

УДК 62-742

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/99/32>

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА СЕРЫ

©*Михайлин С. И.*, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, deussam@gmail.com

©*Чиркова Ю. Н.*, SPIN-код: 8991-2442, канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, artyomd12@mail.ru

©*Саздеева Г. С.*, SPIN-код: 2953-4605, канд. пед. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Нижнекамск, Россия, sagdeeva_g@mail.ru

TECHNOLOGY FOR PURIFYING EMISSIONS INTO THE ATMOSPHERE FROM A SULFUR PRODUCTION PLANT

©*Mikhailin S.*, Kazan National Research Technological University, Nizhnekamsk, Russia, deussam@gmail.com

©*Chirkova Yu.*, SPIN-code: 8991-2442, Ph.D., Kazan National Research Technological University, Nizhnekamsk, Russia, artyomd12@mail.ru

©*Sagdeeva G.*, SPIN-code: 2953-4605, Ph.D., Kazan National Research Technological University, Nizhnekamsk, Russia, sagdeeva_g@mail.ru

Аннотация. В работе приводятся действующие локальные экологические нормы по выбросам установки производства серы на предприятии ПАО «ТАНЕКО». Анализируются существующие способы обезвреживания и утилизации отходов и выбросов. Приводятся в качестве возможных способов иные варианты обезвреживания и утилизации отходов и выбросов согласно информационно-техническим справочникам по наилучшим доступным технологиям переработки нефти.

Abstract. At this article presents the current local environmental standards for emissions of the sulfur production plant at the TANECO PJSC enterprise. The existing methods of neutralization and disposal of waste and emissions are analyzed. Other options for neutralization and disposal of waste and emissions are given as possible methods according to information and technical reference books on the best available oil refining technologies.

Ключевые слова: справочник наилучших доступных технологий, выбросы в атмосферу, перспективные технологии.

Keywords: guide of the best available technologies, emissions into the atmosphere, promising technologies.

Нефтеперерабатывающая промышленность является источником относительно небольшого количества выбросов оксидов серы в атмосферу и составляет 7%. Однако продукты переработки нефти, в особенности котельное топливо, сжигаемые в котлах

коммунальных тепловых и электростанций, топлива для газотурбинных и двигателей внутреннего сгорания являются основными источниками загрязнения и составляют 88% от общего числа выбросов соединений серы. Только 30% серы удаляется из нефтепродуктов и перерабатывается в элементную серу или серную кислоту, 10% выбрасывается в атмосферу, остальные 60% попадают в состав нефтепродуктов, в том числе и в состав топлив. Так как основной стратегией снижения выбросов серы является ужесточение норм по содержанию соединений серы в топливах, как следствие повышается нагрузка на процессы гидроочистки и на процессы переработки кислых, серосодержащих газов.

С целью установления и пересмотра нормативов качества окружающей среды для химических и физических показателей качества окружающей среды, а также об утверждении нормативных документов в области охраны окружающей среды, устанавливающих технологические показатели наилучших доступных технологий переработки нефти, приказом министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 02.04.2019 №207 был утвержден нормативный документ, регламентирующий технологические показатели выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух и водные объекты.

Технологические показатели выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, соответствующие наилучшим доступным технологиям (*далее — НДТ*) [1].

<i>Наименование загрязняющего вещества</i>	<i>Единица измерения</i>	<i>Величина</i>
Серы диоксид	кг/т произведенного сырья	≤ 0,32
Углерода оксид	кг/т произведенного сырья	≤ 0,096
Азота диоксид	кг/т произведенного сырья	≤ 0,085
Углеводороды предельные C ₁ -C ₅ (исключая метан)	кг/т произведенного сырья	≤ 0,08
Углеводороды предельные C ₆ -C ₁₀	кг/т произведенного сырья	≤ 0,05
Метан	кг/т произведенного сырья	≤ 0,036
Серы диоксид	кг/т произведенного сырья	≤ 0,32

Источниками выбросов вредных (загрязняющих) веществ установки получения элементарной серы и установка очистки хвостового газа являются: аппаратный двор: неорганизованные утечки через фланцевые соединения на аппаратах, трубопроводах, запорно-регулирующей арматуры и предохранительных клапанах, торцевые уплотнения насосов; дымовая труба 3400X9601; узел расфасовки серы с. 3420 — венттруба; резервуары Т0001 А/В-дыхательный клапан.

Для снижения выбросов и снижения воздействия на окружающую среду предусмотрены следующие технические решения:

- для предотвращения сбросов технологических сред в окружающую среду при аварийных остановках установки (отключение электроэнергии) опорожнение аппаратов производится в закрытые дренажные емкости, имеющие обогрев;

- исключен сброс в атмосферу газовых сред, содержащих сероводород, за счет увеличения расчетного давления аппаратуры и исключения установки предохранительных клапанов на сероводородсодержащих средах;

- для предотвращения выбросов взрывоопасных углеводородных и токсичных кислых газов в атмосферу при аварийных остановках установки, сбросы производятся в общезаводские факельные системы, на которых сжигаются все сбросы от предохранительных клапанов (сбросы углеводородов и токсичных газов в атмосферу не допускаются); секция оснащена автоматизированной распределенной системой управления и системой противоаварийной автоматической защиты на базе электронных средств контроля и

автоматики, включая средства вычислительной техники;

- извлеченный из кислой воды сероводород и амин, а также извлеченный из раствора амина сероводород направляются на переработку;

- оборудование установлено на забетонированных площадках с бортиками, в обвалованиях или на специальных покрытиях, предотвращающих проникновение дождевых осадков и аварийных проливов в почву и на рельеф;

- технологический процесс оснащен сигнализаторами загазованности в производственных помещениях и на открытых площадках, обеспечивающих безаварийную эксплуатацию объектов.

Мероприятия по сокращению выбросов вредных веществ в атмосферу источниками в период неблагоприятных метеорологических условий (НМУ) в соответствии с РД 52.04.52-85 дифференцируются по трем режимам предупреждений [2]:

По первому режиму предупреждения (рост концентраций вредных веществ в приземном слое атмосферы выше ПДК) предусматривается выполнение следующих мероприятий (Таблица): усиление контроля за точным соблюдением технологического режима, усиление контроля за работой автоматических систем управления технологическим процессом, запрет пропарки, продувки и чистки технологического оборудования и других работ, связанных с повышенным выделением вредных веществ в атмосферу, усиление контроля за техническим состоянием и эксплуатацией всех пылегазоочистных установок, обеспечение бесперебойной работы всех пылегазоочистных систем и сооружений, и их отдельных элементов, недопущение снижения их производительности, а также отключения на профилактические осмотры, ревизии и ремонты.

Сокращение и предотвращение образования выбросов в атмосферный воздух серы и ее соединений. НДТ является сокращение поступления в выбросы серы и ее соединений с помощью любого из нижеперечисленных методов или их сочетания с учетом условий применимости:

- а) использование топлива с пониженным содержанием серы;
- б) применение предварительной десульфуризации топлива: технологического газа (высокосернистого нефтяного газа, коксового газа, биогаза и т. д.); жидкого топлива (легких и средних нефтяных фракций, тяжелых фракций);
- в) оптимизация процессов горения топлива (оптимизация температуры сжигания, в отдельных случаях — использование топливных присадок и сорбентов);
- г) оптимизация процессов сжигания топлива: сжигание топлива в псевдоожиганном слое; применение комплексных газовых установок с комбинированным циклом (газификация угля и комбинированный цикл выработки электроэнергии в газовой и паровой турбине); газовых турбин с комбинированным циклом;
- д) использование мокрого скруббера (степень очистки — 92–99%);
- е) использование распылительной сушилки-скруббера (степень очистки — 85–92%) с впрыскиванием сухого сорбента (известняка).

В настоящее время на промышленных установках десульфуризации доминируют жидкофазные процессы. В большей степени это объясняется тем фактом, что в дымовых газах содержится большое количество взвешенных частиц, которые при газофазных процессах засоряют и отравляют используемые адсорбенты или катализаторы.

Подходы а)-в) подлежат применению на действующих, модернизируемых и новых объектах при условии технологической возможности (в рамках предусмотренных проектной документацией допущений) с учетом ограничений экономического и социального характера.

Подходы г)-е) подлежат применению на модернизируемых и новых объектах при условии технологической возможности (в рамках предусмотренных проектной документацией допущений) с учетом ограничений экономического и социального характера [4].

Таблица

ВЫБРОСЫ В АТМОСФЕРУ [3]

Наименование источника выделения загрязняющих веществ ЗВ (позиция оборудования)	Высота источника выброса, м	Наименование загрязняющего вещества	Класс опасности	Используемый критерий (ПДК _{м/р} , ПДК _{с/с} , ОБУВ)	Значение используемого критерия	выбросы загрязняющих веществ		Условие (метод) ликвидации, обезвреживания, утилизации	Периодичность выбросов
						г/сек	т/год		
Дымовая труба 3400X9601									
Инсинера-тор 3400Н9601 секции 3400	150	Азота диоксид	3	ПДК _{м/р}	0,2	0,69	13,58	рассеивание	постоянный (8000 часов)
		Азота оксид	3	ПДК _{м/р}	0,4	0,11	2,21		
		Ангидрид сернистый	3	ПДК _{м/р}	10	8,79	132,15		
		Углерода оксид	4	ПДК _{м/р}	3	1,84	40,84		
		Бенз(а)пирен (3,4-Бензпирен)	1	ПДК _{м/р}	0,00015	0,00	0,00		
Венттруба									
Гранулятор серы 3410U0001А/В секции 3410	6	Сера элементарная		ОБУВ	0,07	0,03	1,05	рассеивание, естественное проветривание	постоянный (8000 часов)
Венттруба									
Линии расфасовки серы 3420U0101А/В, 3420U0301	6	Сера элементарная		ОБУВ	0,07	0,00	0,06	рассеивание, естественное проветривание	постоянный (8760 часов)
Аппаратный двор цеха производства элементарной серы									
ППК, ручное стравливание из аппаратов, неплотности фланцевых соединений	-	Аммиак	2	ПДК _{м/р}	0,2	0,03	0,83	сжигание на факеле, рассеивание, естественное проветривание	Постоянный (8760 часов)
		Сероводород	2	ПДК _{м/р}	0,008	0,12	3,64		
		Углеводороды предельные С ₁ -С ₅	4	ОБУВ	50	1,11	32,69		
		МДЭА	-	ОБУВ	0,05	0,01	0,24		



Наименование источника выброса веществ ЗВ (позиция оборудования)	Высота источника выброса, м	Наименование загрязняющего вещества	Класс опасности	Используемый критерий (ПДК _{м.р.} , ПДК _{с.с.} , ОБУВ)	Значение используемого критерия	выбросы загрязняющих веществ		Условия (метод) ликвидации, обезвреживания, утилизации	Периодичность выбросов
						г/сек	т/год		
Дыхательный клапан									
Резервуар Т0001А/В	6	Сера элементарная		ОБУВ	-	0,00	0,00	рассеивание, естественное проветривание	постоянный (8760 часов)
Неорганические вещества									
Технологическое оборудование	0	Натр едкий	-	ПДК _{м.р.}	-	0,00	0,00	сжигание на факеле, рассеивание, естественное проветривание	постоянный (8760 часов)
		Аммиак		ПДК _{м.р.}		0,21	6,62		
		Сероводород		ПДК _{м.р.}		0,00	0,03		
		Метан		ПДК _{м.р.}		0,19	5,88		
		C1H4-C5H12		ПДК _{м.р.}		0,01	0,39		
		C6H14-C10H22		ПДК _{м.р.}		0,02	0,76		
		Бензол		ПДК _{м.р.}		0,01	0,17		
		Толуол		ПДК _{м.р.}		0,00	0,09		
		о-Ксилол		ПДК _{м.р.}		0,00	0,00		
		Фенол		ПДК _{м.р.}		0,02	0,56		
		Этиленгликоль		ПДК _{м.р.}		0,00	0,00		
		Диэтилентриамин		ПДК _{м.р.}		0,00	0,00		
		Сольвент нефтяной		ПДК _{м.р.}		0,01	0,00		

*Установленная норма содержания загрязнения в выбросах, мг/м³ — нет

Сокращение и предотвращение образования выбросов в атмосферный воздух азота и его соединений НДТ является сокращение поступления в выбросы азота и его соединений с помощью любого из нижеперечисленных методов или их сочетания с учетом условий применимости:

а) уменьшение пиковой температуры посредством использования следующих основных методов: достехиометрическое горение (с использованием богатой горючей смеси, в случае с которой кислород становится сдерживающим фактором); супростехиометрическое горение (с использованием бедной топливоздушной смеси для рассредоточения теплоты сгорания); ввод охлажденного топливного газа с кислородным обеднением для рассредоточения теплоты сгорания; ввод охлажденного топливного газа с кислородным обеднением с добавленным топливом для рассредоточения теплоты сгорания, уменьшения температуры реакции и для того, чтобы кислород стал сдерживающим фактором; ввод воды или пара для рассредоточения теплоты сгорания и для снижения температуры реакции;

б) уменьшение времени нахождения при пиковой температуре посредством использования следующих основных методов: ввод топлива, пара, рециркуляционного дымового газа или воздуха для горения непосредственно после сгорания; уменьшение распространения зоны высокой температуры, что обеспечивает более быстрое удаление дымового газа;

в) химическое восстановление оксидов азота в процессе сгорания посредством использования следующих основных методов: субстехиометрическое сгорание, т. е. в обогащенной топливной смеси оставшееся топливо может действовать в качестве восстановителя; повторное сжигание дымовых газов с добавлением топлива (с добавленным топливом, действующим в качестве восстановителя); создание условий обеднения топливом и обогащения топливом в зоне сгорания;

г) снижение образования азота и его соединений в процессе сгорания посредством использования следующих основных методов: сгорание с ограниченным доступом подаваемого воздуха; применение рециркуляции дымовых газов; ступенчатое сжигание с вдуванием воздуха, предусматривающее создание двух зон (одна зона с избытком горючего, где происходит первоначальное сгорание, и вторая, где происходит добавление воздуха для обеспечения полного сгорания); ступенчатое сжигание топлива (аналогично ступенчатому сжиганию с вдуванием воздуха); повторное сжигание топлива (процесс аналогичен рециркуляции дымовых газов, но с добавлением топлива в дымовой газ, что снижает температуру).

д) применение селективного каталитического восстановления (СКВ) после обеспыливания и очистки от кислых газов. При использовании данного способа обычно требуется подогрев дымовых газов после предыдущих стадий газоочистки (температура на выходе из газоочистки составляет 70°C для мокрых систем и 120–180°C для большинства рукавных фильтров). Для достижения рабочих температур для системы СКВ необходима температура 230–320 °C;

е) применение селективного некаталитического восстановления (СНКВ). Аналогично СКВ, восстановитель (обычно аммиак, мочевины или нашатырный спирт) используется для восстановления оксидов азота, но, в отличие от СКВ, без катализатора и при более высокой температуре от 850°C до 1100°C. Побочные воздействия, которые необходимо учитывать, включают в себя наличие аммиака в отработанном газе, образование аммиачных солей в установках после завода, образование N₂O, где мочевины, например, используется в качестве компонента смеси восстановителей, и выброс СО.

Подходы а)-е) подлежат применению на модернизируемых и новых объектах при условии технологической возможности (в рамках предусмотренных проектной документацией допущений) с учетом ограничений экономического характера [4].

Сокращение и предотвращение образования выбросов в атмосферный воздух летучих органических соединений НДТ является сокращение поступления в выбросы летучих органических соединений с помощью любого из нижеперечисленных методов или их сочетания с учетом условий применимости:

а) оптимизация условий эксплуатации и технического обслуживания оборудования в целях предотвращения утечек (надлежащие программы эксплуатации, применение систем замкнутого цикла, повышение герметичности резервуаров для хранения, соединительных узлов и клапанов и т. п.);

б) использование материалов и процессов с низким содержанием органических растворителей или их отсутствием, например, использование растворителей с малым

содержанием органических компонентов или материалов и процессов без органических растворителей, таких как водные краски, обезжириватели на водной основе и т. д.;

в) применение технологий, основанных на разрушении летучих органических соединений, имеющих в отработанных газах, в том числе: рекуперативное или регенеративное термическое окисление; рекуперативное или регенеративное каталитическое окисление; биологическая деструкция, осуществляемая в биофильтрах и биоскруберах, где во влажной среде и при низкой температуре с помощью микроорганизмов происходит разрушение биоразлагаемых летучих органических соединений;

г) применение технологий, позволяющих осуществить восстановление летучих органических соединений для повторного использования в производственном процессе после специальной обработки, которая может проводиться на месте или за пределами предприятия;

д) повторное использование и (или) восстановление летучих органических соединений посредством использования таких технологий, как конденсация, адсорбция, абсорбция и мембранные процессы;

е) разрушение летучих органических соединений за счет применения технологий регулирования выбросов, например, термическое или каталитическое окисление, или биологическая обработка. При сжигании рекомендуется использовать вторичное тепло для уменьшения эксплуатационных расходов и потребления ресурсов;

ж) разрушение негалогенизированных летучих органических соединений посредством использования потоков газа с летучими органическими соединениями в качестве вторичного воздуха или топлива в существующих устройствах преобразования энергии.

Подходы а)-г) подлежат применению на действующих, модернизируемых и новых объектах.

Подходы д)-ж) подлежат применению модернизируемых и новых объектах [5].

В настоящее время активно развиваются системы комплексной очистки вредных выбросов от пыли и газообразных соединений типа SOx и NOx. Этот процесс получил название E-SOx и включает в себя подачу и диспергирование известкового молока или содового раствора в газоход перед электрофильтром или в не большой камере, установленной между источником вредных выбросов и электрофильтром.

Стоимость капитальных вложений на реализацию процесса E-SOx в 3,5 раза меньше традиционных мокрых и полусухих методов серо- и азотоочистки. Эксплуатационные затраты в десятки раз меньше и не зависят от концентрации загрязняющих веществ. Специалистами фирмы EKOLTRONIK CZECH s. r. o. (Чехия) разработана собственная система E-SOx, в основу которой положено изменение конструкции внутреннего оборудования электрофильтров под создание высокоэффективного окисления SO₂ в SO₃ и NO₂ в N₂O₅. Адсорбентом, например, при очистке газообразных вредностей в энергетике использовалась пылеугольная зола.

Для предприятий, на которых уровень загрязнения воздуха газообразными веществами не превышает 3000 мг/м³, перспективным является применение плазмокаталитической установки, разработанной специалистами ООО «ГринПлэнет». Технология основана на высокой окислительной способности продуктов высоковольтного барьерного электрического разряда — плазмы, а также последующем глубоком окислении продуктов конверсии, образовавшихся в результате прохождения воздуха через плазменный реактор первой ступени, в каталитическом реакторе второй ступени. Доочистка газовой смеси происходит за счет финишного расщепления остатков загрязняющих веществ и озона (326), синтезированного в плазменном реакторе, до CO₂, H₂O, O₂, N₂ и т. д. В установках ПКТ

применяется низкотемпературный катализатор, который благодаря наличию ступени плазменного реактора эффективно работает в диапазоне температур 30–70 °С. Параллельно с очисткой воздуха от газообразных загрязняющих веществ, происходит глубокая дезинфекция и стерилизация воздуха.

Одним из наиболее современных методов в данной области является способ очистки воздуха и газов от различных примесей с использованием фотокаталитического эффекта. Процесс фотокатализа состоит в окислении молекул удаляемых веществ на поверхности катализатора под действием светового излучения до диоксида углерода, воды и диоксида азота. В современной технике в качестве наиболее активного фотокатализатора чаще всего используется диоксид титана в кристаллической модификации — анатаз, нанесенный в виде слоя на носитель. Под действием поглощаемого светового излучения на поверхности катализатора образуются активные центры, которые окисляют органические и неорганические компоненты [4].

Источники:

1. Приказ от 2 апреля 2019 года №207 «Об утверждении нормативного документа в области охраны окружающей среды “Технологические показатели наилучших доступных технологий переработки нефти».
2. РД 52.04.52-85 «Регулирование выбросов при неблагоприятных метеорологических условиях».
3. ИТС НДТ 30-2021 «Переработка нефти».
4. ИТС НДТ 22-2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях».

*Работа поступила
в редакцию 18.01.2024 г.*

*Принята к публикации
24.01.2024 г.*

Ссылка для цитирования:

Михайлин С. И., Чиркова Ю. Н., Сагдеева Г. С. Технология очистки выбросов в атмосферу установки производства серы // Бюллетень науки и практики. 2024. Т. 10. №2. С. 351-358. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/99/32>

Cite as (APA):

Mikhailin, S., Chirkova, Yu., & Sagdeeva, G. (2024). Technology for Purifying Emissions Into the Atmosphere From a Sulfur Production Plant. *Bulletin of Science and Practice*, 10(2), 351-358. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/99/32>