения водорода включают электрическую печь и поддерживают температуру в рабочем пространстве в пределах 280-285°C. Открывают краны 9 трубы для сжигания, поворачивают кран 10 на 60° на гребенку и открывают кран 7 на поглотитель 6. С помощью уравнительной склянки перемещают газ из бюретки до достижения постоянного объема, после чего отключают печь. Трубку охлаждают до комнатной температуры, вновь прокачивают газ и измеряют его объем. Уменьшение объема газа при сжигании относят к водороду.

Пользуясь тем же приемом, сжигают предельные углеводороды, предварительно нагрев печь до 850-950°C. Когда печь охладится до комнатной температуры, газ снова перекачивают через печь в сосуд 3 для поглощения кислорода и измеряют его объем. Оставшийся после сгорания газ принимают за азот.

Содержание в газе каждого компонента x [в % (об.)] вычисляют по формуле:

$$x = \frac{V_2 - V_1}{V_3} \cdot 100$$

где V_1 — объем газа по бюретке после поглощения или сжигания, мл; V_2 — объем газа по бюретке до поглощения или сжигания данного компонента, мл; V_3 — объем газа, взятого на анализ, мл.

На этом же приборе можно проводить анализ различных нефтяных газов только на содержание азота. Для этого все кислые газы поглощаются

раствором щелочи, а все горячие газы сжигаются при 950°C. Остаточный газ принимается за азот.

Определение в сухом газе неуглеводородных компонентов и метана

Газовую смесь, состоящую из кислорода, азота, метана и оксида углерода, при температуре 20°C с помощью молекулярных сит разделяют газоадсорбционным методом на лабораторном хроматографе ХЛ-4 (или любом другом) с детектором по теплопроводности. В качестве газаносителя используется гелий, который вытесняет из колонки компоненты анализируемой смеси в следующем порядке: кислород, азот, метан, оксид углерода.. Зная время удерживания отдельных компонентов на колонке с цеолитом, по хроматограмме, зафиксированной на ленте, самописца, с учетом коэффициентов чувствительности подсчитывают состав анализируемой смеси (в %, об.).

Предварительно, перед вводом в дозатор, анализируемую газовую смесь обезвоживают и очищают от кислых газов (CO_2 , H_2S , SO_2), а водород определяют в отдельной пробе с газом-носителем аргоном.

Реактивы:

Ангидрон (перхлорат магния) гранулированный.

Аскарим.

Гелий в баллоне.

Цеолит типа 10x или 13x. Таблетки цеолита прокаливают в муфельной печи при 450°C в течение 5 ч. По охлаждении таблетки дробят небольшими порциями в ступке, отсеивают на ситах с отверстиями 0,25-0,5 мм и полученные гранулы помещают в склянку с притертой пробкой.

Подготовка к анализу

Устройство хроматографа ХЛ-4, правила подключения его к электрической сети, наладка и вывод на режим подробно описаны в прилагаемой к прибору инструкции.

Баллон с гелием снабжается редуктором и манометрами высокого и низкого давления. От редуктора толстостенным резиновым шлангом (вакуумным) баллон присоединяется к штуцеру газораспределительной панели — «Вход газа-носителя». Подача гелия в систему осуществляется плавным открытием вентиля на баллоне до давления 0,25 МПа (2,5 кгс/см²). Редуктором на газораспределительной панели давление снижают до 0,1 МПа (1 кгс/см²) по манометру прибора.

Гранулы цеолита (0,25-0,5 мм) прокаливают в муфельной печи при 350°C в течение 3 ч и охлаждают в эксикаторе. Прокаленные гранулы быстро (учитывая гигроскопичность цеолита) засыпают в сухую колонку длиною 2 м. Колонку устанавливают в прибор. Затем адсорбент досушивают в токе гелия при 100°C в течение 3 ч. Адсорбент в колонке не теряет разделительной способности длительное время. Периодически необходимо проверять его активность по эталонной смеси.

Расход газа-носителя устанавливают краном точной регулировки (вращая ручку против часовой стрелки), который обеспечивает равномерную подачу газа во время анализа. Скорость потока гелия замеряют пенным измерителем. Он представляет собой бюретку без крана объемом 50 мл с отводом ниже отметки «0». На нижнюю часть бюретки надет резиновый шланг с зажимом или груша. До отвода в бюретку наливают раствор мыла. Во время движения газа из колонки в бюретку и при сжатии груши раствор мыла поднимается до отводной трубки. При этом образуется мыльный пузырь, который поднимается вверх по бюретке. Когда мыльный пузырь достигнет отметки «0», включают секундомер и выключают его по достижении отметки «50».

Время прохождения пузыря принимают за расход газа x (в мл/мин) и вычисляют по формуле:

$$x = \frac{50 \cdot 60}{\tau}$$

где τ — время прохождения мыльного пузыря по бюретке, с.

Таким образом, скорость газа-носителя подбирают экспериментально для данного анализа она должна равняться 60 мл/мин.

Разделяющую способность адсорбента проверяют по анализу воздуха. При установившейся скорости газа-носителя вводят в дозатор 0,5-1,0 мл сухого воздуха. На хроматограмме должны получиться два вполне разделенных пика. Если по этим пикам можно подсчитать состав воздуха, соответствующий $22 \pm 0,3\%$ кислорода и аргона и $78 \pm 0,3\%$ азота, то качество адсорбента хорошее и скорость газа-носителя находится в пределах 60 мл/мин.

Проверка герметичности системы проводится при установившейся скорости газа-носителя 60 мл/мин. Перекрывают выход газа-носителя из колонны и наблюдают в течение 5 мин за шариком ротаметра. Если система герметична, то шарик ротаметра будет постепенно опускаться и достигнет нижнего положения. В противном случае места соединения смазывают мыльным раствором и поочередно от баллона до выхода газа из прибора просматривают все узлы соединения. Обнаружив места утечки, устраняют их уплотнением места соединения, а на испарителе меняют мембранны, и снова проверяют на герметичность, как указано выше.

После прогрева прибора в течение 15 мин при установившейся скорости газа-носителя регулируют напряжение от 2,5 до 10 мВ.

При пропускании газа-носителя в измерительную и сравнительную камеры детектора стрелка регистрирующего устройства при 20°C должна находиться в нулевом положении. Отклонение стрелки в ту или в другую сторону возможно по следующим причинам:

- 1) плохой контакт;
- 2) загрязнение камер детектора;
- 3) падение напряжения сухого элемента;
- 4) недостаточная теплоизоляция -камер детектора по теплопроводности или обрыв проволочек;
- 5) неравномерная скорость подачи газа-носителя.

Необходимо установить причину неисправности и устраниить ее.

Калибровка прибора состоит в определении времени удерживания (выхода) каждого компонента при постоянных температуре и скорости газоносителя. Эти условия должны сохраняться и при целевом анализе.

Для калибровки прибора готовят искусственные смеси газов определенного состава или применяют газы, которые могут входить в состав анализируемого газа. Подготовленные смеси или чистые газы вводят с помощью крана дозатора в колонку с цеолитом при температуре 20°C и скорости гелия 60 мл/мин. Выходящие из прибора газы регистрируются потенциометром.

Калибровку повторяют несколько раз до получения однородных по форме и месту расположения на диаграмме пиков. За время удерживания компонента принимается время, которое прошло от момента ввода в прибор пробы газа до образования вершины пика. При этом площадь пика покажет относительное количество выделенного компонента.

Экспериментально установлено, что время удерживания на колонке с цеолитом (типа 10x или 13x) при температуре 20°C и скорости гелия 60 мл/мин примерно составляет: для кислорода 48 с, азота 1 мин 54 с, метана 3 мин 6 с, оксида углерода 6 мин 18 с.

Методика определения

К крану дозатора присоединяют поглотительную, трубку с двумя, газовыми кранами. В одной части трубы (ближе к дозатору) находятся гранулы хлорида кальция для поглощения влаги из анализируемого газа, в другой - аскарит для поглощения кислых газов.

На один из штуцеров прибора надевают резиновый шланг и опускают его в склянку с водой. Во время поступления газа в дозатор прибора происходит пробулькивание пузырьков газа в склянку. К свободной части трубы присоединяют аспиратор с анализируемым газом. Открыв последовательно краны на трубке, а затем потянув на себя кнопку крана дозатора (положение I), держат его открытым. Поднятием уравнительной

склянки при открытом кране аспиратора вводят в прибор 20 мл исследуемого газа (10-кратный объем по отношению к объему дозатора). Затем последовательно закрывают краны на аспираторе и поглотительной трубке. Кран дозатора переводят в положение II, включают секундомер и тумблером - потенциометр, наблюдая за его работой.

Зная время удерживания компонентов, по месту расположения пиков на хроматограмме определяют качественный состав анализируемого газа. Для подсчета количественного состава на хроматограмме измеряют с помощью микроскопа «Мир-12» или лупы высоту каждого пика и ширину их на половине высоты. Площадь каждого пика S_i (в мм^2) с учетом поправок вычисляют по формуле:

$$S_i = haKn$$

где h — высота пика, мм; a — ширина пика, измеренная на половине высоты, мм; K — коэффициент чувствительности; n — чувствительность регистратора по прибору, мВ.

Коэффициенты K , найденные экспериментально по отношению к бутану, приводятся ниже:

Воздух	2,04	Оксид углерода	2,02
Азот	2,02	Метан	2,33
Кислород	2,13	Бутан	1,00

Сумму площадей всех пиков компонентов принимают за 100% и рассчитывают содержание каждого компонента X (в %, об.) по формуле:

$$X = \frac{S \cdot 100}{\sum S_i}$$

где S - площадь пика определяемого компонента, мм^2 ; $\sum S_i$ - сумма площадей всех пиков, мм^2 .

Например, содержание азота равно:

$$X = \frac{181,7 \cdot 100}{2566} = 7,1 \%$$

Пример записи результатов анализа приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Пример записи результатов анализа

Компонент	<i>h</i> , мм	<i>a</i> , мм	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>S</i> , мм ²	<i>X</i> , % (об.)
Кислород	25	3,6	2,13	1	191,0	7,5
Азот	30	3,0	2,02	1	181,7	7,1
Метан	14,1	4,4	2,33	8	1159,0	45,1
Оксид углерода . . .	16	4,0	2,02	8	1034,3	40,3
		Итого:			2566,0	100,0

2.2. Объекты исследования

Объектами исследования были:

- Газовая смесь, выходящая с технологических установок и поступающая на факельную установку в Бухарском нефтеперерабатывающем заводе.
- Адсорбенты. Адсорбционные исследования проводились на цеолитах NaY, NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2. Состав элементарной ячейки для NaY-Na₅₆[(SiO₂)₁₃₆(AlO₂)₅₆], NaX-Na₈₆[(SiO₂)₁₀₆(AlO₂)₈₆], CaNaA-1 - Ca₄Na₄[(SiO₂)₁₂(AlO₂)₁₂], CaNaA-2 - Ca_{0,9}Na_{10,2}[(SiO₂)₁₂(AlO₂)₁₂].

Перед началом адсорбционно-калориметрических исследований образцы цеолитов прессовали в таблетки, которые дробили до размера 1 мм, а затем набивали в ампулу. Ампулу с образцом соединяли с вакуумной линией, помещали в печь и откачивали при 723 К в течение 7 часов до вакуума 10⁻³ Па, после чего определяли навеску адсорбента в вакууме и припаивали к адсорбционной установке так, чтобы ампула с цеолитом опускалась в калориметрическую ячейку без всяких препятствий. Каждый раз перед началом опыта адсорбент откачивали при 723 К, в течение 10 ч., до высокого вакуума (10⁻³ Па).

- Адсорбаты. Диоксид углерод - технический газ из баллона, очищенный пропусканием через P₂O₅ и Na₂CO₃. Вымораживался и

перегонялся в стеклянную U-образную трубку, соединенную с адсорбционной установкой. Чистоту адсорбата проверяли масс-спектроскопическим анализом.

Сероводород - чистый газ для синтеза.

Серооксидуглерода - чистый газ для синтеза.

Метилмеркаптан - чистый газ для синтеза.

Н-пентан - получен препаративной хроматографией.

Все перечисленные адсорбаты тщательно очищались от тяжелых и легких примесей адсорбционно-эвакуационным методом, многократной откачкой при замораживании, чередующейся с плавлением.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общие положения и требования к факельной системе [20]

3.1.1. Факельная система предназначена для сброса и последующего сжигания горючих газов и паров в случаях:

- срабатывания устройств аварийного сброса, предохранительных клапанов, гидрозатворов, ручного стравливания, а также освобождения технологических блоков от газов и паров в аварийных ситуациях автоматически или с применением дистанционно управляемой запорной арматуры и др.;
- постоянных, предусмотренных технологическим регламентом сдувках;
- периодических сбросов газов и паров, пуска, наладки и остановки технологических объектов.

3.1.2. Проектирование, строительство, реконструкция и эксплуатация факельных систем взрывопожароопасных и взрывоопасных производств, подконтрольных Госгортехнадзору Узбекистана, должны проводиться в соответствии с требованиями строительных норм и правил, Общих правил взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств, Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, Правил устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов для горючих, токсичных и сжиженных газов, Инструкции по устройству молниезащиты зданий и сооружений и настоящих Правил.

Порядок и сроки приведения действующих факельных систем в соответствие с требованиями настоящих Правил определяются руководителями предприятий по согласованию с органами Госгортехнадзора Узбекистана.

3.1.3. До приведения факельных систем в соответствие с требованиями настоящих Правил предприятиями совместно с проектными организациями должны быть разработаны и утверждены в установленном порядке

мероприятия по повышению безопасности действующих факельных систем, согласованные с органами Госгортехнадзора Узбекистана.

3.1.4. На предприятиях, эксплуатирующих факельные системы, должны быть составлены и утверждены в установленном порядке инструкции по их безопасной эксплуатации.

Указанные инструкции подлежат пересмотру раз в пять лет. При необходимости внесения дополнений в инструкции, а также в случае изменений в схеме или режиме работы они должны быть пересмотрены до истечения срока их действия.

3.1.5. Ввод в эксплуатацию вновь сооружаемых факельных систем с отступлением от настоящих Правил, а также без инструкций по безопасной эксплуатации запрещается.

3.1.6. Для контроля за работой факельных систем приказом (распоряжением) по предприятию, производству, цеху, где эксплуатируются эти системы, из числа инженерно-технических работников назначаются ответственные лица, прошедшие проверку знаний настоящих Правил.

3.1.7. Электроприемники факельных систем (устройства контроля пламени, запальные устройства и средства КИП) по надежности электроснабжения относятся к потребителям первой категории.

Виды сбросов и требования к ним

3.1.8. При проектировании технологических процессов в необходимых случаях следует предусматривать побочное освобождение аппаратуры и трубопроводов от взрывоопасных газов и паров с соответствующим автоматическим по заданной программе или дистанционным управлением отсекающими устройствами, прекращающими поступление газов и паров в аварийный блок.

3.1.9. Сбросы горючих газов и паров, разделяющиеся на постоянные, периодические и аварийные, для сжигания или сбора и последующего использования следует направлять в факельные системы:

- общую (при условии совместимости сбросов);

- отдельную;
- специальную.

3.1.10. По каждому источнику сброса газов и паров, направляемых в факельные системы, должны быть определены возможные их составы и параметры (температура, давление, плотность, расход, продолжительность сброса, а также параметры максимального, среднего и минимального суммарного сбросов с объекта).

3.1.11. Для предупреждения образования в факельной системе взрывоопасной смеси следует использовать продувочный газ - топливный или природный, инертные газы, в том числе газы, получаемые на технологических установках и используемые в качестве инертных газов.

3.1.12. Содержание кислорода в продувочных и сбрасываемых газах и парах, в том числе в газах сложного состава, не должно превышать 50 % минимального взрывоопасного содержания кислорода в возможной смеси с горючим.

3.1.13. При сбросах водорода, ацетилена, этилена и окиси углерода и смесей этих быстрогорящих газов содержание кислорода в них должно составлять не более 2 % объемных.

3.1.14. Запрещается направлять в факельную систему вещества, взаимодействие которых может привести к взрыву (например, окислитель и восстановитель).

3.1.15. В газах и парах, сбрасываемых в общую и отдельную факельные системы, не должно быть капельной жидкости и твердых частиц. Для этих целей в границах технологической установки необходимо устанавливать сепараторы.

В факельном коллекторе и подводящих трубопроводах температура газов и паров должна быть такой, при которой исключена возможность кристаллизации продуктов сброса.

3.1.16. Для факельной системы с установкой сбора углеводородных газов и паров температура сбрасываемых газов и паров на выходе из

технологической установки должна быть не выше 200 и не ниже -30°C , а на расстоянии 150-200 м перед входом в газгольдер - не более 60°C .

3.1.17. Запрещается использовать в качестве топлива сбрасываемые углеводородные газы и пары с объемным содержанием в них инертных газов более 5 %, веществ I и II классов опасности (кроме бензола) - более 1 %, сероводорода - более 8 %.

Сбросы, при сжигании которых в продуктах сгорания образуются или сохраняются вредные вещества I и II классов опасности, следует направлять в специальные емкости для дальнейшей утилизации и переработки.

3.1.18. Не допускаются постоянные и периодические сбросы газов и паров в общие факельные системы, в которые направляются аварийные сбросы, если совмещение указанных сбросов может привести к повышению давления в системе до величины, препятствующей нормальной работе предохранительных клапанов и других противоаварийных устройств.

3.1.19. Потери давления в факельных системах при максимальном сбросе не должны превышать:

- для систем, в которые направляются аварийные сбросы газов и паров, - 0,02 МПа на технологической установке и 0,08 МПа на участке от технологической установки до выхода из оголовка факельного ствола;
- для систем с установкой сбора углеводородных газов и паров - 0,05 МПа от технологической установки до выхода из оголовка факельного ствола.

Для отдельных и специальных факельных систем потери давления не ограничиваются и определяются условиями безопасной работы подключенных к ним аппаратов.

3.1.20. Горючие газы и пары, сбрасываемые с технологических аппаратов через гидрозатворы, рассчитанные на давление меньшее, чем давление в факельном коллекторе, следует направлять в специальную факельную систему или по специальному факельному трубопроводу, не

связанному с коллектором от других предохранительных устройств аварийного сброса, постоянных и периодических сбросов.

Специальный трубопровод через отдельный сепаратор необходимо подключать непосредственно к стволу факельной установки.

В следующей таблице приведены данные загрязняющих веществ от факела на БНПЗ:

Таблица 3.1.

Наименование загрязняющего вещества	Выбросы загрязняющих веществ, т/год
Сероводород	11,061
Диоксид серы	0
Оксид азота	0,071
Диоксид углерода	1,327
Предельные углеводороды C ₁ -C ₁₀	2,287
Валовой выброс загрязняющих веществ	14,746
Температура t°	до 700°C
Сажа	Не определена

3.2. Состав и физико-химическая характеристика газовой смеси, выходящей с технологических установок и поступающей на факельную установку

В качестве объекта исследования была газовая смесь, выходящая с технологических установок и поступающая на факельную установку в Бухарском нефтеперерабатывающем заводе.

В табл. 2 приводятся состав и физико-химическая характеристика газовой смеси, выходящей с технологических установок и поступающей на факельную установку.

Все исследования проводились согласно Государственным стандартам и общепринятым практическим руководствам по анализу нефтепродуктов [21-24].

Таблица 3.2

Состав и физико-химическая характеристика объекта исследования

Компоненты газовой смеси	Обозначение компонента	Количество, % масс.	Физико-химические характеристики газовой смеси		
			плотность, кг/м ³	теплота сгорания, кДж/м ³	молекулярный вес, М
Метан	CH ₄	75,3			
Этан	C ₂ H ₆	12,7			
Пропан	C ₃ H ₈	2,24			
и-Бутан	iC ₄ H ₁₀	1,08			
Бутан	C ₄ H ₁₀	1,1			
и-Пентаны	iC ₅ H ₁₂	0,03			
Пентан	C ₅ H ₁₂	0,025			
и-Гексаны	iC ₆ H ₁₄	0,001			
Гексан	C ₆ H ₁₄	0,018			
Бензол	C ₆ H ₆	0,03			
Углекислый газ	CO ₂	2,94			
Азот	N ₂	1,29			
Сероводород	H ₂ S	3,246			
			546,23	35160	54,3

3.3. Исследование адсорбции примесных соединений природного газа синтетическими цеолитами типа А и Х

Наша Республика является крупнейшим в мире производителем природного газа (60 млрд. м³ в год). Для очистки газа от серосодержащих соединений, CO₂ и влаги широко используются синтетические цеолиты.

Адсорбция воды на цеолитах имеет ряд характерных особенностей. Для всех цеолитов характерен крутой подъем изотерм в области малых концентраций паров воды. Адсорбционная способность цеолитов при обычных температурах уже при незначительных давлениях близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении. Это сравнение указывает на перспективность использования цеолитов для осушки газов с невысоким содержанием водяных паров. Второй отличительной способностью адсорбции паров на цеолитах является относительно малая

зависимость адсорбционной способности от температуры. Даже при 100°C цеолиты способны поглощать большое количество воды [25]. При этих температурах адсорбционная способность силикагеля и окиси алюминия незначительна. Из сказанного можно сделать вывод о перспективности использования цеолитов для совмещенного метода очистки газов от двуокиси углерода и его глубокой осушки. Все цеолиты показали высокую адсорбционную способность по серосодержащим газам. Поэтому представляет интерес исследовать адсорбцию ряда примесных соединений, находящихся в природном газе. Эти данные позволяют выявить закономерности конкурентной адсорбции перечисленных выше адсорбатов и помогут подобрать оптимальный адсорбент.

В данной главе приведены изотермы адсорбции H_2S , COS и CH_3SH цеолите NaX и на двух образцах цеолита CaNaA отличающихся степенью обмена Ca на Na при температурах 0, 25, 60, 100°C, а также CO_2 на цеолите NaX при температурах 0, 10, 25, 40°C. Все изотермы обратимы, поэтому мы не приводим десорбционные точки.

Для измерений изотерм и дифференциальных теплот адсорбции использовалась система, состоящая из универсальной высоковакуумной адсорбционной установки и соединенного с ней дифференциального микрокалориметра типа Тиана-Кальве, ДАК-1-1.

Адсорбционная установка

Адсорбционная установка (рис. 3.1) представляет собой вакуумную стеклянную аппаратуру с капиллярной микробюреткой 7 и ртутными затворами 3. Замена обычных стеклянных кранов с вакуумной смазкой на ртутные затворы вызвана способностью углеводородов растворяться в смазке. Это увеличивает точность измерений, так как исключаются ошибки, вносимые адсорбией паров смазки на изучаемый адсорбент. Установка состоит из ампулы с адсорбентом 13, измерительной части 5,9, системы хранения 6,7, заготовки 6 газов и жидкости 7 и системы откачки диффузионный и форвакуумный насосы.

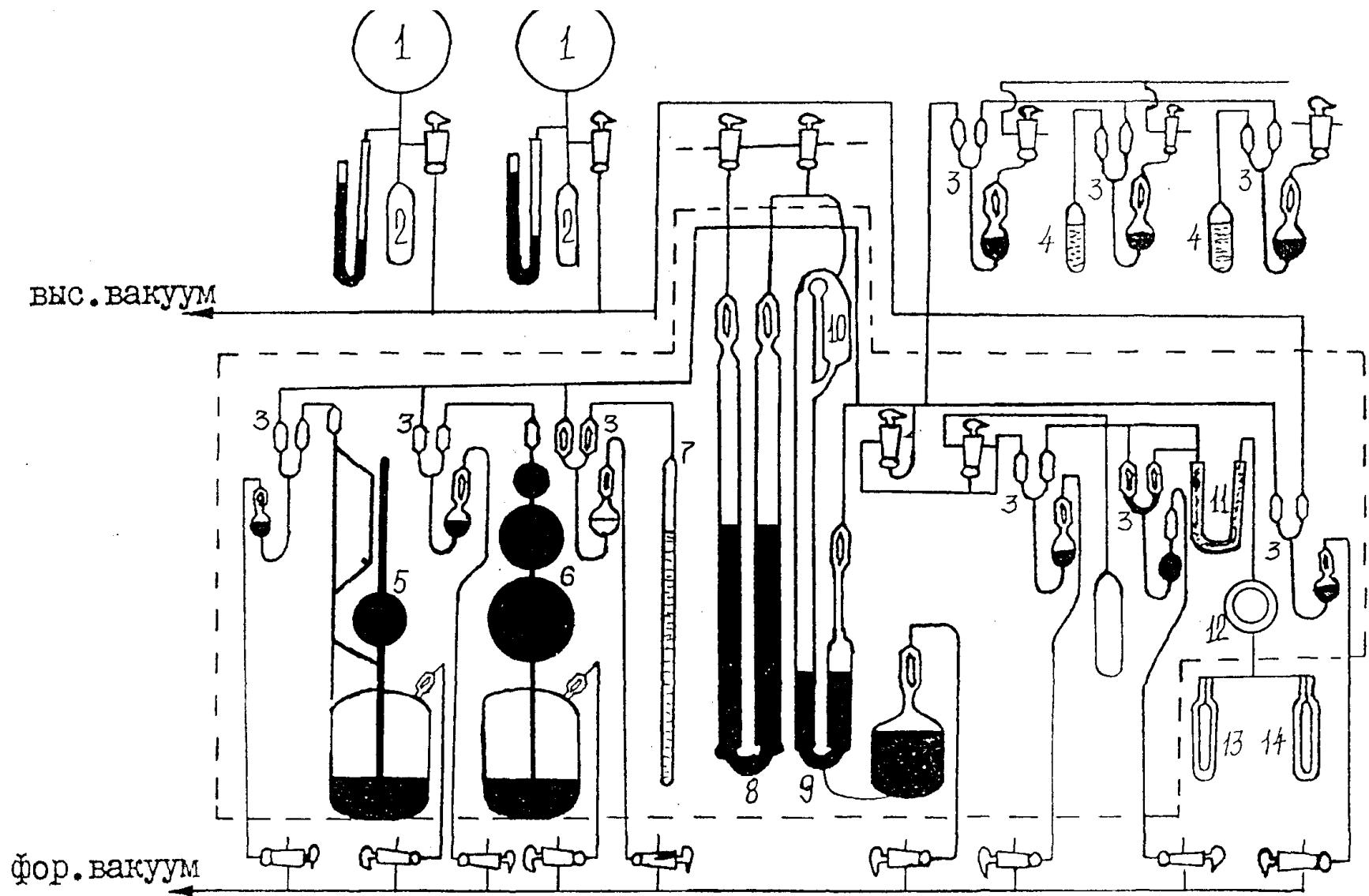


Рис. 3.1. Схема универсальной высоковакуумной адсорбционной установки

Установка [26] позволяет осуществлять дозировку адсорбата как газообъемным, так и объемно-жидкостным методами. Для измерения малых равновесных давлений использовали манометр Мак-Леода 5 с диаметром капилляра 1,5 мм и отсекаемым объемом 230 см⁻¹ (константа манометра 5,5x10-6). Адсорбат дозировался из предварительно калиброванного микрокапилляра сечением 0,1 мм² 7, уровень жидкости в котором измеряли при помощи катетометра КМ-8 с точностью 0,01 мм. Для предотвращения конденсации пара на стенках капилляра температура ее поддерживалась электронагревателем несколько выше температуры жидкости в капилляре. При помощи того же катетометра и с той же точностью измеряли уровень ртути в U-образном манометре 9 с внутренним диаметром 22 мм. А в случае адсорбатов, имеющих большое давление насыщенного пара (например, н-C₅H₁₂ и CO₂), их дозировали специально монтированной шариковой бюреткой 6.

Для тонкой регулировки подачи пара на адсорбент, необходимой при конденсации выделяющегося тепла эффектом Пельтье, применяли вентиль 12.

Капилляр с адсорбатом, манометр Мак-Леода, U-манометр, газовую бюретку для калибровки объемов установки и металлический вентиль для тонкой регулировки подачи пара на адсорбент терmostатировали в воздушном термостате (заштрихованный участок рис. 6).

Откачка установки осуществлялась форвакуумным нВН-461 и высоковакуумным диффузионным насосом ЦВЛ-100. Глубина вакуума контролировалась вакуумметром ВИТ-3, а в отдельных случаях и манометром Мак-Леода, находящимся во вспомогательной части установки.

На одну большую полость исследованного нами цеолита NaX приходится в среднем по 10,8 катионов натрия, в том числе 2 катиона в позиции S_I и S_{II} (внутри гексагональных призм и у шестичленных кислородных колец, связывающих кубооктаэдры и гексагональные призмы), 4 катиона в позиции S_{II} (в шестичленных кольцах, связывающих

кубооктаэдры и большие полости) и в среднем 4, 8 катиона в позиции S_{III} (в большой полости). В цеолите типа X присутствуют два типа четырехчленных колец-кольца кубооктаэдров, число которых 48 на э.я. и колец призм, число которых 96 на э.я. Предпочтительными являются стыки между четырехчленными кислородными кольцами на которых, по видимому, и располагаются катионы S_{III} .

Цеолиты CaNaA-1 и CaNaA-2 получены ионным обменом из цеолита NaA. Так цеолит CaNaA-1 получен заменой 75% катионов Na на Ca. Следовательно, в состав данного цеолита входит 4 Ca и 4 Na на элементарную ячейку. Все эти катионы располагаются в позиции S_I в центре шестичленных кислородных колец. Цеолит CaNaA-2 содержит незначительное количество катионов Ca (меньше 1 на элементарную ячейку). Следовательно, число катионов Na больше, чем мест S_I поэтому часть катионов располагается в позиции S_{II} (~3 Na э.я.).

В отличие от предыдущих глав, где теплоты адсорбции были измерены прецизионной адсорбционно-калориметрической установкой, в данной главе приведены теплоты, полученные расчетным путем из семейства изотерм, полученных в интервале температур (изостерический метод). Хотя изостерический метод существенно уступает по точности прямым калориметрическим, на наш взгляд нам удалось получить данные не только отражающие энергетику адсорбции в макроскопическом аспекте, но и позволяющие сделать некоторые молекулярно-структурные корреляции с активными центрами в цеолитах, располагающихся в различных кристаллографических позициях, а также получить информацию о механизмах адсорбции веществ на цеолитах и сделать ряд практических рекомендаций.

3.3.1. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции диоксида углерода на цеолите NaX

На рис.3.2 представлена серия изотерм при 0, 10, 25 и 40°C. На

цеолите

NaX, как и следовало ожидать, понижение температуры привело к росту адсорбции. Изотермы адсорбции относятся к 1 типу по классификации Брунауэра. Изотермы адсорбции CO₂ на цеолите NaX удовлетворительно описываются одночленными уравнениями ТОЗМ. Соответствующие уравнения для различных температур приведены ниже:

$$0^{\circ}\text{C} \quad a = 8,913\exp[-(A/18,61)^2]$$

$$10^{\circ}\text{C} \quad a = 6,237\exp[-(A/21,15)^3]$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad a = 5,164\exp[-(A/22,58)^3]$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad a = 6,067\exp[-(A/21,82)^3]$$

На основе изотерм адсорбции, изученных при разных температурах (0, 10, 25 и 40°C) рассчитали изостеры-линии постоянной степени обработки адсорбционной емкости для различных температур и давлений. Изостеры в координатах lgP-T⁻¹ линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента.

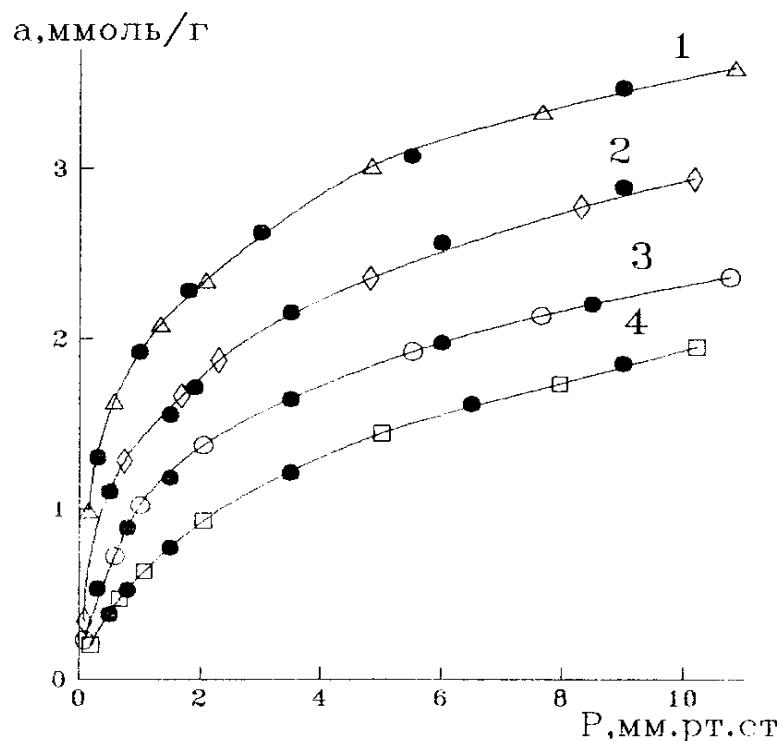


Рис. 3.2. Изотермы адсорбции диоксида углерода на цеолите NaX.

Черные точки - рассчитанные с помощью ТОЗМ

1-0°C; 2- 10°C; 3-25°C; 4-40°C

По наклону изостер рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции CO_2 на NaX рис.3.3. Из данных теплот и зависимости максимальной дифференциальной работы адсорбции от количества адсорбированной воды рассчитали мольную дифференциальную энтропию адсорбции рис.3.4 Теплоты снижаются от 46 до 36 кДж/моль. Протяженность данного участка составляет 3 ммоль/г или ~5 молекул CO_2 на большую полость. Количество адсорбированного CO_2 соответствует числу катионов в открытой позиции S_{III} , следовательно, первые 5 молекул CO_2 образуют высокоэнергетические комплексы $\text{CO}_2\text{-Na}_{\text{III}}$. Экстраполяция Q_a к нулевому заполнению дает энергию адсорбции CO_2 с катионом Na (50 кДж/моль). Данная величина находится в хорошем соответствии с литературными данными [27,28].

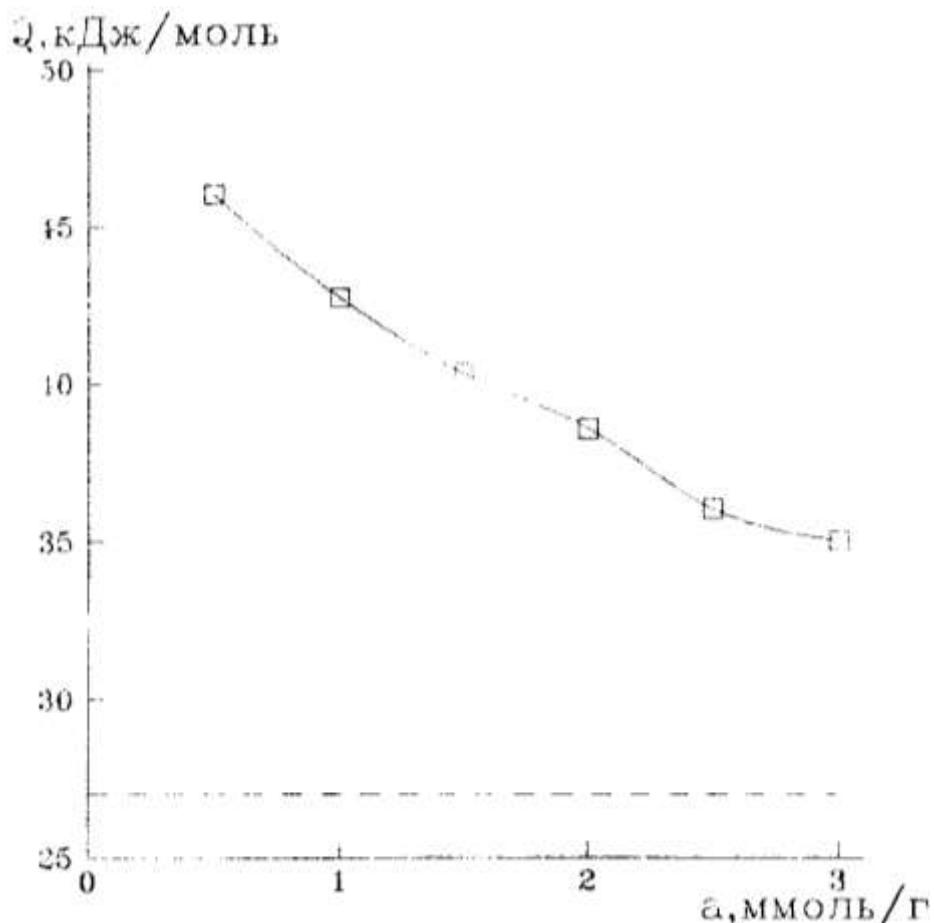


Рис. 3.3. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции диоксида углерода на цеолите NaX .

Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации

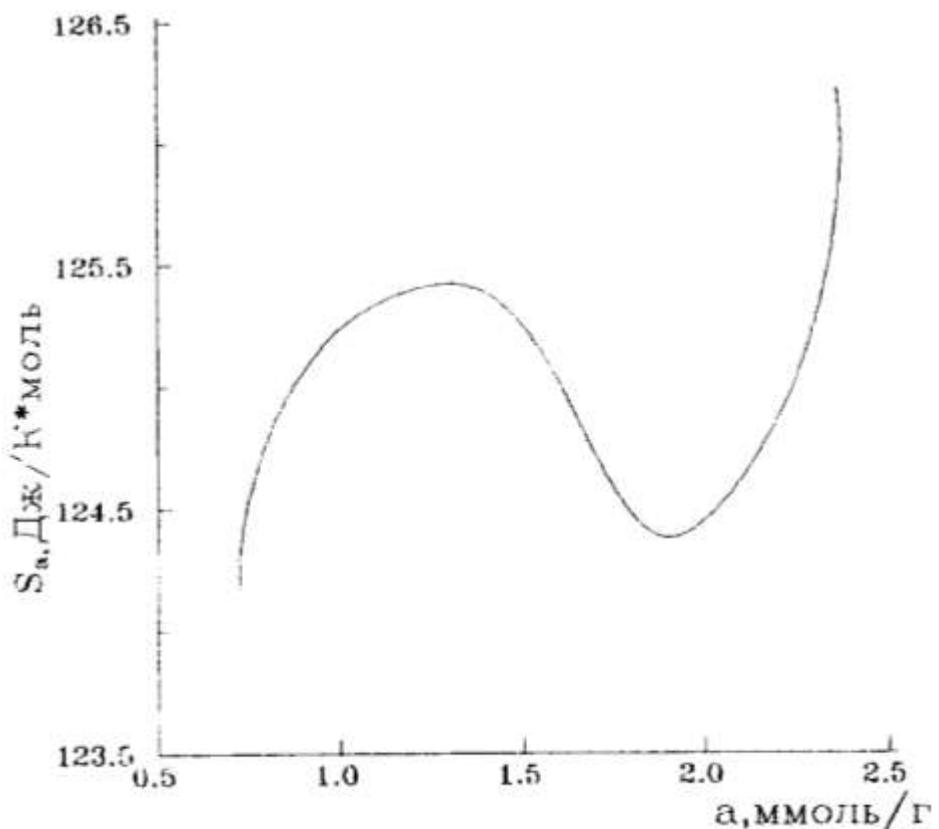


Рис. 3.4. Дифференциальные энтропия адсорбции диоксида углерода на цеолите NaX

3.3.2. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции сероводорода на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2

Основным вредным компонентом природного и ряда промышленных газов является сероводород, вызывающий интенсивную коррозию газопроводов и аппаратуры. Для сероочистки газов широко применяются цеолиты [29]. Содержание сероводорода в транспортируемом газе не должно превышать 20 мг/ м³

На рис. 3.5 представлена адсорбционная способность цеолитов по сероводороду при различных температурах (0, 25, 60 и 100°C). Адсорбционная способность NaX по H₂S выше, чем CaNaA-1 и CaNaA-2.

Изотермы адсорбции H₂S на цеолитах удовлетворительно и

полностью описываются одно-, двух- и трехчленными уравнениями ТОЗМ.

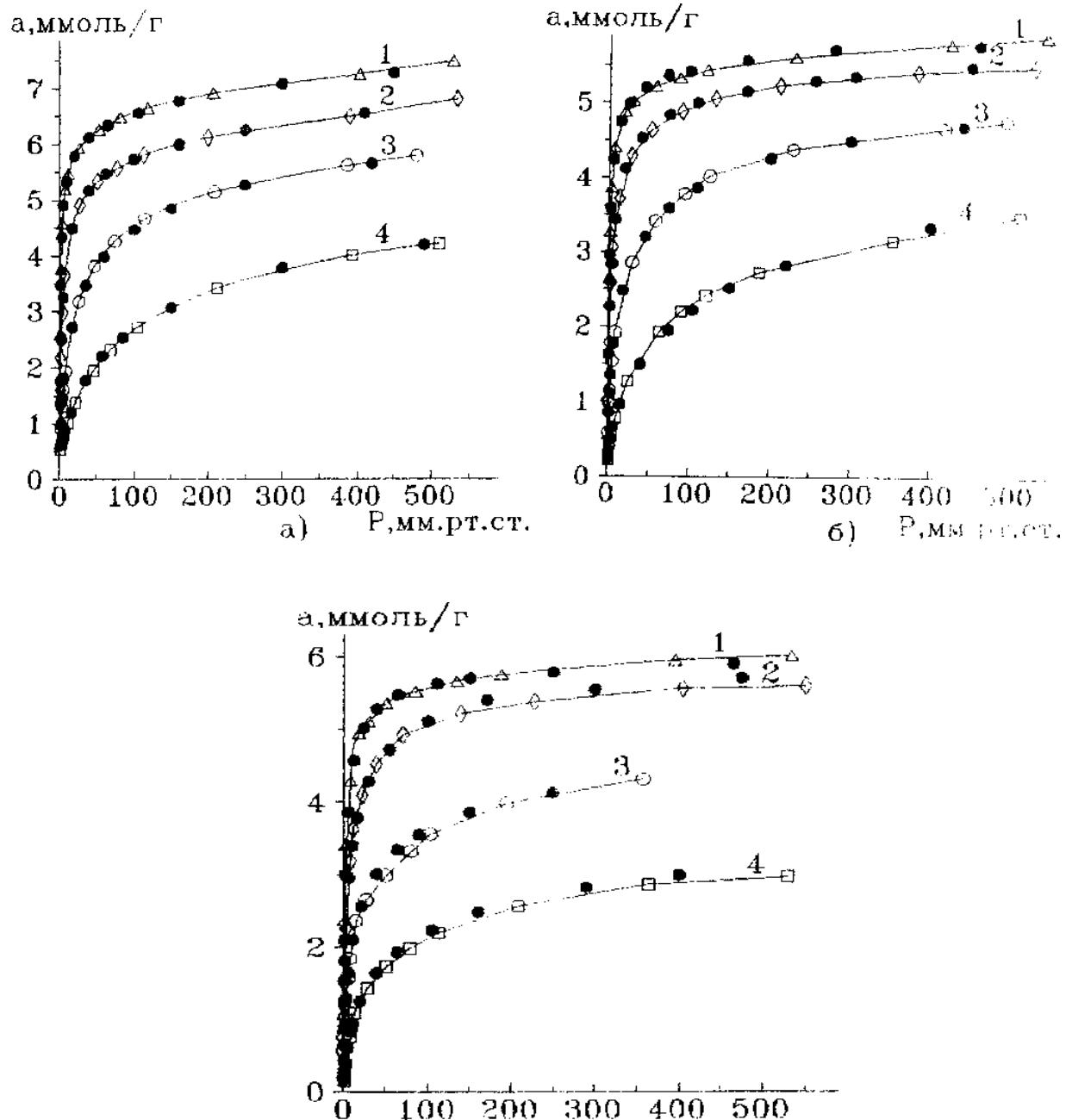


Рис. 3.5. Изотермы адсорбции сероводорода на цеолитах:

а - NaX, б - CaNaA-1, в - CaNaA-2

Черные точки - рассчитанные с помощью ТОЗМ

1-0°C

2-25°C

3-60°C

4 - 100°C

Соответствующие уравнения для изотерм, измеренных при разных температурах, приведены ниже:

H₂S - NaX:

$$0^{\circ}\text{C} \quad a = 6,524\exp[-(A/22,8)^4] + 1,259\exp[-(A/8,29)^3]$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad a = 6,309\exp[-(A/21,97)^4] + 1,047\exp[-(A/9,04)^4]$$

$$60^{\circ}\text{C} \quad a = 6,72\exp[-(A/21,65)^3]$$

$$100^{\circ}\text{C} \quad a = 1,259\exp[-(A/36,47)^3] + 2,213\exp[-(A/23,25)^7] + 1,259\exp[-(A/17,38)^8]$$

H₂S - CaNaA-1:

$$0^{\circ}\text{C} \quad a = 5,54\exp[-(A/22,82)^4] + 0,288\exp[-(A/10,07)^6]$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad a = 5,37\exp[-(A/22,82)^4] + 0,34\exp[-(A/10,23)^4]$$

$$60^{\circ}\text{C} \quad a = 5,46\exp[-(A/22,49)^3]$$

$$100^{\circ}\text{C} \quad a = 7,112\exp[-(A/18,34)^2]$$

H₂S - CaNaA-2:

$$0^{\circ}\text{C} \quad a = 5,902\exp[-(A/20,63)^4]$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad a = 6,202\exp[-(A/21,41)^3]$$

$$60^{\circ}\text{C} \quad a = 5,035\exp[-(A/23,18)^3]$$

$$100^{\circ}\text{C} \quad a = 4,0\exp[-(A/23,79)^3]$$

На основе изотерм адсорбции, изученных при разных температурах, (0,25,60 и 100°C) рассчитали изостеры - линии постоянной степени обработки адсорбционной емкости для различных температур и давлений. Изостеры в координатах lgP- T-1 линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента.

По наклону изостер рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции рис. 3.6. Из данных теплот и зависимости максимальной дифференциальной работы адсорбции от количества адсорбированного сероводорода рассчитали мольную дифференциальную энтропию адсорбции рис. 3.7. Кривая дифференциальной теплоты адсорбции H₂S на NaX имеет ступенчатый вид. Первая ступень на уровне 44 кДж/моль

простирается до $a = 3$ ммоль/г, что соответствует ~ 5 молекул H_2S на 1/8 э.я. или на одну большую полость. Протяженность данной ступеньки хорошо коррелирует, с числом катионов Na в позиции S_{III} [30], которые находятся в слабой координации с кислородам решетки, поэтому образуют 5 высокоэнергетических комплексов H_2S-Na_{III} . Следующим предпочтительным центром адсорбции являются катионы Na в позиции S_{II} (шестичленных кислородные кольца), число которых 4. Адсорбция на этих катионах должна происходить с меньшей энергией, чем на Na в позиции S_{II} из-за плотной координации с атомами решетки.

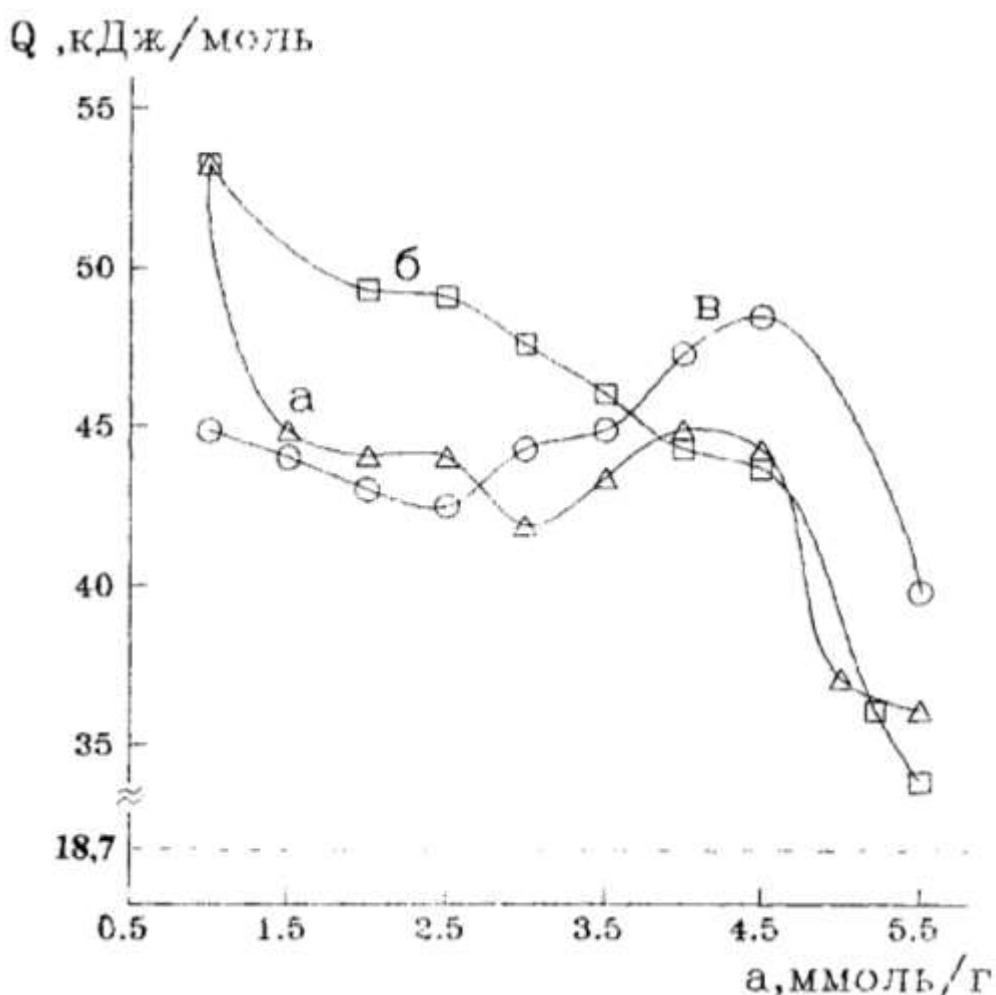


Рис. 3.6. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции сероводорода на цеолитах:
а-NaX, б-CaNaA-I, в-CaNaA-2

Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации.

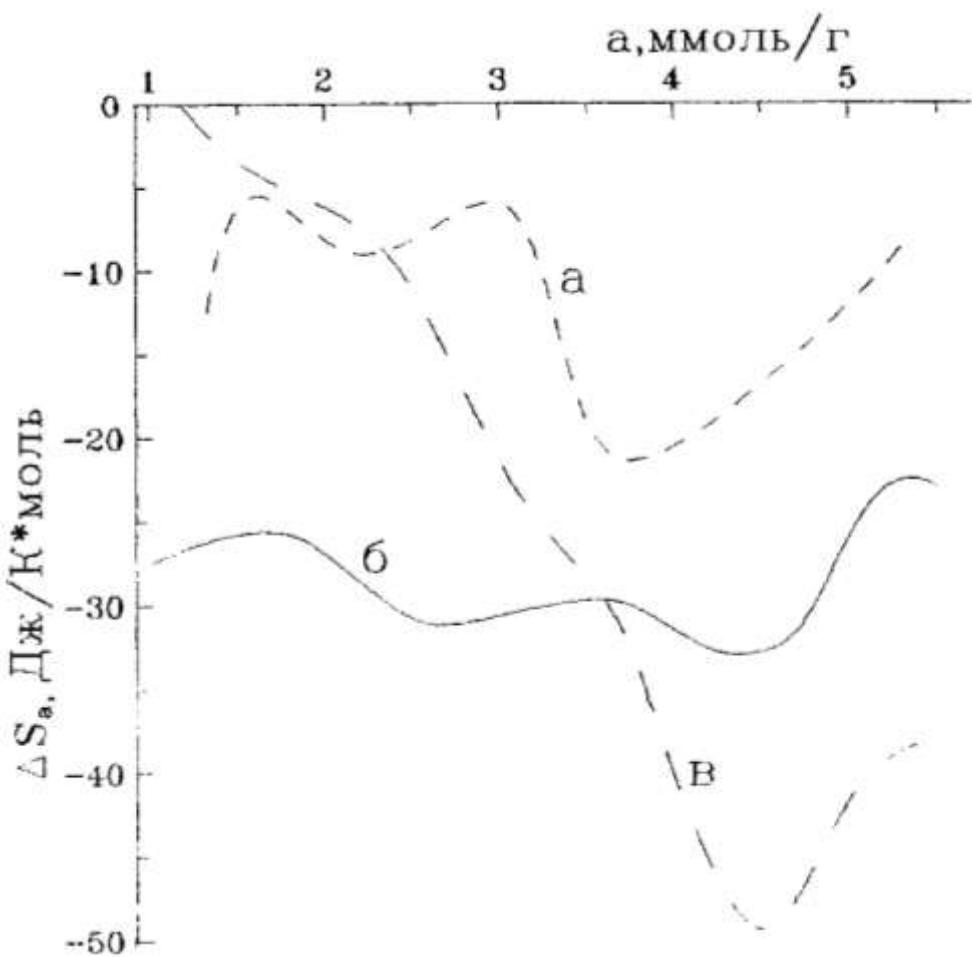


Рис. 3.7. Дифференциальные онтропия адсорбции сероводорода на цеолитах:

а-NaX, б-CaNaA-1, в-CaNaA-2

Однако большая, чем у NaY плотность катионов на единицу поверхности приводит к росту теплоты за счет энергии взаимодействия адсорбат - адсорбат. Кривая проходит через максимум (45 кДж/моль) и затем резко падает до теплоты ~36 кДж/моль при $a = 5,5$ ммоль/г, что соответствует $9\text{H}_2\text{S}$ / большую полость.

Дифференциальные теплоты адсорбции H_2S на цеолите CaNaA-1 до излома при адсорбции 2,5 ммоль/г снижаются от 53 кДж/моль до 49 кДж/моль, образуя небольшое плато. 2,5 ммоль/г соответствует 4 молекулам

H_2S на большую полость и точно соответствует числу катионов Са в позиции S_1 . Дальнейшая адсорбция до 3,8 ммоль/г происходит с энергией

большой, чем энергия адсорбции на катионах Na в позиции S_{II} цеолита NaX, которые являются идентичными Na в позиции S_I в цеолите CaNaA-1. Отсюда можно предположить, что еще 2H₂S адсорбируются на 2 катионах Ca, формируя комплекс 2H₂S - Ca. И уже начиная с a= 3,8 ммоль/г теплота адсорбции H₂S идет на уровне адсорбции на катионе Na, 49 кДж/моль. Также как и в случае адсорбции на NaX, адсорбция завершается резким падением теплоты.

Дифференциальные теплоты адсорбции H₂S на CaNaA-2 характеризуются линейным падением от 45 до 42,5 кДж/моль до 2,5 ммоль/г (4H₂S / на большую полость). Этот участок кривой соответствует адсорбции H₂S на Ca в позиции S_I и на Na в позиции S_{II}. Подтверждением данного механизма является то, что теплоты адсорбции H₂S на слабо локализованных катионах Na в позиции S_{III} цеолита NaX и Na в позиции S_{II} в цеолите NaA близки.

Дальнейшая адсорбция приводит к росту Q_a до 48,5 кДж/моль и резкому падению. Рост теплоты до a~5 ммоль/г обусловлен дополнительным взаимодействием адсорбат-адсорбат между адсорбированным на катионах Na в позициях S_I и S_{II} сероводородом.

Энтропийная диаграмма находится в хорошем соответствии с Q_a рис.12. Для CaNaA-1 кривая волнообразна и находится на уровне 28 Дж/моль•К, указывая на локализованную адсорбцию H₂S на катионах Ca. Энтропия адсорбции H₂S на CaNaA-2 непрерывно снижается от до 49 Дж/моль•К проходя через минимум при 4,6 ммоль/г, вызванный потерей подвижности адсорбированных молекул при ассоциации. Энтропия адсорбции H₂S на NaX проходит через 2 минимума, первый (-9 Дж/моль•К) обусловлен адсорбией H₂S на слаболокализованных катионах Na в позиции S_{III} (до 3 ммоль/г), а второй (-21 Дж/моль•К) менее глубокий, чем в случае CaNaA-2, также вызван ассоциацией адсорбированных молекул между собой.

Из изученных цеолитов наилучшими адсорбционными и эксплуатационными свойствами по отношению к H_2S обладает цеолит CaNaA-1 с наибольшим содержанием катионов Ca. Цеолиты CaNaA-2 с высоким содержанием Na отличаются низкой кинетикой поглощения H_2S . Адсорбционная способность NaX по H_2S в первой половине адсорбционного процесса соизмерима с CaNaA-2, а во второй уступает.

При сероочистке природных и попутных нефтяных газов необходимо учитывать влияние высших углеводородов, подавляющих адсорбцию сероводорода. В обычных температурных условиях сероводород и н-бутан адсорбируются на цеолитах в соизмеримых количествах. С этой целью также целесобразную применение цеолита CaNaA-1 с высоким содержанием Ca, способного прочнее связывать полярную молекулу H_2S , чем цеолиты с большим содержанием Na (CaNaA-2 и NaX).

3.3.3. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции серооксидуглерода на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2

При очистке газов, содержащих сероводород и двуокись углерода, осложнение вызывает реакция между этими компонентами с образованием плохо сорбирующейся сероокиси углерода, что отрицательно отражается на содержании общей серы в газе.

На рис.3.8. представлены изотермы адсорбции серооксиуглерода на различных типах цеолитов NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2 при температурах 0,25,60 и 100°C. Все образцы предварительно обрабатывались при 350°C. Из изотерм видно, что наибольшей адсорбционной емкостью по COS обладает цеолит NaX, однако кальций содержащие цеолиты прочнее адсорбируют COS при малых заполнениях.

Изотермы адсорбции COS на цеолитах удовлетворительно и полностью описываются одно- и двухчленными уравнениями ТОЗМ. Соответствующие уравнения для различных температур приведены ниже:

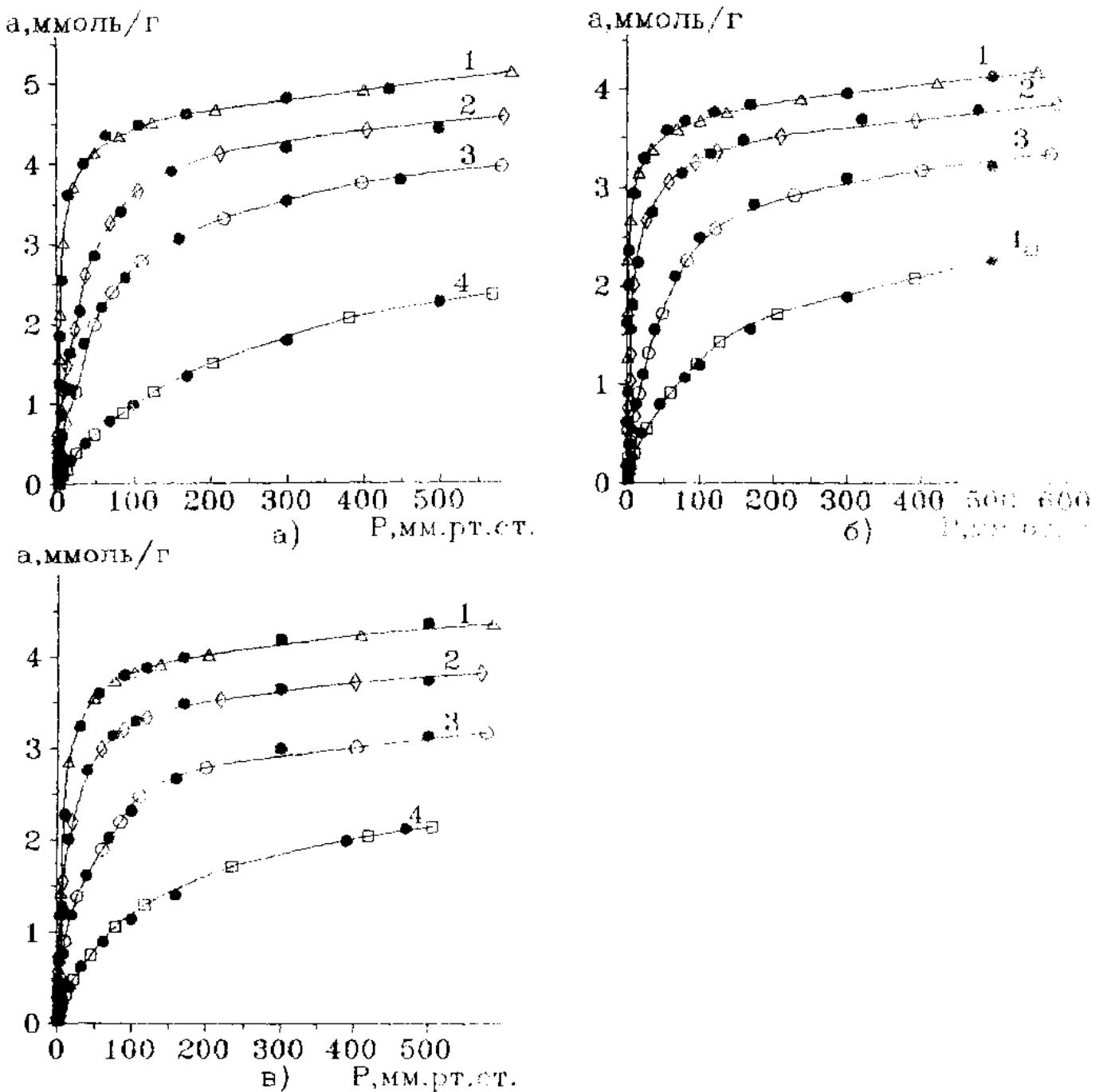


Рис. 3.8. Изотермы адсорбции серооксидуглерода на цеолитах:

a-NaX; б-CaNaA-I; в-CaNaA-2

Черные точки - рассчитанные с помощью ТОЗМ

1- 0°C

2-25°C

3- 60°C

4- 100°C

COS - NaX:

$$0^\circ\text{C } a = 4,55\exp[-(A/17,45)6] + 0,479\exp[-(A/7,66)6]$$

$$25^\circ\text{C } a = 4,92\exp[-(A/15,0)3]$$

$$60^\circ\text{C } a = 4,5\exp[-(A/16,56)3]$$

$$100^\circ\text{C } a = 4,72\exp[-(A/12,66)2]$$

COS - CaNaA-1:

$$0^\circ\text{C } a = 4,064\exp[-(A/21,22)3] + 0,351\exp[-(A/5,85)6]$$

$$25^\circ\text{C } a = 4,027\exp[-(A/18,85)3]$$

$$60^\circ\text{C } a = 1,82\exp[-(A/19,95)4] + 1,5\exp[-(A/15,24)]$$

$$100^\circ\text{C } a = 3,966\exp[-(A/14,48)2]$$

COS - CaNaA-2:

$$0^\circ\text{C } a = 4,074\exp[-(A/16,23)5] + 0,479\exp[-(A/6,8)5]$$

$$25^\circ\text{C } a = 3,837\exp[-(A/17,62)4]$$

$$60^\circ\text{C } a = 2,333\exp[-(A/19,95)4] + 0,944\exp[-(A/13,73)7]$$

$$100^\circ\text{C } a = 3,868\exp[-(A/14,33)2]$$

На основе изотерм адсорбции COS на цеолитах, изученных при разных температурах ($0,25,60$ и 100°C) рассчитали изостеры - линии постоянной степени обработки адсорбционной емкости для разных температур и давлений. Изостеры адсорбции в координатах IgP - T-1 линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента. По наклонам изостер рассчитывали дифференциальные изостерические тепло адсорбции рис. 3.9. Из данных теплот и зависимости максимальной дифференциальной работы адсорбции от количества адсорбированной воды рассчитали мольную дифференциальную энтропию адсорбции рис. 3.10.

Кривые дифференциальных теплот адсорбции имеют волнобразный вид. Для CaNaA-1 и CaNaA-2 теплоты в начальной области выше, чем для NaX. Несколько неожиданно ход кривой для CaNaA-2. В случае адсорбции H₂S теплоты в начальной области

располагаются следующим образом $\text{CaNaA-1} > \text{NaX} > \text{CaNaA-2}$.

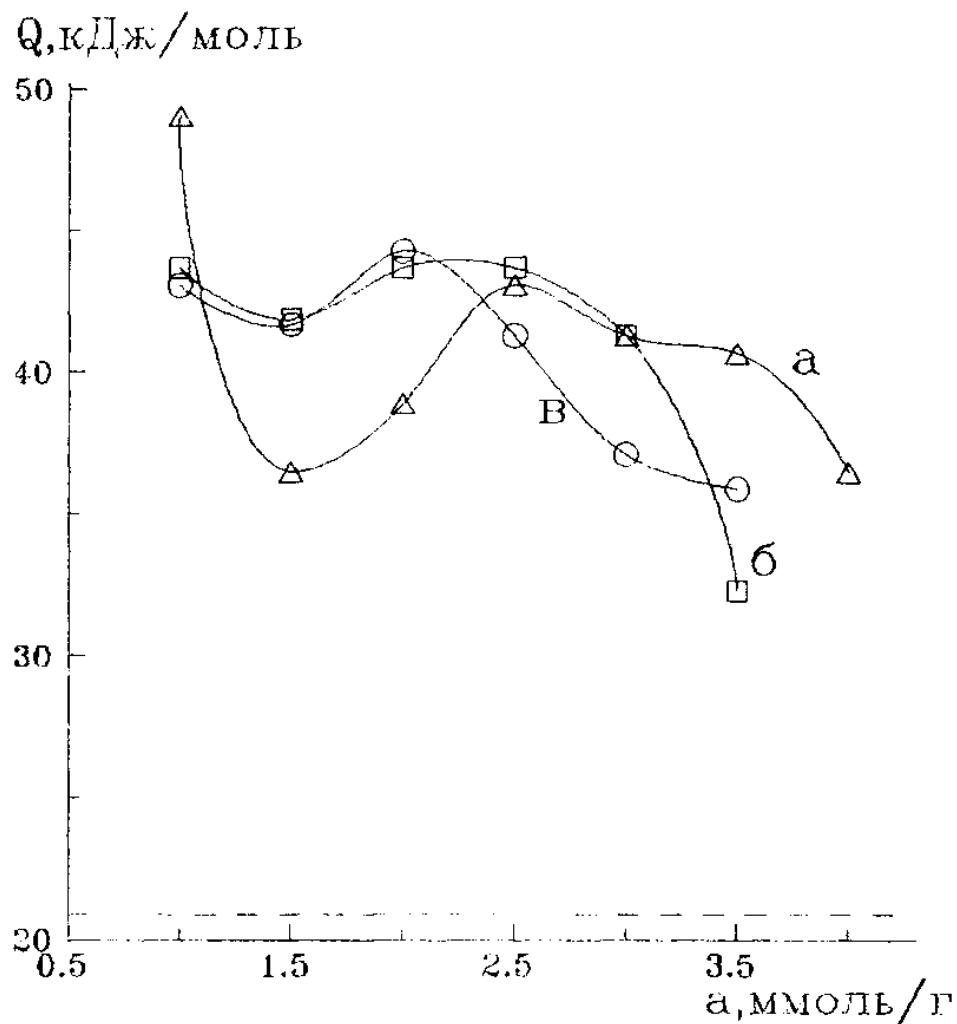


Рис. 3.9. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции

серооксид углерода на цеолитах:

а-NaX; б-CaNaA-1; в-CaNaA-2

Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации.

Однако, в случае $\text{COS}-\text{CaNaA-1} \sim \text{CaNaA-2} > \text{NaX}$. Этому факту можно найти объяснение, если предположить, что в случае цеолитов А одна молекула COS одновременно взаимодействует с двумя катионами, находящимися в позиции Si в центре шестичленных кислородных колец. Расстояние между катионами, принадлежащими шестичленным кольцам соседних кубооктаэдров (за вычетом радиусов

самых катионов), согласно [31], не превышает 0,54 нм, что очень близко размеру молекулы O=C=S вдоль ее оси.

Теплота адсорбции COS на цеолите NaX в начальной области заполнений значительно ниже теплоты адсорбции на цеолитах типа А. В соответствии с теплотами находятся и энтропии адсорбции. Энтропия адсорбции COS на цеолитах находится заметно ниже энтропии жидкого COS, что указывает на снижение подвижности COS в полостях цеолита. При малых заполнениях энтропии адсорбции COS для CaNaA-1 и CaNaA-2 близки и ниже энтропии COS в полостях цеолита NaX.

3.3.4. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции метилмеркаптана на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2

Помимо сероводорода в природном газе, газоконденсате и нефтепродуктах могут присутствовать сероорганические соединения, например метилмеркаптан. Для очистки сероорганических соединений целесобразно применить цеолиты.

Мы поставили целью изучить сорбционные свойства цеолитов по отношению к метилмеркаптану.

На рис. 3.11. представлены изотермы адсорбции метилмеркаптана на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2. Естественно, что цеолит NaX, обладая большей адсорбционной емкостью, адсорбирует большое количество метилмеркаптана. Все изотермы (за исключением CaNaA-1) круто поднимаются в начальной области заполнений, указывая на прочную адсорбцию адсорбата в полостях цеолита.

Изотермы адсорбции метилмеркаптана на цеолитах удовлетворительно описываются одно-, двух- и трехчленными уравнениями ТОЗМ. Соответствующие уравнения приведены ниже:



$$0^\circ\text{C } a = 4,699\exp[-(A/40,09)2] + 0,676\exp[-(A/3,62)2]$$

$$25^{\circ}\text{C } a = 4,605\exp[-(A/35,91)2] + 0,457\exp[-(A/5,27)2]$$

$$60^{\circ}\text{C } a = 4,338\exp[-(A/33,3)2] + 0,2\exp[-(A/6,66)4]$$

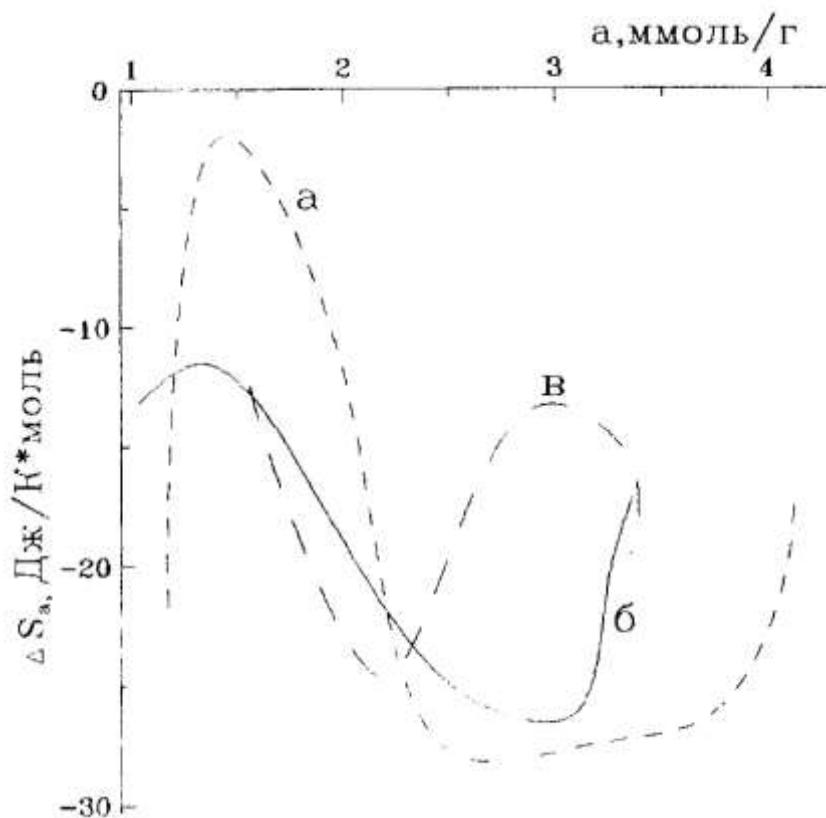


Рис. 3.10. Дифференциальные энтропия адсорбции серооксид углерода на цеолитах:
а-NaX; б-CaNaA-1; в-CaNaA-2

$$100^{\circ}\text{C } a = 3,65\exp[-(A/25,0)3]$$

CH₃SH- CaNaA-1:

$$0^{\circ}\text{C } a = 3,868\exp[-(A/17,24)2] + 0,72\exp[-(A/6,9)2]$$

$$25^{\circ}\text{C } a = 4,426\exp[-(A/16,18)2]$$

$$60^{\circ}\text{C } a = 2,827\exp[-(A/22,26)3] + 0,804\exp[-(A/15,77)6] + 0,316\exp[-(A/9,94)6]$$

$$100^{\circ}\text{C } a = 3,3\exp[-(A/24,21)3]$$

CH₃SH - CaNaA-2:

$$0^{\circ}\text{C } a = 3,976\exp[-(A/26,60)2] + 0,513\exp[-(A/3,59)2]$$

$$25^{\circ}\text{C } a = 4,046\exp[-(A/30,64)2] + 0,631\exp[-(A/2,83)2]$$

$$60^{\circ}\text{C } a = 3,763\exp[-(A/31,23)2]$$

$$100^{\circ}\text{C} \quad a = 2,959 \exp[-(A/28,02)3]$$

На основе изотерм адсорбции изученных при разных температурах, (0,25,60 и 100°C) рассчитали изостеры - линии постоянной степени обработки адсорбционной емкости для разных температур и давлений.

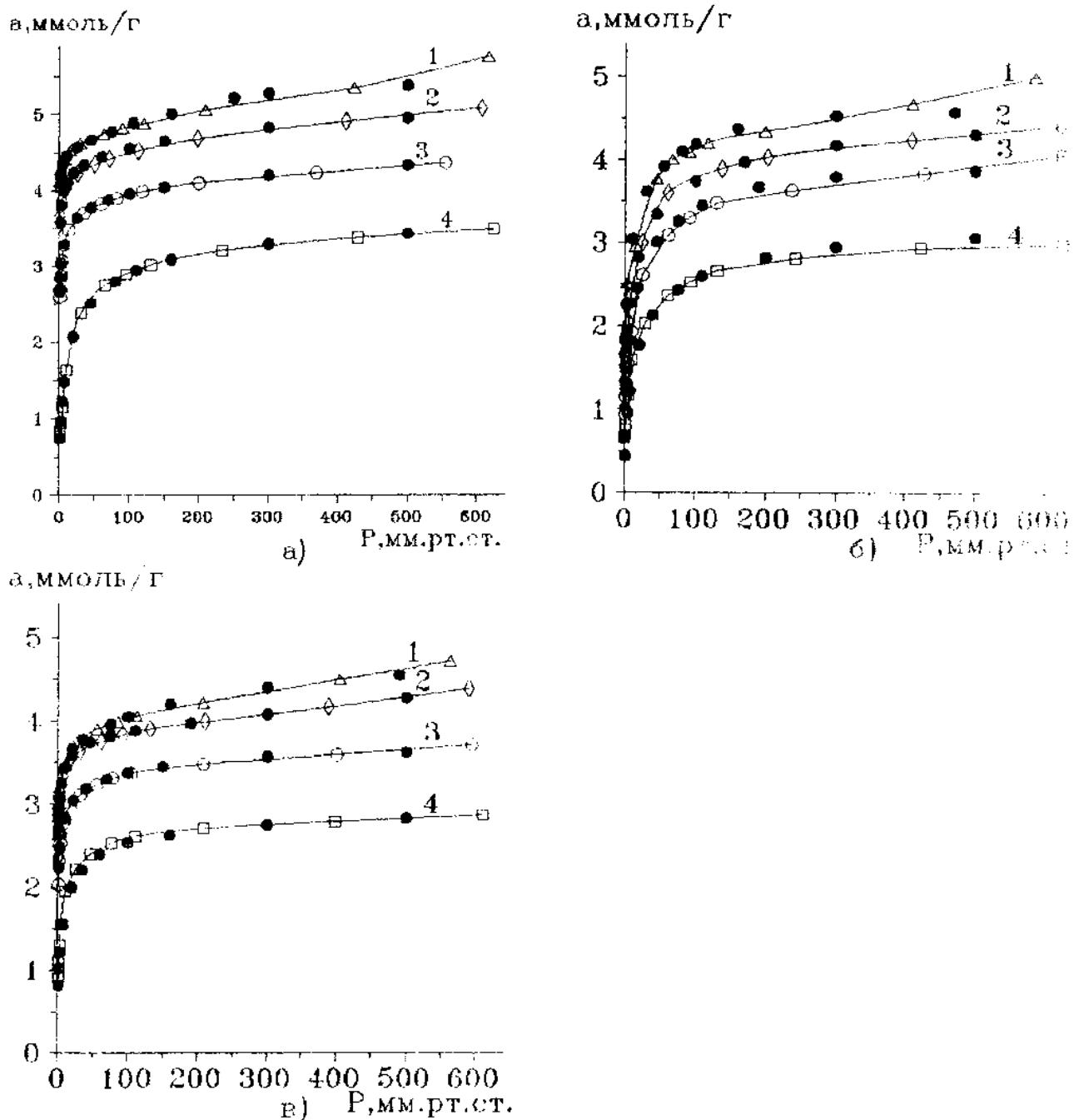


Рис. 3.11. Изотермы адсорбции метилмеркаптанана цеолитах:

a-NaX; б-CaNaA-1; в-CaNaA-2

Черные точки - рассчитанные с помощью ТОЗМ

1- 0°C; 2-25°C; 3- 60°C; 4-100°C

Изостеры адсорбции в координатах IgP - T-1 линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента.

По наклонам изостер рассчитывали дифференциальные изостерические теплоты адсорбции рис. 3.12. Из данных теплот и зависимости максимальной дифференциальной работы адсорбции от количества адсорбированной CH_3SH рассчитали мольную дифференциальную энтропию адсорбции рис. 3.13.

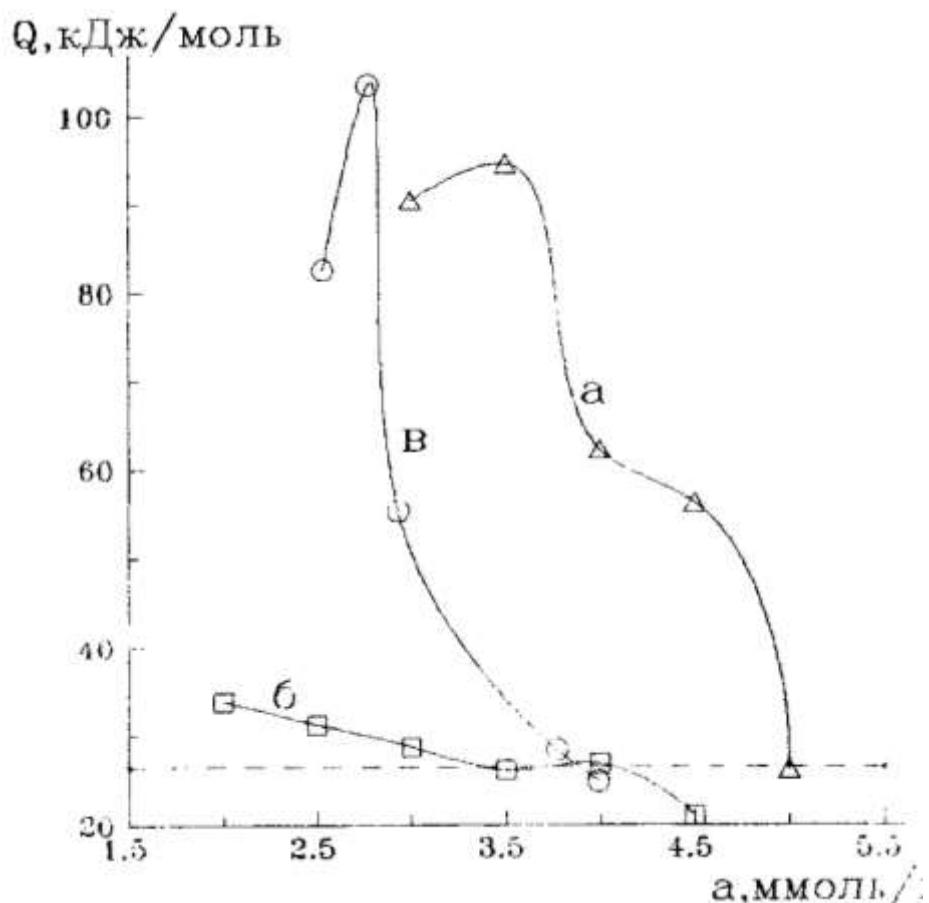


Рис. 3.12. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции метилмеркаптана на цеолитах:
а-NaX; б-CaNaA I; в-CaNaA-2

Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации.

Кривые Q_a для CaNaA-2 и NaX проходят через высокий максимум при 103 кДж/моль и 93 кДж/моль соответственно. В случае NaX при заполнении 4 ммоль/г кривая остановится выпуклой и при $a = 5$ ммоль/г падает до теплоты конденсации. В случае CaNaA-2 с ростом заполнения становится

наоборот вогнутой и при ~ 4 ммоль/г падает до теплоты конденсации метилмеркаптана. Совершенно неожиданным оказался характер кривой Q_a адсорбции метилмеркаптана на цеолите CaNaA-1. Теплоты, начиная с 2 до 3,5 ммоль/г линейно падают с 33 кДж/моль до 26 кДж/моль, затем постоянны до 4 ммоль/г и падают до 20 кДж/моль при 4,5 ммоль/г.

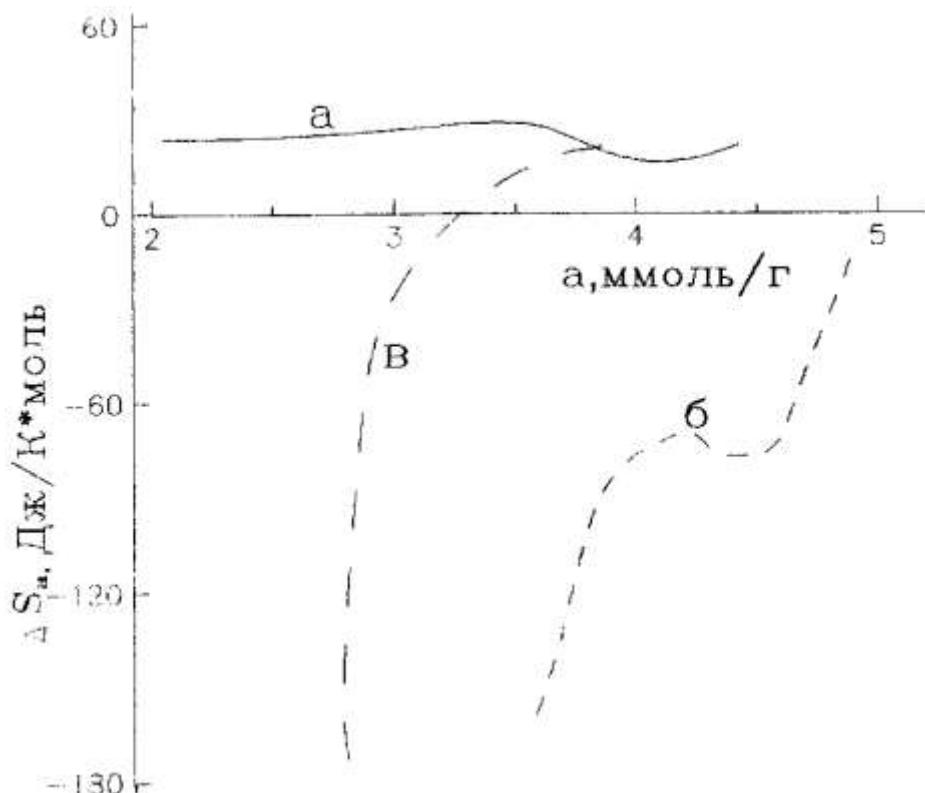


Рис. 3.13. Дифференциальные энтропии адсорбции метилмеркаптана на цеолитах:
а-NaX; б-CaNaA-1; в-CaNaA-2

На наш взгляд причиной аномального поведения метилмеркаптана на поверхности цеолита CaNaA-1 является каталитическое разложение адсорбата на цеолите CaNaA-1. В результате образуется сера и метан. Наблюдаемая Q_a обязана адсорбции метана на катионах Са и На.

В полном соответствии с тепловыми данными находится и энтропия, которая для цеолитов CaNaA-2 и NaX начинается с -170 Дж/К•моль, указывая на локализованную адсорбцию метилмеркаптана в полостях цеолита. С ростом заполнения энтропия приближается к энтропии жидкого

метилмеркаптана. Энтропия адсорбции метилмеркаптана на цеолите CaNaA-1 располагается выше энтропии жидкого метана, что находится в соответствие низкой энергией адсорбции.

Таким образом, для очистки природного газа от метилмеркаптана мы рекомендуем использовать цеолит NaX, избирательно адсорбирующий метилмеркаптан в количестве 67 молекул на элементарную ячейку. CaNaA-2 также поглощает метилмеркаптан, но в количестве 52 молекулы на элементарную ячейку. Цеолит CaNaA-1, содержащий большое количество ионов Са, непригоден для очистки метилмеркаптана. Хотя несмотря на то, что с одной стороны он катализирует процесс образования метана, являющимся основным компонентом природного газа, но с другой стороны катализирует также реакцию образования элементарной серы, дезактивирующей адсорбент.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

В настоящее время с ростом и бурным развитием промышленности большое внимание уделяется ее экологической обоснованности, а именно проблеме очистке и утилизации отходов. Наша Республика является крупнейшим в мире производителем природного газа (60 млрд. м³ в год). Для очистки газа от серосодержащих соединений, CO₂ и влаги широко используются синтетические цеолиты.

1. Проведены адсорбционные и адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции паров диоксида углерода, сероводорода, серооксиуглерода и метилмеркаптана на цеолитах NaX, CaNaA-1, CaNaA-2. Рассчитаны дифференциальные величины свободной энергии и энтропии адсорбции. Изотермы адсорбции описаны уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

2. β-полости недоступны для квадрупольной молекулы CO₂ и поэтому она адсорбируется исключительно в суперполостях, образуя димерные ион-молекулярные комплексы с катионами Na⁺ в позиции S_{II}.

3. Преимущественными центрами адсорбции CO₂ в цеолите NaX являются катионы в открытой позиции S_{III} следовательно, первые 5 молекул CO₂ образуют высокоэнергетические комплексы CO₂-Na_{III}. Экстраполяция Q_a к нулевому заполнению дает энергию адсорбции CO₂ с катионом Na (50 кДж/моль).

4. Исходя из теплот адсорбции H₂S на цеолитах NaX, CaNaA-1 и CaNaA-2 наилучшими адсорбционными и эксплуатационными свойствами обладает цеолит **CaNaA-1** с наибольшим содержанием катионов Ca, способного прочнее связывать полярную молекулу H₂S, чем цеолиты с большим содержанием Na(CaNaA-2 и NaX).

5. При адсорбции COS на цеолитах типа CaNaA-1 и CaNaA-2 одна молекула COS одновременно взаимодействует с двумя катионами Na, находящимися в позиции S_I в центре шестичленных колец. Теплота

адсорбции COS на цеолите NaX в начальной области заполнений значительно ниже теплоты адсорбции на цеолитах типа А.

6. Для очистки природного газа от метилмеркаптана мы рекомендуем использовать **цеолит NaX**, избирательно адсорбирующий метилмеркаптан в количестве 67 молекул на э.я. CaNaA-2 также поглощает метилмеркаптан, но в меньшем количестве - 52 молекулы на э.я. Цеолит CaNaA-1, содержащий большое количество ионов Ca, непригоден для очистки природного газа от метилмеркаптана. Не смотря на то, что с одной стороны он катализирует процесс образования метана, являющимся основным компонентом природного газа, но с другой стороны также катализирует реакцию образования элементарной серы, дезактивирующей адсорбент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Выступление Ислама Каримова на заседании Правительства республики 16 января «Об итогах социально-экономического развития Республики Узбекистан за 1 квартал 2015 года».Народное слово, 2015.
2. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
3. Елдышев Ю.Н. Климатическая озабоченность / Ю.Н. Елдышев//Экология и жизнь. - 2007. - № 8(69). -С. 40-46.
4. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. - М.: Химия, 2002.
5. Бажин Н. М. Метан в атмосфере. - М.: Химия, 2000. - 416 с.
6. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды: Учебник для вузов. - М.: Химия, 2 изд., 2007. - 296 с.
7. Сахаев В.Г. Справочник по охране окружающей среды. - Киев: Будівельник, 1986. - 152 с.
8. ГОСТ 9572-93.
9. ГОСТ 14710-78.
- 10.Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. Учебник для студентов вузов. - М.: Высш. шк., 2001. - 296 с.
- 11.Гришина Л.А., Макаров М.И., Костенко А.В. и др. Влияние атмосферного загрязнения на свойства почв. - М.: Москва, 1990. - 204 с.
- 12.Орлов Д.С. Экология и охрана биосфера при химическом загрязнении. -М.: Высш. шк., 2002. - 334 с.
- 13.Черников В.А. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов // Департамент кадровой политики и образования Министерства Сельского хозяйства и продовольствия Российской Федерации. - Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2001. - 138 с.

- 14.Безель В.С., Большаков В.Н., Воробейчик Е.Л. Популяционная экотоксикология. - М.: Наука, 1994. 80 с.
- 15.Чернышенко О.В. Поглотительная способность и газоустойчивость древесных растений в условиях города. Текст./ О.В. Чернышенко. Док. диссер-ция, спец-ть «экология». - М.: МГУЛ, 2002. - 120 с.
- 16.Старкова Т.Е. Влияние факельных отбросов на фитоценозы / Т.Е. Старков М.Т. Васбиеva // Пермский аграрный вестник. – 2006. – С. 73-74.
- 17.Мэннинг У.Дж. Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений / У.Дж. Мэннинг У.А. Федер. – Л.: Гидрометеоиздат 1985. – 143 с.
- 18.Мартюшева М.С. Влияние выбросов факельных установок газокомпрессорных станций на естественные фитоценозы / М.С. Мартюшева // Пермский аграрный вестник. – 2008. – С.94-96.
- 19.Гудериан Р. Загрязнение воздушной среды / Р. Гудериан. – М.: Мир 1979. – 200 с.
- 20.Правила устройства и безопасной эксплуатации факельных систем ПБ 09-12-92.
- 21.21. Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1961. 1 и 2-ой том. 396 с.
- 22.Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1966. 1 и 2-ой том. 416 с.
- 23.Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1961. – 980 с.
24. Химия нефти. Практическое руководство. – Ленинград, 1990. – 260 с.
25. Рахматкариев Г.У, Чориев В.К. Изотермы и изостерич. дифференциальные теплоты адсорбции примесных соединений природного газа синтетическими цеолитами типа А и X // Респ. научно-практическая конф. “Химические образования, наука и

- технология в Узбекистане”, 28-29 ноября 2002, Ташкент: Узбекистан.
- С.131-132.
26. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии: Учебн. пособие. -М.: Высш. шк., 1986. - 360 с.
- 27.Исирикян А.А., Мирзаи Дж.И. Дифференциалные теплоты и ИК - спектры адсорбции диоксида углерода на цеолитах NaA и NaX // IX междунар. конф. по теор. вопросам адсорбции и хроматографии 24-28 апреля, 2001, Москва. - С. 392-396.
- 28.Дубинин М.М. Попытки описания микропористых структур на основе теории равновесной адсорбции в микропорах // Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов / Под ред. Дубинина М.М. - Ташкент, “ФАН”, 1979. -С. 28-37.
- 29.Кельцев Н.В. Новые процессы сероочистки углеводородных газов с применением искусственных цеолитов // Газовая промышленность. - № 9. - С 52-55.
- 30.30. Mortier W.J., Bosman H.J., Lecftion of Univalent Cations in Syntetic Zeolited of the Y and X Type with varying Silicon to Aluminium Ratio // J. Phys. Chem. 1971.
- 31.Yanagida R.Y., Amaro A.A., Seff K.A. Redetermination of the Crystal Strycture of Dehydrated Zeolite 4A // J.Phys.Chem., 1973.
- 32.Тошев Ш.О., Абдурахимов С.А., Максудов Р.К «Анализ химического состава и изучения коллоидно-химических свойств местных палыгорских глин» Современные материалы, техника и технология. Материалы 3-й международной научно-практической конференции. Юго-Западный государственный университет Харьковский национальний автомобильно-дорожный университет 2013 г. С 222-225
33. Тошев Ш.О., Максудов Р.К. «Воздействия выбросов газохимической промышленности на атмосферу земли» Актуални проблемы

химической технологии. Бухарский инженерно-технологический институт -2014 г. С 107-108

34. www.uznature.uz
35. www.gazprom.ru
36. www.oil.sfu-kros.ru
37. www.narfu.ru
37. www.lex.uz
38. www.minzdrov.uz