

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 Пути снижения негативного воздействия нефтехимических предприятий на окружающую среду.....	12
1.1 Основные методы очистки промышленных выбросов, применяемые на предприятиях нефтехимического профиля	12
1.2 Характеристика методов очистки сточных вод.....	24
1.3 Обращение с отходами производства.....	29
2 Исследование производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена с точки зрения воздействия на окружающую среду	34
2.1 Описание технологического процесса и схемы	34
2.1.1 Установка дегидрирования изобутана	34
2.1.2 Установка выделения изобутан-изобутиленовой фракции.....	40
2.1.3 Установка выделения концентрированного изобутилена.....	42
2.2 Анализ воздействия производства на атмосферный воздух, водный бассейн, характеристика отходов производства.....	49
2.2.1 Характеристика токсичности сырья, полупродуктов, готовой продукции.....	59
2.2.2 Шламохранилище ООО «СИБУР-Тольятти».....	61
2.2.3 Воздействие шестивалентного хрома на окружающую среду и здоровье человека.....	63
3 Технологические решения по снижению негативного воздействия производства на окружающую среду.....	66
3.1 Предложение по модернизации пылеулавливающего оборудования установки дегидрирования изобутана БК-2	66
3.2 Обоснование перехода на более эффективный катализатор.....	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	73

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	75
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	80
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	81

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Экологическая безопасность – это состояние действительности, характеризующееся защищенностью окружающей природной среды и интересов человека, обеспечивающих его нормальную жизнедеятельность, от риска неблагоприятного воздействия хозяйственной и иной деятельности, возможности возникновения чрезвычайных ситуаций природного или техногенного характера, а также их возможных последствий.

Предельно допустимая концентрация – это такое количество (или масса) вещества на единицу объема (или массы) водной (также воздушной) среды, почвы, которое не оказывает пагубного воздействия на организм человека, животных и растения и не вызывает каких-либо серьезных отклонений в привычном функционировании в течение всей жизни нынешнего и будущих поколений.

Дегидрирование – процесс отщепления молекулы водорода от органического соединения.

Катализатор – вещество, не расходуемое в ходе химической реакции, но принимающее в ней участие и ускоряющее течение реакции либо влияющее на равновесие в реакции, то есть позволяющее в ряде случаев исключить использование повышенных температур и/или давления.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ЭБ – экологическая безопасность.

ФЗ – федеральный закон.

ПДК – предельно допустимая концентрация.

ИИФ – изобутан-изобутиленовая фракция.

БИФ – бутан-изобутиленовая фракция.

МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир.

СЗЗ – санитарно-защитная зона.

ПДК_{м.р.} – максимально-разовая предельно-допустимая концентрация.

ПДК_{с.с.} – среднесуточная максимально-допустимая концентрация.

ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия.

СанПин - Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы.

ГН – гигиенический норматив.

СНиП – строительные нормы и правила.

ТКО – твердые коммунальные отходы.

ВВЕДЕНИЕ

С начала XXI века вопросам обеспечения экологической безопасности уделяется все больше внимания. Прежде всего, это объясняется качественными и количественными изменениями, происходящими как в локальном, так и глобальном масштабе в окружающей природной среде. В связи со стремительным развитием в различных областях человеческой деятельности, а также технико-технологическим развитием в мире все большую актуальность приобретают вопросы защиты окружающей среды и создания экологически безопасных производств. Всё это привело к значительной трансформации предметной области экологической безопасности и дальнейшему развитию содержания этого понятия. Современный период развития исследований по проблеме экологической безопасности можно охарактеризовать как период развития безопасного функционирования хозяйственных систем. Основой ее формирования является комплексный подход к исследованию экологического воздействия хозяйствующего субъекта на человека и окружающую среду.

Согласно Федеральному закону «Об охране окружающей среды» № 7-ФЗ от 10 января 2002 г.: «Экологическая безопасность – это состояние действительности, характеризующееся защищенностью окружающей среды и интересов человека от риска неблагоприятного воздействия хозяйственной деятельности, чрезвычайных ситуаций природного или техногенного характера, а также их возможных последствий.». [1].

Проблема увеличения вредного влияния различных промышленных производств, в том числе относящихся к нефтегазовому и химическому комплексам на окружающую среду выявляется законодательством многих стран.

Для обеспечения экологической безопасности деятельность нефтегазовых и химических компаний должна базироваться на следующих основных принципах:

1. Необходимость снижения антропогенного воздействия на окружающую среду – развитие компаний должно происходить таким образом, чтобы учитывалось воздействие на окружающую природную среду. Данный принцип также подразумевает постоянное совершенствование природоохранной деятельности и системы экологического менеджмента на предприятиях.

2. Экономическая целесообразность. Стремление компаний к росту и увеличению мощностей производств основной упор должен делаться на рациональное использование природных ресурсов, внедрение безотходных технологий и экономию за счет эффективного управления.

3. Рациональность. Принцип основан на концепции рационального использования природных ресурсов и внедрении наилучших доступных технологий в области охраны окружающей среды, направленных на улучшение экологической ситуации.

4. Периодичность. Обуславливает необходимость постоянного контроля за соблюдением требований природоохранного законодательства, промышленной и экологической безопасности, а также необходимость проведения экологического мониторинга компонентов природной среды в зоне влияния промышленных объектов.

5. Безаварийность производств. Заключается в максимально возможном сокращении количества и снижении опасных свойств выбросов, сбросов загрязняющих веществ (ЗВ) и отходов при увеличении объемов производства за счет внедрения наилучших существующих технологий, современных достижений науки и техники.

6. Публичность экологической информации. Обуславливает открытость для широкой общественности актуальной информации о деятельности организаций.

7. Социальная ориентированность. Проявляется в стремлении к сохранению природных ресурсов, имеющих эстетическую ценность,

поддержанию психоэмоционального благополучия сотрудников предприятий и населения, проживающих в районах расположения промышленных объектов.

8. Экологизация сознания. Затраты на природоохранные мероприятия должны обеспечивать поддержание надлежащего качества окружающей среды и общее поддержание природно-ресурсного потенциала, включая сохранение экологического равновесия на всех уровнях (от локального до глобального). Достигается путем постоянного повышения уровня компетентности сотрудников организаций в вопросах обеспечения экологической безопасности и охраны окружающей среды.

Нефтехимическая промышленность является одной из важнейших отраслей обрабатывающей индустрии. Эта отрасль производит различные синтетические материалы, которые прочно вошли в жизнь современного человека [2].

В условиях возрастающего с каждым годом спроса на товары нефтехимической отрасли, предприятия вынуждены наращивать производственные мощности. Этот факт негативно сказывается на состоянии окружающей среды вблизи действующих заводов. Нефтехимические предприятия загрязняют все объекты окружающей среды: атмосферный воздух, водные объекты и почву.

По данным государственного доклада Минприроды РФ «о состоянии окружающей среды» за 2016 год [3] на долю обрабатывающей индустрии приходится более 30% выбросов вредных веществ в атмосферный воздух. Основные загрязняющие вещества – это оксиды углерода и азота, сероводород и углеводороды. В действительности же, выбросы предприятий нефтехимической отрасли содержат до 250 химических веществ, треть из которых представляет I и II класс опасности, такие как оксиды хрома, формальдегид, стирол и бенз/а/пирен [4].

Вклад предприятий нефтехимического комплекса в загрязнение водного бассейна составляет более 10% всех сбросов [3]. Химически загрязненные сточные воды представляют собой многокомпонентные системы и зачастую

содержат в своем составе токсичные вещества. Попадая в водоем, они губительно воздействуют на флору и фауну, а также существенно снижают качество поверхностных вод.

Почвы в районах расположения нефтехимических предприятий также подвергаются загрязнению. Исследования показали, что ядовитые вещества способны проникать на глубину до 80 километров и распространяться в радиусе до 3 километров.

Немаловажной проблемой являются также отходы нефтехимических производств. Ежегодно образуются тысячи тонн отходов, содержащих полезные вещества, которые можно извлекать и повторно использовать. Но технологии переработки отходов нефтехимических производств до настоящего времени не получили широкого распространения, значительная часть отходов по-прежнему свозится на специализированные площадки – полигоны захоронения, что влечет дополнительную нагрузку на окружающую среду в виде отчуждения территорий под строительство, выбросов вредных веществ в атмосферу, загрязнения почв и водных объектов.

Таким образом, вопросы рационального использования природных ресурсов и минимизации неблагоприятного влияния на окружающую природную среду и здоровье населения, проживающего вблизи предприятий нефтехимического комплекса в Российской Федерации на сегодняшний день являются актуальными.

Проблема исследования: негативное воздействие производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти» на окружающую среду.

Объект исследования: производственно-технические процессы производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти»

Предмет исследования: негативное воздействие производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти» на окружающую среду.

Цель диссертации: исследование путей эффективного уменьшения негативного воздействия на окружающую среду производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти».

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Исследовать эффективность современных методов и технологий очистки газовых выбросов, применяемых на промышленных предприятиях нефтехимического профиля, методов очистки сточных вод и утилизации отходов нефтехимических производств;
2. Проанализировать технологические процессы производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена в ООО «СИБУР Тольятти» с точки зрения негативного воздействия на окружающую среду;
3. На базе результатов выполненного анализа функционирования производственно-технических процессов в ООО «СИБУР Тольятти» предложить основные способы и технические решения по уменьшению негативного воздействия на окружающую среду.

Теоретической и методологической базой исследования являются нормативно-правовые документы в области охраны окружающей среды Российской Федерации (№7-ФЗ «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002г., №89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998г., №96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха» от 4.05.1999г., №74-ФЗ «Водный кодекс Российской Федерации» от 03.06.2006г., №52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 30.03.1999г.), а также научные труды отечественных и зарубежных авторов, в том числе публикации в периодических научно-технических изданиях.

Научная новизна исследования: предложенные технологические решения при их внедрении в производство могут снизить нагрузку на окружающую природную среду при производстве изобутан-изобутиленовой фракции ООО «СИБУР Тольятти»

Практическая и теоретическая значимость диссертации: представленные методы уменьшения негативного воздействия позволят сократить выброс в атмосферный воздух соединений хрома, а также приведут к снижению расхода катализатора на единицу готовой продукции, что повлечет положительный экологический эффект, а также снижение энергозатрат при возможном увеличении мощности производства.

Положения, выносимые на защиту: анализ работы производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти» с точки зрения воздействия на окружающую среду и обзор предложенных способов снижения нагрузки на окружающую среду.

Список опубликованных работ. По проблемам, рассматриваемым в диссертации опубликована одна печатная работа «Анализ проблемы и методов утилизации отходов производства изобутан-изобутиленовой фракции» в научно-практическом журнале «Аллея науки».

Структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка используемых источников и двух приложений. Основная часть исследования изложена на 79 страницах, текст иллюстрирован 11 таблицами и 9 рисунками.

1 Пути снижения негативного воздействия нефтехимических предприятий на окружающую среду

1.1 Основные методы очистки промышленных выбросов, применяемые на предприятиях нефтехимического профиля

Независимо от способа очистки средства защиты атмосферы должны обеспечивать соблюдение предельно допустимого уровня наличия вредных веществ в атмосферном воздухе (ПДК). Таким образом, все технологические выбросы, а также выбросы после местных отсосов, содержащие пыль и вредные газы, необходимо подвергать очистке, прежде чем они попадут в атмосферу. То есть должно быть соблюдено условие, описанное уравнением 1.

$$C + C_{\phi} \leq \text{ПДК} \quad (1)$$

где ПДК – предельно допустимая концентрация по каждому вредному веществу, C и C_{ϕ} – фактическая и фоновая концентрации вредного вещества [5].

В случае, когда в воздух выбрасывается сразу несколько токсичных соединений сумма отношений концентраций вредных веществ к их ПДК не должна превышать 1, т.е. должно соблюдаться условие, представленное в уравнении 2.

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_n/\text{ПДК}_n \leq 1 \quad (2)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n – фактическая концентрация загрязняющих веществ в воздухе, $\text{мг}/\text{м}^3$; $\text{ПДК}_1, \text{ПДК}_2, \dots, \text{ПДК}_n$ – предельно допустимые концентрации $\text{мг}/\text{м}^3$ [5].

На выбор конкретного метода влияет характер нежелательных примесей. Чаще всего выделяют две основные группы: 1) очистка от аэрозолей и пыли и 2) очистка от газообразных и парообразных примесей.

Аэрозоли – это не видимые в оптический микроскоп частички жидкостей или твердых тел, распределенные в воздухе (0,001 до 1 мкм). К ним относятся также туманы и дымы промышленных производств. Аэрозоли – устойчивое состояние вещества, долгое время могут находиться в воздухе, не оседая.

Взвеси – это частички жидкостей или твердых тел, распределенные в воздухе, но большие по размерам, чем аэрозоли (от 1 до 1000 мкм). Это пыль, сажа и некоторые виды туманов. Взвеси являются неустойчивыми системами, их частички постепенно осаждаются под действием силы тяжести [4].

Для освобождения воздушного потока от содержащейся в нем пыли и аэрозолей применяют различные аппараты и системы, которые в зависимости от особенностей процесса очистки можно разделить группы:

- Сухие механические пылеуловители;
- Фильтры;
- Мокрые механические пылеуловители;
- Электрические пылеуловители;
- Система очистки с помощью коагуляции [4-5].

В сухих механических пылеуловителях взвешенные частицы отделяются от потока воздуха без применения жидкости за счет механических сил: а) тяжести (такой метод получил название гравитационного), б) инерции (или инерциальное осаждение) или в) центробежных сил (центробежные методы).

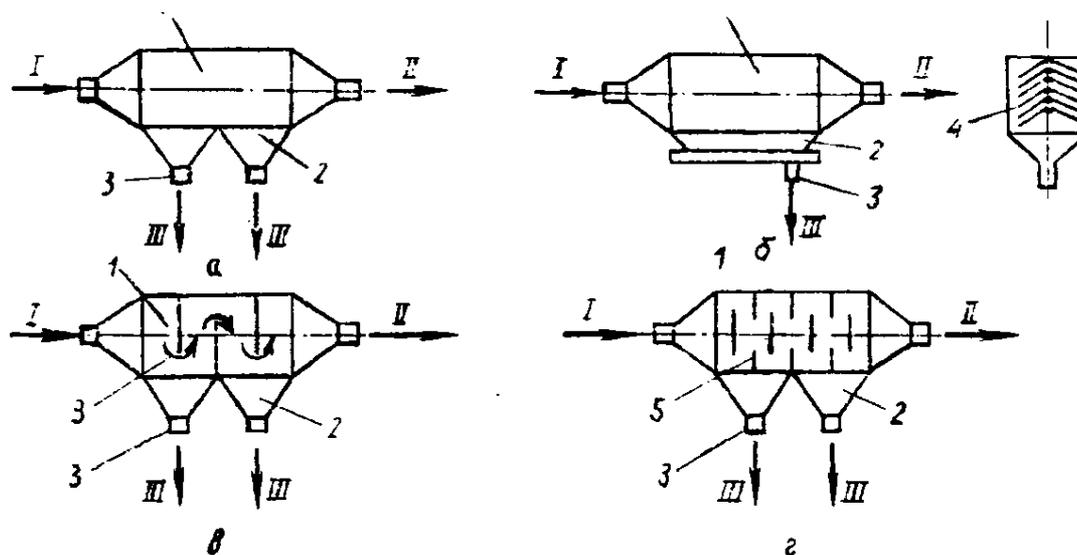
Улавливание пыли при помощи гравитационных сил базируется на действии сил тяжести. Очищаемый воздух, как правило, движется с небольшой скоростью, не изменяя направление потока. Такой метод применяется в пылеотстойниках и осадительных камерах.

Различные типы пылеосадительных камер представлены на рисунке 1.

Данный вид имеет хорошие показатели лишь при очистке от крупных частиц (размером не менее 50 мкм). Эффективность очистки не превышает 50% [6].

Инерциальное пылеулавливание основано на стремлении взвешенных частиц сохранить первоначальное направление движения при изменении

направления газового потока. Чаще всего для реализации данного метода используют жалюзийные аппараты с большим числом перегородок.



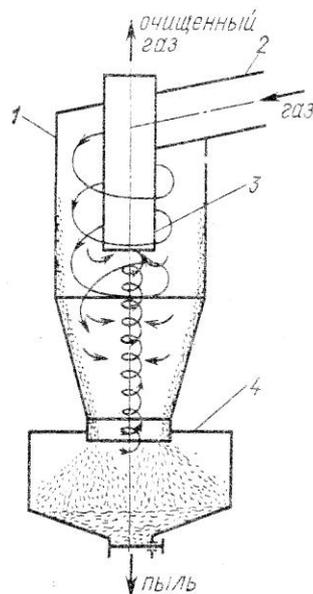
а – полая; б – с горизонтальными полками; в,г – с вертикальными перегородками: I – запыленный газ; II – очищенный газ; Ш – пыль; 1 – корпус; 2 – бункер; 3 – штуцер для удаления; 4 – полки; 5 – перегородки.

Рисунок 1 - пылеосадительные камеры

Имеют низкую степень улавливания (около 60%), которая зависит от размеров частиц и размера самой камеры. Легче всего поддаются улавливанию крупные частицы (диаметром более 40 мкм), практически не улавливаются частицы менее 20 мкм. Кроме того, подмечают высокую материалоемкость: для размещения требуются значительные производственные площади. К недостаткам также относят быстрое истирание и забивка щелей. В основном находят применение в качестве первичной очистки [7].

К механическим методам относят также центробежные обеспыливающие системы – циклоны. Центробежная сила возникает вследствие вращения потока очищаемого газа внутри аппарата или в результате вращения элементов аппарата (ротоциклоны). Их чаще и применяют на предприятиях. В зависимости от устройства циклоны делятся на цилиндрические, конические и прямоточные.

Цилиндрический циклон включает в себя два цилиндра: к наружному в верхней части присоединен патрубок, а в нижней части располагается конус и пылесборник (бункер); к верхней части внутреннего цилиндра присоединяется труба, отводящая очищенный воздух. Общий вид показан на рисунке 2.



1 – наружный цилиндр; 2 – патрубок; 3 – внутренний цилиндр; 4 – конус;
5 – пылесборник.

Рисунок 2 – цилиндрический циклон

Конические циклоны обладают повышенной эффективностью очистки от мелкодисперсных частиц, но требуют больше энергозатрат.

В прямоточных циклонах входящий и выходящий газы движутся вдоль его оси в одном направлении. Такие циклоны располагают горизонтально напрямую в воздуховод.

Эффективность обуславливается концентрацией пыли и дисперсностью частиц. При уменьшении этих показателей происходит резкий спад. КПД циклонов с меньшим диаметром, как правило, выше, однако одновременно с этим происходит снижение пропускной способности. Эту проблему решают с помощью групповых или батарейных циклонов. В таких компоновках их устанавливают попарно вокруг газохода. Основной их недостаток состоит в том, что элементы вследствие малого диаметра подвержены повышенному

абразивному истиранию. Степень очистки имеет прямую зависимость от диаметра частиц и, как правило, находится в пределах 40-95% [5].

Вихревые пылеуловители в отличие от описанных выше циклонов имеют встречные потоки. Центробежный эффект усиливается в результате добавочного подвода газа в корпус. В вихревых пылеосадителях достигается высокая эффективность – 98-99% и более. Аппарат может применяться для очистки высокотемпературных газов (до 700 °С).

Ротационные пылеуловители служат для очистки от неслипающейся или слабослипающейся пыли при ее значительной концентрации в потоке. Они имеют меньшие размеры, но конструкция их сложна, поэтому данные аппараты применяются достаточно редко. Эффективность улавливания частиц диаметром 8-20 мкм колеблется от 83 до 97% [6].

Подводя итог, следует отметить основные достоинства всех сухих пылеуловителей – это относительно простые конструкции, небольшие энергозатраты на обслуживание, легкость эксплуатации. Основным недостатком – невысокая эффективность пылеулавливания. Данный тип обеспылевания целесообразно применять как предварительный этап очистки для уменьшения нагрузки и повышения эффективности аппаратов, используемых для более тонкой очистки.

В основе очистки с помощью фильтрации лежит способность газового потока проходить через пористые перегородки: а) фильтрующие ткани; б) волокнистые материалы; в) насыпные зернистые слои [5,6].

Более распространены фильтры с первым типом перегородок. Как фильтрующий материал могут быть применены натуральные и искусственные волокна, а также стеклоткани. Синтетические материалы более распространены, поскольку обладают большей устойчивостью к воздействию агрессивных веществ и температуростойки. Фильтрующие элементы тканевых фильтров чаще выполняют в виде рукавов. Эффективность очистки находится в пределах 85-99,9% [7].

Волокнистые фильтры целесообразно применять в химически агрессивных средах и при относительно высоких температурах. Эффективность очистки достигает 99%. В качестве фильтров используют стекловолокно, шерсть или хлопок с асбестом. Эти фильтры не подлежат регенерации.

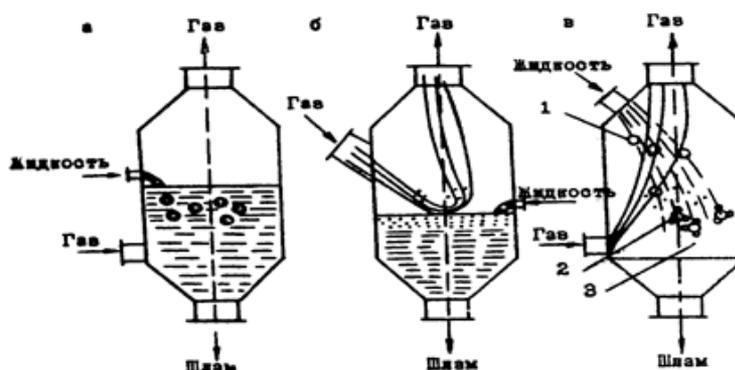
Зернистые фильтры реже прочих находят применение, несмотря на устойчивость к высокой температуре, коррозии, механическим нагрузкам, резким перепадам давления и температуры. Различают насадочные и жесткие зернистые фильтры. Плюсом насадочных является доступность материалов (гравий, песок), минусом – невысокая эффективность улавливания, особенно мелких частиц. Зерна в фильтрах второго типа прочно связаны друг с другом (достигается спеканием или прессованием). К ним относится пористая керамика, пористые металлы. Среди недостатков указывают высокую стоимость и тяжесть регенерации [5,7].

Мокрые механические пылеуловители – это пылеосадители, в которых происходит улавливание частиц пыли с помощью потока жидкости. Чаще всего находят применение в качестве финальной стадии очистки, когда необходимо удалить мелкодисперсную пыль или охладить очищаемый газовый поток [5,6]. Эффективность улавливания напрямую зависит от поверхности взаимодействия жидкости с газом. Основываясь на этом, выделяют следующие способы улавливания: 1) в объеме жидкости; 2) пленками жидкости и 3) с помощью распыления. Все три способа представлены на рисунке 3.

Для очистки могут быть использованы мокрые промыватели (скрубберы) барботажные (а), пленочные (б) и капельные (в). Преимуществом обладают аппараты с меньшим гидравлическим сопротивлением и более низким расходом жидкости (воды).

Конструкционно мокрые пылеуловители разделяются на пенные (тарельчатые скрубберы) – эффективность очистки 75-99%; насадочные скрубберы (КПД не превышает 70-80%); вихревые скрубберы (99%) – характеризуются также небольшими габаритами и малым гидравлическим

сопротивлением; форсуночные скрубберы (60-99%) и скрубберы Вентури (50-97%) [6].



а – в объеме жидкости; б – пленками жидкости; в – распыленной жидкостью; 1 – пузырьки газа; 2 – капли жидкости; 3 – твердые частицы.

Рисунок 3 – схемы основных способов мокрого пылеулавливания

Таким образом, аппараты, предназначенные для мокрой очистки показывают высокую эффективность. Особенно важен тот факт, что данный тип очистки возможно применять для удаления пыли из газов с высокой температурой, взрывопожароопасных сред. Кроме того такие аппараты дают возможность одновременно решать задачи охлаждения и увлажнения газов. К общим недостаткам методов мокрой очистки относят: образование больших объемов жидких отходов (шлама), удаление и утилизация которого создает определенные трудности; необходимость организации обратного водоснабжения и антикоррозионной защиты аппаратов.

Электрические пылеуловители. Для реализации данного метода применяют электрофильтры, которые по праву считаются наиболее универсальными и совершенными среди очистных аппаратов. Могут применяться для удаления частиц любых размеров. Эффективность зависит от числа секций и может достигать 99,9%. Эксплуатация таких устройств допустима в широком диапазоне температур и давлений. Процесс, как правило, полностью автоматизирован [6].

Среди недостатков выделяют большие затраты, требующиеся на сооружение и содержание установок данного типа, а также немалый расход электроэнергии на создание электрического поля. Данный тип фильтров нецелесообразен при наличии пыли с большим электрическим сопротивлением и в том случае, когда образуются взрывоопасные среды.

Звуковая и ультразвуковая коагуляция, а также предварительная электризация пока мало применяются в промышленности и находятся в основном на стадии разработки. Они основаны на укрупнении мелкодисперсных аэрозольных частиц, облегчающем их улавливание традиционными методами. Комбинированные методы и аппаратура очистки являются весьма экономичными и наиболее высокоэффективными [8-10].

Для удаления газообразных примесей из промышленных выбросов предприятия чаще всего используют следующие методы:

- поглощение загрязняющих веществ жидкими поглотителями или абсорбционный метод;
- обезвреживание выбросов с помощью твердых сорбентов или адсорбционный метод;
- высокотемпературные и каталитические процессы;
- биохимические методы [11].

Выбор метода газоочистки основывается на анализе объемов, температуры, состава промышленных выбросов, физико-химических свойств газообразных примесей, величины концентраций и степени растворимости удаляемых веществ, а также на оценке экономической целесообразности применения метода в условиях того или иного производства [5,6].

В химической и нефтехимической промышленности широкое распространение получили метод адсорбции на гранулированных активированных углях и метод прямого и каталитического дожигания [5,8].

Абсорбционный метод газоочистки довольно широко применяется во многих отраслях промышленности. Метод основан на применении жидких сред в качестве поглотителей загрязняющих веществ. Химические вещества могут

растворяться в жидком поглотителе без протекания химических реакций (физическая абсорбция), либо при наличии химического взаимодействия улавливаемого компонента с абсорбентом (химическая абсорбция) [8].

В зависимости от природы вредных веществ в качестве поглощающих жидкостей могут использоваться: вода (наиболее распространенный абсорбент) и ее растворы, малолетучие органические вещества [5,6].

Примером применения метода абсорбции является удаление CO_2 , HCl , NH_3 , NO_2 , SO_2 , H_2S , F и его соединений из очищаемых газов. Экономически нецелесообразно использовать абсорбционный метод для очистки от углеводородов [5,6]. Довольно часто метод абсорбции используется в качестве первой ступени очистки газовых выбросов нефтехимических производств.

Недостатками метода являются необходимость систематической регенерации абсорбента при особых условиях и обезвреживании образующегося шлама, низкая эффективность очистки от широкого спектра органических загрязняющих веществ, токсичность либо высокая стоимость некоторых поглотителей, высокая скорость коррозионного разрушения узлов и деталей очистного оборудования и его громоздкость.

К преимуществам следует отнести возможность извлечения и возврата ценных компонентов из очищаемого газа в технологический процесс, высокая скорость газоочистки.

Один из самых распространенных методов очистки выбросов от газо- и парообразных примесей в частности органических веществ, служит адсорбционный метод. Сущность метода заключается в поглощении загрязняющих веществ из газового потока поверхностью твердого поглотителя. Подобно абсорбционному методу процесс адсорбции может протекать при наличии химического взаимодействия между поглотителем и загрязняющим веществом, так и без него [5].

Адсорбционный метод применяется для очистки от углеводородов, SO_2 , CO_2 (тонкая очистка), сероводорода, органических сернистых веществ. В качестве адсорбентов чаще всего используют активированные угли,

синтетические и природные цеолиты и силикагели [5]. Некоторые органические вещества слабо сорбируются на активных углях (формальдегид, амины, пропан, бутан, этилен, оксиды углерода), что приводит к ухудшению качества очистки [5,6].

Недостатками адсорбционного метода при рекуперации газовых выбросов с высоким содержанием примесей является потребность в регенерации адсорбента в особых условиях с последующей утилизацией образующегося шлама, что приводит к увеличению эксплуатационных затрат на очистку. Преимущества – универсальность метода, допустимость применения при высокой влажности выбросов, низкая стоимость сорбентов, удаление веществ с неприятным запахом.

Высокоэффективными методами для удаления широкого спектра органических веществ являются каталитические методы [6]. Каталитическую очистку путем пропускания загрязненного газового потока через слой катализатора при температуре не более 600°C, после гетерогенного взаимодействия происходит химическое превращение химических веществ в менее токсичные компоненты. Самыми эффективными катализаторами являются платиновые, равно как и катализаторы на основе инертных носителей с покрытием из оксидов хрома, кобальта, меди и никеля [6,8].

Метод широко применяется в химической и нефтехимической отраслях промышленности. К удаляемым с помощью каталитической очистки веществам относят диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота и органические вещества.

Тем не менее, несмотря на большую эффективность, метод имеет ряд недостатков – необходимость поддержания высоких температур, высокая стоимость катализаторов, частое усталостное разрушение и забивание катализаторов продуктами неполного окисления, возможность образования более токсичных соединений [6].

Высокотемпературными термическими методами обычно обезвреживают выбросы, содержащие легкоокисляемые вещества (углеводороды, органические сульфиды). Технологию осуществляют в специальных печах при малых

концентрациях загрязняющих веществ или факельным способом при температуре не более 1100 °С [5].

Термические методы обезвреживания отходящих газов нередко используют в нефтехимической промышленности [5]. Термическое обезвреживание газовых выбросов в нефтехимической промышленности также не всегда применимо из-за большого разнообразия веществ в малых концентрациях, находящихся в их составе (высокий расход топлива при незначительных концентрациях загрязняющих веществ). Так, при очистке галоген- и серосодержащих примесей либо нарушения режимов работы реактора возможно образование еще более токсичных веществ с высоким классом опасности.

Большое внимание уделяется биологическим технологиям как перспективному направлению современной науки. Применение живых организмов для очищения воды, воздуха, почвы в последние десятилетия особенно актуально в связи с возрастающими объемами синтеза новых соединений, чужеродных природной среде. Биохимический метод очистки и дезодорации газовых выбросов базируется на способности микроорганизмов с помощью особых ферментов окислять широкий круг сложных веществ органического происхождения до углекислого газа и воды. В связи с высокими адаптационными свойствами многих микроорганизмов практически все органические вещества, в том числе и вновь синтезированные, а также некоторые неорганические вещества при определенных условиях, могут быть подвергнуты биохимическому разложению [11].

Биологические методы отличает простота и надежность. Биохимический метод обладает рядом преимуществ: возможность применения метода при наличии широкого спектра органических загрязняющих веществ без образования вторичных источников загрязнения; отсутствие высокотоксичного шлама; минимум энергетических и материальных затрат; универсальность биологического метода (возможность осуществлять очистку и дезодорацию целого ряда компонентов загрязнения воздушного потока как органического,

так и неорганического происхождения в зависимости от используемых микроорганизмов на одном и том же оборудовании). Биоочистку отходящих газов следует отнести к наиболее экономичной и экологически чистой, по сравнению с описанными выше физико-химическими методами [9-11].

Из недостатков биохимических методов можно выделить: невысокую скорость биохимического окисления загрязняющих веществ; сложность обезвреживания промышленных выбросов непостоянного состава в связи с наличием определенного периода адаптации микроорганизмов-деструкторов к вредным примесям, недостаточно оптимизированные промышленные газоочистные биоустановки.

Для обезвреживания вредных органических примесей чаще используют активный ил и биопленку, либо адаптированный к загрязнениям отдельный штамм микроорганизмов. Активный ил и биопленка являются более эффективными в отношении утилизации целого ряда органических веществ, ввиду развития симбиоза сообщества, позволяющего повысить ферментативную активность всего микробиоценоза, а соответственно и скорость окисления многих загрязняющих веществ.

В настоящее время в различных странах мира функционирует уже более тысячи биоустановок, использующихся для обезвреживания газовых выбросов различных отраслей промышленности. Странами, лидирующими в области применения биологических технологий для очистки газов, являются Германия, Япония, США и Великобритания. В последние 10 лет в России функционирует несколько сотен биоустановок различных типов и конструкций [11].

Подавляющее число токсических загрязняющих веществ атмосферы может быть разрушено монокультурами микроорганизмов, но более эффективно применение смешанных культур, имеющих большой каталитический потенциал и, следовательно, деструктурирующую способность. С помощью биотехнологического способа очистки можно легче, эффективнее и с меньшими затратами удалять загрязняющие вещества и неприятные запахи, чем традиционными физическими и химическими методами, а также

уменьшить материальные затраты и увеличить эффективность очистных сооружений [5,9-11].

1.2. Характеристика методов очистки сточных вод

Деятельность промышленных и жилищно-коммунальных предприятий тесно связана с употреблением пресных вод различного качества. В процессе этой деятельности предприятия наносят существенный вред водным объектам, возвращая в природные источники воду, загрязненную различными отходами. Как и в ситуации с выбросами загрязняющих веществ в атмосферный воздух, сточные воды перед повторным использованием или перед сбросом в поверхностные либо подземные водные объекты должны пройти очистку от нежелательных примесей [12]. Для водных объектов различного назначения установлены свои предельно допустимые концентрации, отличные от ПДК для атмосферного воздуха, а методы очистки по аналогии с атмосферным воздухом строятся на принципе недопущения превышения установленных нормативов.

Под очисткой сточных вод следует понимать комплекс мероприятий по их обработке с целью преобразования (разрушения) и извлечения вредных (загрязняющих) веществ. Методы очистки принято делить на:

- 1) Механические;
- 2) Химические;
- 3) Физико-химические;
- 4) Биологические [13].

Механические методы, такие как отстаивание и фильтрование используются для предварительной очистки сточных вод от всевозможных примесей различной крупности.

Данный метод целесообразно применять как предварительный этап перед другими способами очистки, ведь степень ее эффективности не превышает 60-70%. Механическая очистка хорошо справляется с удалением из сточных вод крупного мусора, после чего очищенные стоки могут вернуться в

производственный цикл, но для извлечения мелкодисперсных фракций необходимо предусматривать следующие ступени очистки (например, дополнительную биоочистку), позволяющие выделить из сточных вод большее количество опасных примесей [13].

Основными аппаратами механической очистки являются отстойники различной конструкции. Они используются для извлечения из вод легко оседающих либо всплывающих примесей, главным образом, органических.

Различают вертикальные, горизонтальные и радиальные отстойники. Принципиальная разница конструкции обусловлена направлением движения воды через аппарат. Производительность в зависимости от конструкции колеблется в пределах 15000-20000 м³/сут, а эффективность отстаивания достигает лишь 60% [14,15].

Химические методы очистки заключается в добавлении к сточным водам различных химреагентов. Вступая в реакцию с загрязняющими веществами, содержащимися в промышленных и бытовых стоках, приводят к нейтрализации опасных веществ либо к их переводу из растворенного состояния в нерастворимое и выпадению в виде осадка, который легко отделяется от очищенных вод с помощью механических методов [13].

Химическую очистку возможно применять для вод, загрязненных кислотами и щелочами, а также для удаления широкого спектра других загрязнителей (металлы, жирные кислоты). Метод позволяет уменьшить содержание в сточных водах нерастворимых примесей до 95%, а растворимых – до 25% [12,14]. Несмотря на достаточную эффективность, химические методы имеют и ряд недостатков. Наиболее существенным можно назвать повторное загрязнение вод реагентами, применяемыми для реакций нейтрализации, окисления и восстановления, в случае несоблюдения точной дозировки, а также дороговизну самих реагентов, участвующих в реакциях.

Физико-химические методы, такие как сорбция, флотация, ионообмен и электродиализ, применяют для очистки стоков от мельчайших коллоидно-дисперсных примесей.

Применение данных методов позволяет удалить из воды мелкодисперсные неорганические примеси и разрушить органические, а также извлечь плохо окисляемые вещества. Наиболее часто находят применение такие методы как коагуляция и флокуляция, сорбция, экстракция, а также электролиз [16].

Данный метод также целесообразно применять совместно с механическим для избегания засорения систем крупными частицами. Физико-химическая очистка является достаточно эффективной (в зависимости от выбранного метода и состава загрязнителей возможно удалить из воды до 95% примесей), однако требует устройства целого комплекса сооружений, точного соблюдения пропорций, нарушение которых может привести к повторному загрязнению вод токсичными соединениями, а также сопряжен с дополнительной утилизацией нерастворимых осадков. Физико-химические методы экономически затратны, потому чаще применяются при высоком уровне загрязнения стоков [13,14].

В основе биологического метода лежит использование закономерностей естественного очищения рек и водоемов при помощи живых гетеротрофных микроорганизмов. Микроорганизмы наделены особыми свойствами, делающих их пригодными для очистки вод. Они способны потреблять в качестве источников энергии для собственного функционирования широкий ряд разнообразных органических соединений. Способность к быстрому размножению и созданию колоний, относительно легко отделяемых от уже воды после завершения очистки также обуславливает их применение в различных установках биоочистки [17,8].

Биоочистка сточных вод может осуществляться как в естественных, так и в искусственно воссозданных условиях, близких к естественным [14].

В естественных условиях очистка проходит на полях орошения либо фильтрации, а также в биологических прудах. Поля орошения и поля фильтрации основаны на естественной фильтрации стоков через слой почвы. Взвешенные вещества остаются в верхнем слое и образуют на поверхности

почвы тонкую пленку микроорганизмов. Эта пленка и играет роль фильтра, адсорбируя и окисляя органику, находящуюся в стоках. В этом процессе участвует также попадающих в поры почвы кислород воздуха.

Поля орошения отличаются от полей фильтрации тем, что являются специально выделенными сельхозучастками, на которых одновременно с очисткой сточных вод происходит и выращивание различных сельскохозяйственных культур, когда как поля фильтрации используют исключительно для доочистки.. [17,18].

Биологические пруды – это открытые водоемы, специально населенные штаммами аэробных бактерий. Пруды нередко используют как одну из ступеней очистки совместно с другими методами. Разделяют биологические пруды с естественной и с искусственной аэрацией. Эксплуатация последних сопряжена с дополнительными финансовыми затратами на обогащение воды кислородом, но зато значительно сокращается время очистки (с 30-60 до 2-3 дней). Чтобы эффективно обеспечить естественное обогащение воды кислородом необходимо устраивать водоемы малой глубины с большим количеством водорослей, дополнительно насыщающих воду кислородом. Биологические пруды возможно использовать и как самостоятельные сооружения, и в комплексе с другими сооружениями для доочистки стоков [12].

Конечно же, использование открытых систем биоочистки влечет некоторые ограничения и запреты. Во-первых, планировать устройство биологических прудов, полей орошения и фильтрации необходимо с учетом глубины залегания сточных вод, чтобы не допустить их загрязнения плозо очищенными стоками. Во-вторых, использование открытых систем ограничено по времени лишь теплым периодом года. При температурах ниже 10⁰С резко снижается реакционная активность микроорганизмов, и их состояние становится близким к анабиотическому. Решить эту проблему могут искусственные сооружения, которые позволяют поддерживать необходимые условия (температура, концентрация кислорода), независимо от сезона и погодных условий [12, 17].

Аэробные и анаэробные процессы в искусственных условиях применяют для очистки стоков от растворенных в них органических соединений. Основные типы устройств биологической очистки: биофильтры и аэротенки.

В биофильтрах сточные воды проходят через последовательно укрепленные секции из крупнозернистого материала (керамзит, гравий), на которые нанесена тонкая бактериальная пленка. Именно на этой пленке интенсивно протекают процессы биохимического окисления. То есть, использование биофильтров позволяет искусственно воссоздать процесс очистки на почве, т.е. на полях фильтрации [14].

Наибольшей эффективностью и продуктивностью среди систем биоочистки сточных вод обладают аэротенки. Они представляют собой резервуары, наполненные стоками, подлежащими очистке. Внутри аэротенка с помощью барботирующих устройств нагнетаются хлопья активного ила, населенные кислородолюбивыми микроорганизмами. В условиях обилия питательных веществ и кислорода, бактерии начинают активно размножаться и перерабатывают содержащуюся в стоках органику. Избыток питательной среды и кислорода приводит к слипанию бактерий и выделению ферментов, с помощью которых происходит минерализация органики. Активный ил и хлопья тяжелее воды, поэтому быстро отделяется от воды, прошедшей очистку. Бактериальная масса ила восстанавливается при помощи простейших, которые используют не слипшиеся в хлопья бактерии [14].

Технологическо-технологические схемы очистки стоков на предприятиях нередко предусматривают вторичные отстойники после сооружений биологической очистки. Они необходимы для разделения смеси активного ила и извлечения из очищенной воды отмершей неактивной биопленки [14,17].

К сожалению, очищающие возможности бактерий также ограничены. Они могут выделить из воды незначительные органические примеси, но не бессильны против высокозагрязненных органикой сточных вод. Для каждого загрязняющего вещества существует определенная «пороговая» концентрация, превышение которой приводит к массовой гибели микроорганизмов.

Полностью предотвратить загрязнение водоемов лишь использованием очистных сооружений не удастся. Важное значение в вопросах охраны водных объектов уделяется концепции экономии чистой воды и повторного использования вод, прошедших очистку. Для осуществления этих целей ведется ужесточение норм потребления воды на ведение технологических процессов, борьба с утечками, водяное охлаждение по возможности заменяют на охлаждение с помощью воздуха и т.д. Повышенное внимание уделяется проблеме сохранения растительности, имеющей водоохранное значение. В промышленности значительной экономии воды для ведения техпроцессов удается добиться путем внедрения прогрессивных технологических решений. На нефтехимических заводах, построенных 30 и более лет назад и не прошедших до сегодняшнего времени модернизацию, для переработки 1 т нефти расходуется до 22 м³ воды, на современных заводах с внедренной системой оборотного водоснабжения и системами воздушного охлаждения – около 0,1 м³/год [13,14,18].

1.3 Обращение с отходами нефтехимических производств

Отходами производства называют остатки сырья и материалов, полуфабрикаты, изделия или продукты, которые образовались в результате техпроцесса и/или утратили свои потребительские свойства. К отходам производства также причисляют попутные вещества и полупродукты, образованные при ведении технолого-технологических процессов и не находящие дальнейшего применения в данном производстве: К таким отходам относят, например, твердые вещества, уловленные специализированными устройствами очистки отходящих газов или осадки сточных вод. Помимо отходов производства на предприятиях образуются также отходы потребления от жизнедеятельности персонала. Эти отходы схожи с теми, что образуются в жилых домах. Их состав включает, например, макулатуру, пищевые отходы, стекло. [19-20].

Проблема обращения с отходами по сей день стоит довольно остро. Их складирование на специализированных площадках не только требует отчуждения значительных территорий, но и сопровождается дополнительными экологическими опасностями в виде загрязнения природных сред пылью, вредными газами и опасными стоками. Таким образом, природопользователям необходимо внедрять малоотходные и безотходные технологии, мероприятия, приводящие к сокращению образования отходов, искать пути вовлечения утративших свойства продуктов и материалов в повторный оборот и извлечения из них полезных компонентов, максимально уменьшать объем образования отходов, не подлежащих переработке и дальнейшему использованию, а также строго соблюдать действующее законодательство в области обращения с отходами и охраны окружающей природной среды [19,21-22].

В настоящее время способы утилизации отходов производства можно разделить на следующие группы:

- 1) Захоронение
- 2) Переработка с целью извлечения полезных компонентов
- 3) Термическая переработка [19].

Избавление от отходов с помощью захоронения не решает проблем обеспечения экологической безопасности и противоречит современным требованиям законодательства малоотходных и безотходных технологий. Такой способ является расточительным, ведь на создание и обустройство специализированных площадок для отчуждения отходов требуются значительные финансовые затраты, а также изъятие из хозяйственного оборота земель, зачастую пригодных для ведения сельского хозяйства. Кроме того, данный способ утилизации оказывает пагубное воздействие на состояние окружающей природной среды близ расположения полигонов захоронения [23-25].

Надежные и эффективные способы захоронения отходов, доступные в мировой практике, хоть и отвечают современным экологическим требованиям, достаточно редко находят применение вследствие их дороговизны [19].

Необходимо искать иные способы борьбы с постоянно увеличивающимся количеством отходов. Одним из таких способов является переработка отходов. К сожалению, не все отходы пригодны для повторного использования, к тому же в России сортировка мусора в настоящее время находится не на достаточно высоком уровне [24].

К пригодным для повторного использования отходам можно отнести лишь те материалы и продукты, которые после определенных технологических операций могут стать востребованы в народном хозяйстве (бумага и картон, незагрязненная металлическая тара и тд). Таким образом, к вторичному сырью можно отнести материалы и продукты, которые после использования по прямому назначению могут стать ресурсами для иных, часто несхожих с первоначальными технологических процессов. Для получения нового изделия или сырья необходима отработанная система переработка мусора. В настоящее время для этого разработан целый ряд способов, созданы эффективные технологии, постепенно входящие в нашу жизнь [19].

В прошлом столетии широко применялась технология переработки коммунальных отходов путем компостирования. Суть метода заключалась в том, что в специально вырытые углубления-котлованы сбрасывался мусор, в частности органический, после чего котлован присыпался землёй. Через определенное время отходы разлагались, перегнивали и извлекались с целью использования в качестве удобрений для сельского хозяйства. В настоящее время данный метод претерпел некоторые изменения. Разработаны и внедрены в использование установки для искусственного подогрева скомпостированного мусора. Органика, содержащаяся в отходах, в данных устройствах разлагается значительно быстрее, в ходе процесса образуется биогаз-метан, использующийся для создания биотоплива [19,24].

Появились специализированные организации, деятельность которых связана с созданием «мобильных» станций для переработки отходов. Их применение удобно в небольших поселениях или в фермерских хозяйствах. Содержать подобные станции крупного размера в больших городах невыгодно, ведь на получение конечного продукта требуется много времени, а образовавшееся в результате удобрение не найдет нужного применения, снова встанет вопрос утилизации. Помимо этого, бытовой мусор содержит большое количество не утилизируемых фракций (пластик, стекло и тд), что также усложнит работу таких станций. Создание специализированных заводов по сортировке и последующей переработке отходов экономически невыгодна, потому и не находит широкого применения [23-24].

Термические процессы подразумевают сжигание отходов. Данные процессы применяются для сокращения количества и обезвреживания отходов. Полученные после сжигания остатки также подвергаются захоронению или утилизации. В результате термического разложения значительно сокращается объем отходов, а высвобожденная в ходе процесса энергия может быть использована для получения электроэнергии или обогрева воды для отопительных систем. Подобные комплексы целесообразно размещать в непосредственной близости к полигонам захоронения, чтобы иметь возможность быстрой переработки отходов. Также неподалёку устраивают и полигоны для захоронения переработанных остатков [23-24].

Термические способы переработки можно разделить на прямое и пиролизное сжигание. Первый способ дает возможность получить лишь тепловую энергию, когда как пиролизное сжигание позволяет добыть как жидкостное, так и газообразное топливо. Но стоит помнить о том, что любой способ термической утилизации отходов сопряжен с выбросами в атмосферу продуктов горения, что пагубно влияет на состояние атмосферного воздуха. Даже установка современных фильтрующих устройств не решает проблемы негативного воздействия [23-24].

Плазменная утилизация в настоящее время является наиболее эффективным способом переработки. Процесс обычно проводится в два этапа. На первом происходит измельчение и прессование отходов с целью создания гранулированной структуры.

Полученные гранулы помещают в реактор, где плазменный поток передает им необходимое для приобретения газового состояния энергии. Процесса горения внутри реактора не происходит благодаря наличию специального окислителя. Полученный в ходе плазменного разложения газ схож по составу с природным, но он менее энергоемкий, что тем не менее позволяет использовать его для питания котлов, турбин и дизель-генераторов [23-24]. Данный метод переработки отходов промышленности и ТКО уже много лет применяется в странах Северной Америки, Запад также готовится внедрить технологию. В России данный метод пока не получил распространения. Возможно, основная причина в дороговизне оборудования и эксплуатации подобных установок [23].

2 Исследование производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена с точки зрения воздействия на окружающую среду

2.1 Описание технологического процесса и схемы

2.1.1 Установка дегидрирования изобутана

Установка БК-2 является начальным звеном производства изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ) и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти». К этому производству также относятся установка выделения изобутан-изобутиленовой фракции (БК-3) и установка выделения концентрированного изобутилена (БК-4).

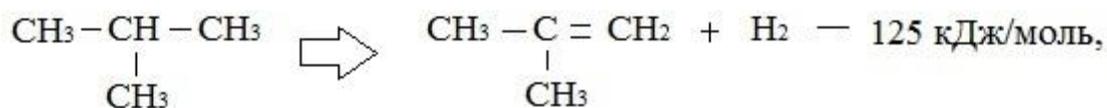
Основной продукцией данного производства является изобутан-изобутиленовая фракция, которая применяется в производстве изопрена, синтетических изопреновых каучуков и в производстве бутилкаучука ООО «СИБУР Тольятти» [26,27].

В качестве основного сырья и материалов в производстве ИИФ на установке БК-2 используют изобутан, пропан и алюмохромовый катализатор марки ИМ-2201.

Установка БК-2 предназначена для получения изобутан-изобутиленовой фракции путем каталитического дегидрирования изобутана.

Процесс дегидрирования углеводорода изобутана осуществляется при повышенных температурах в диапазоне от 530 до 600 °С, рабочее давление процесса не может быть выше 0,65 кгс/см² (0,065 МПа). Процесс осуществляется в «кипящем» псевдосжиженном слое алюмохромкалиевых катализаторов ИМ-2201М или ИМ-2201 [28].

Основной реакцией процесса является реакция дегидрирования, представленная в уравнении 3.



(3)

Изобутановые фракции (сырец и возврат) двумя отдельными потоками поступают на установку. Потоки фракции смешиваются, а получившаяся изобутановая фракция (шихта) поступает в сепаратор, после которых следует в испарители, где перегревается и испаряется с помощью нагретого до высоких температур водяного пара.

Испарившиеся фракции по переточным линиям подаются на змеевики реактора, где осуществляется нагрев сырья до температуры 200-300°C, и охлаждение поднимающегося из нижнего слоя реактора контактного газа, для недопущения температурного разрушения конечного продукта. После закалки в реакторе пары углеводородов поступают в печь, где подвергаются очередному нагреву до более высоких температур (до 570°C) при помощи газов, которые образуются в результате сгорания природного газа, затем перегретая и испаренная шихта переводится в реакторный блок для осуществления процесса дегидрирования.

Установка оснащена двумя реакторными блоками, в работе находится только один. Внутри реактора пары изобутана встречаются с катализатором, расположенным на секционирующих решетках. Всего установлено десять решеток. При контакте с катализатором происходит процесс дегидрирования. В ходе процесса идет поглощение тепла, которое следует непрерывно подводить с испаренным сырьем, выходящим из печи, и с катализатором, который возвращается на решетки из регенератора.

Контактный газ, образованный при осуществлении реакции, проходит последовательную очистку от примесей катализатора на двухступенчатых циклонах, находящихся в верхней части реактора, после этого фракция направляется в котел-утилизатор для охлаждения газа. По мере накопления

остатки уловленного катализатора в виде мелкодисперсной пыли возвращаются в процесс, вновь попадая на верхнюю решетку через стояки циклонов.

После котла-утилизатора охлажденный контактный газ проходит скруббер мокрой очистки С-8, орошаемый водой по двум каскадам, для удаления остатков пыли и охлаждения до температуры 30-50°C, а далее переводится на установку БК-3.

Перед скруббером С-8 установлен проточный гидрозатвор. При завышении давления выше установленной регламентом отметки, газ через гидрозатвор сбрасывается на факельную установку [28].

Кроме основной реакции процесс сопровождается осуществлением побочных процессов, одним из которых является разделение фракции на водорода и углерод. Твердый углерод (частицы кокса) способны накапливаться на поверхности катализатора и забивать мелкие поры, из-за чего катализатор теряет способность к ускорению течения реакции. Для восстановления реакционной способности и активности, а также возвращения катализатора в производственный процесс необходимо осуществлять его восстановление или регенерацию. Процесс осуществляется в регенераторе, куда катализатор, утративший реакционную способность, поступает по перетокам линий из нижней части реактора через десорбирующий стакан реактора. В стакан подается поток азота (ингаза), с помощью которого происходит удаление попавших в поры и на поверхность катализатора частиц кокса.

Регенератор оснащен семью секционирующими решетками, по которым стекает нагретый катализатор. Поток воздуха подается через нижнюю часть регенератора. Процесс восстановления складывается из трех последовательных стадий: 1) выжиг накопленного кокса; 2) окисление катализатора с переходом соединений хрома к шестивалентным; 3) восстановление активности катализатора.

Стадии восстановления катализатора, поддержание температуры процесса и горения топлива осуществляется при помощи воздуха, подаваемого

через воздухонагнетатель. Он установлен под распределительной решеткой в нижней части регенератора.

Процесс выжига кокса на начальном этапе процесса осуществляется по реакции, представленной в уравнении 4.



При сгорании углерода (кокса) соединения хрома переходят из трехвалентного состояния в шестивалентное. Реакция перехода выражена в уравнении 5.



После этого прошедший регенерацию и окисленный до Cr 6+ катализатор поступает в восстановительную емкость, где происходит переход 6-ти валентного хрома в 3-х валентный, при помощи газа-восстановителя. В качестве такого газа используют природный газ. Реакция восстановления показана в уравнении 6.



Газ, участвующий в процессе, подается в нижнюю часть восстановительного стакана (емкости) регенератора.

Загрязненные газы процесса восстановления активности катализатора, которые образуются в результате сгорания углерода и природного газа, при восстановлении катализатора поступают на двухступенчатую очистку. Первая ступень состоит из каскадных циклонов, установленных в верхней части регенератора. С их помощью происходит первичная очистка от мелких частиц катализатора. Уловленная при помощи циклонов пыль, состоящая из частиц катализатора, возвращается на решетки регенератора, ссыпаясь через стояки

циклонов вниз. После первичной очистки газы регенерации поступают в котел-утилизатор для охлаждения. Из котла-утилизатора газы регенерации по перетокам переносятся в скруббер мокрой очистки С-17 I/II, где осуществляется более эффективная очистка от пыли и охлаждение перед поступлением в атмосферу. После прохождения скруббера С-17 I/II очищенные газы регенерации выбрасываются в атмосферу через трубы. Часть дымового газа для дополнительного охлаждения может направляться в холодильник. Скрубберы С-17 I/II имеют разделительную тарелку, вода циркулирует по двум каскадам.

Хранение катализатора осуществляется в специальных бункерах Е-19/I,II,III. Бункеры Е-19/I и Е-19/II предназначены для приема и хранения свежего катализатора, Е-19/III – в основном используется для отходов отработанного.

Восполнение бункеров свежим катализатором осуществляется с помощью железнодорожного транспорта. Катализатор поставляется в цистернах, из которых перекачивается в бункеры Е-19/I,II при помощи пневмотранспорта, также пневмотранспортом катализатор поступает в реакторно-регенераторный блок.

На установке предусмотрена система предохранительных клапанов, излишки углеводородов через клапаны поступают на факел для безопасного обезвреживания.

При несоответствии указанных технологических параметров (давления, уровня, температуры) в аппаратах заданным регламентным значениям, а также для недопущения развития опасных и аварийных ситуаций на установке предусмотрена световая сигнализация, звуковое оповещение и автоматические блокировки [28].

Санитарная очистка газов регенерации реакторно-регенераторных блоков цеха БК-2 до установленных параметров применяется в производстве изобутиленов и фракции с помощью реакции дегидрирования изобутана в «кипящем псевдосжиженном слое» алюмохромового катализатора марки ИМ-

2201 и предназначена для улавливания взвешенных мелкодисперсных частиц катализаторной пыли из газов регенерации перед стравливанием газов в атмосферный воздух.

Год ввода очистных сооружений в эксплуатацию – 1980.

Санитарная очистка разбита на две ступени – I ступень – циклоны регенератора: представлены группами по два соединенных последовательно циклона с двойной перемычкой. Дн – 850 мм, Двн – 812 мм, диаметр выхлопной трубы – 480 мм. Коэффициент гидросопротивления – 105. Внутренний диаметр пылевыгрузочного устройства – 150 мм. Тип пылевыгрузочного устройства – мигалка. II ступень представлена скрубберами №С17 I/II мокрой очистки. Диаметр 2600 мм, высота 19270 мм, каждый аппарат разделен на 2 каскада глухой тарелкой. В нижней части скруббера установлено 4 решетки, в верхней – 10, по которым происходит орошение водой. Регуляция уровня в аппаратах осуществляется с помощью специализированных устройств [28].

Предотвращение завышения давления обеспечивается при помощи проточного гидрозатвора, который работает автоматически. Содержание катализаторного шлама в орошаемой по нижнему каскаду скруббера воде – до 15 г/л.

Вода по нижнему каскаду скруббера циркулирует по системе «скруббер – отстойник» при помощи специального насоса, часть воды непрерывно отводится для осаждения катализаторного шлама в специальное сооружение – отстойник. Осветленная вода по верхнему каскаду циркулирует также с помощью насоса.

В скруббере С-8 также оснащен разделительной тарелкой, разбивающей аппарат на 2 каскада: нижний оборудован 4-мя перфорированными тарелками, в верхнем установлено 10 тарелок. Основная задача нижнего каскада состоит в предварительной отмывке от мелкодисперсной пыли катализатора, уносимой с газами регенерации, в циркулирующем при помощи насоса потоке воды из нижней части скруббера, поданного под глухую тарелку. Часть воды постоянно

отводится по перетокам в отстойник для осаждения шлама, непрерывно накапливающегося в нижнем каскаде. После отстойника отходы катализатора в виде обводненного шлама вывозятся на площадку для захоронения [28].

Верхний каскад скруббера предназначен для охлаждения газа за счет циркулирующей по системе «тарелка-холодильник» воды, поданной в верхнюю часть аппарата.

Скрубберы № 17 I/II изготовлены Дзержинским заводом «Химмаш» в 1972 году. Регенераторы с циклонами изготовлены предприятием п/я А-12-93 в октябре 1972 г. Пенза.

На входе в циклоны: давление до 0,65 атм, температура до 650 °С, влажность до 0,072 кг н 20/кг газа, запыленность до 60 г/м³.

На входе в скруббер давление до 0,65 атм, температура до 350 °С, влажность 0,072 кг н 20/кг газа, запыленность 11 г/м³

Состав сухого воздуха в % объема: азот до 89%, кислород – не менее 6%, СО₂ – до 12%, окись углерода – отсутствует, углеводороды отсутствуют.

Содержание катализаторной пыли в газах регенерации, выбрасываемых в атмосферу после очистки на скруббере саночистки определяется с помощью анализа в лаборатории [28].

Схема очистки выбросов установки БК-2 представлена на рисунке Б.1 в приложении Б.

2.1.2 Установка выделения изобутан-изобутиленовой фракции БК-3.

Газовая смесь с установки дегидрирования изобутана направляется на установку БК-3, предназначенную для выделения ИИФ. Для этого газовая смесь проходит фильтрацию и направляется в компрессор Тк-403 для сжатия до 11,5 кгс/см². После чего смесь проходит через конденсаторы. Затем образованная фракция направляется в отстойную емкость Е-415, а непрореагировавшая смесь подается на низ колонны Кт-418, где происходит выделение углеводородов. Жидкость из отстойника направляется в С-8 [29].

Реакция выделения происходит на тарелках, которыми оборудован аппарат КТ-418. В качестве сорбента используется смесь с низа колонны КТ-437. После выделения С4 смесь, не участвующая в реакции, подается для разделения в сепаратор, а далее поступает для переработки в топливную сеть или стравливается на факел. Насыщенный изобутиленсодержащими газами сорбент с нижней части аппарата поступает на нагрев в теплообменник. Далее смесь направляется в колонну КТ-420, также оборудованную тарелками, для улавливания углеводородов С4. Прореагировавшая смесь через установленные в верхней части аппарата перетоки подается в конденсатор, а оттуда – в отстойную емкость Е-423. Из отстойника часть сырья поступает назад в КТ-420, а излишки направляются в отстойную емкость Е-415. Сырье, содержащее грубую ИИФ, собранное в емкости, должно пройти очистку, для чего подается в стабилизатор КТ-430, для отделения ЛОС.

Абсорбент, утративший активность, откачивается из нижней части КТ-420 и направляется в холодильник, где охлаждается перед подачей в отстойник Е-426. Далее смесь возвращается в КТ-418, а излишки выводятся в отделения Д-12 и 13.

Отделившаяся фракция с нижней части аппарата КТ-430 направляется на отделение тяжелых соединений в аппарат КТ-437. Очищенная фракция подается в дефлегматор, а затем сконденсированная смесь по перетокам поступает в емкость Е-440, при переполнении отстойной емкости, часть смеси отводится на БК-4 или Д-1,а [23].

Для ведения техпроцесса необходимо постоянное охлаждение сырья, для этих целей используются холодильники специально оборудованного отделения. В холодильном отделении БК-3 происходит непрерывное испарение в специальных аппаратах сжиженного пропана.

Испаренный газ подается в сепараторы для разделения, а оттуда попадает в компрессор, где происходит сжатие до рабочего давления, не превышающего 17 кгс/см^2 . Рабочая температура находится в пределах 110-

150 °С. Сжатый пропан охлаждается, а оставшийся в жидком состоянии выводится в коллектор [29].

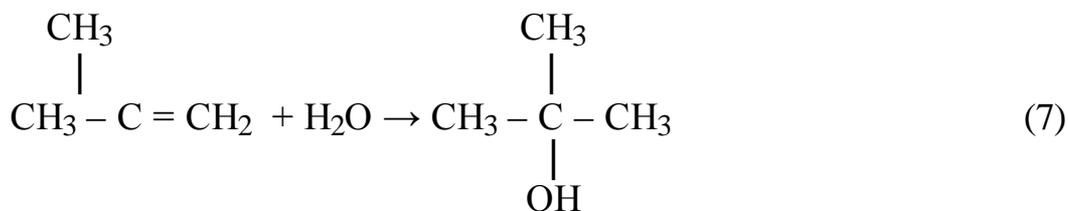
2.1.3. Установка выделения концентрированного изобутилена

Установка БК-4 предназначена для получения изобутилена высокой степени чистоты из изобутилен-содержащих фракций – бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ) установки Д-4, изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ) установки БК-3, изобутана-возврата-ректификата отделения И-3 и возвратного изобутилена установки И-9 установки газоразделения, получения изопрена (И-3-9) [28,29]. Извлечение изобутилена из фракций, содержащих изобутилен, производится в две стадии:

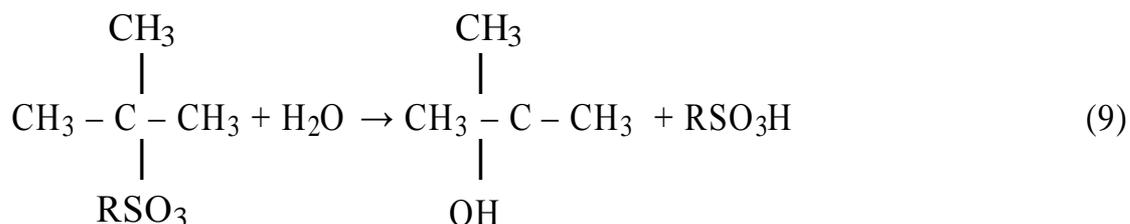
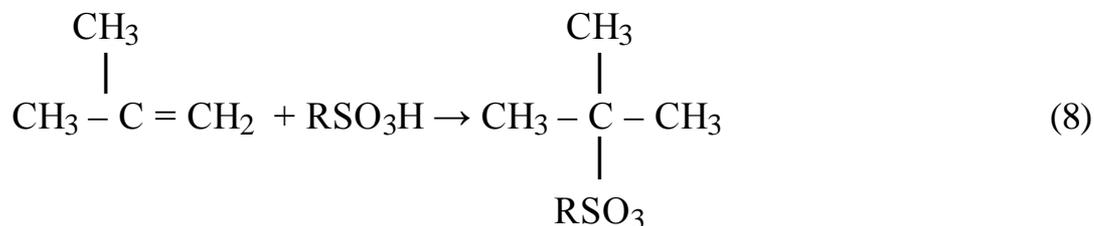
1. Получение из фракции путем гидратации изобутилена в триметилкарбинол.

2. Дегидратация триметилкарбинола в изобутилен.

Гидратация изобутилена происходит по стадиям, указанным в уравнениях 7-9.

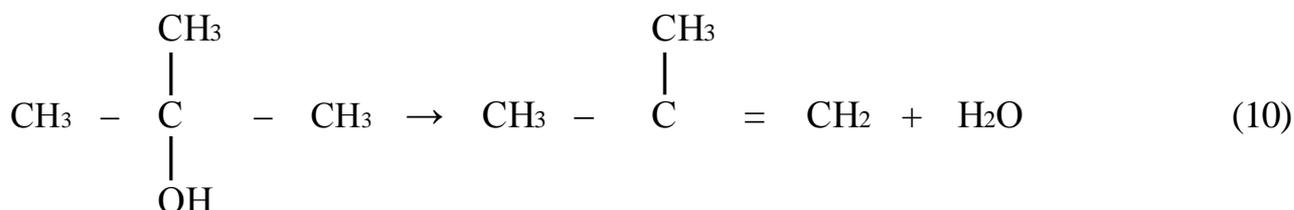


:

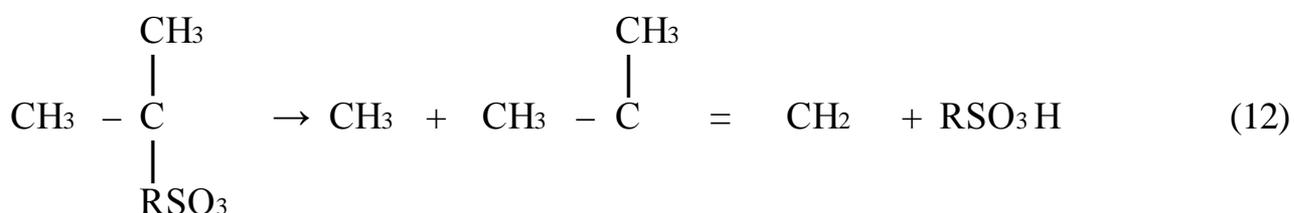
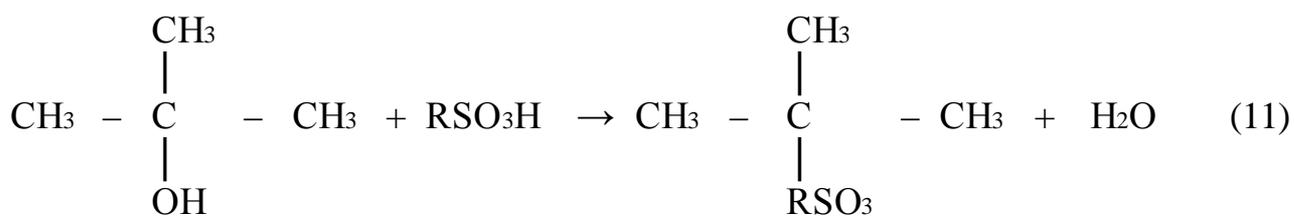


Реакция проходит при температуре в пределах 80-95°C и давлении не более 20,0 кгс/см², в присутствии катализатора КУ-2-23 ФПП.

Дегидратация триметилкарбинола осуществляется в температурных границах от 75 до 95 °С и давлении не более 0,6 кгс/см², также в присутствии катализатора. Реакция представлена в уравнении 10.



или по стадиям, указанным в уравнениях 11-12.



Указанная реакция является эндотермической и осуществляется с поглощением тепла – 12000 ккал/кмоль [29]. Катализатором, ускоряющим процесс, служит гранулированный КУ-2-23ФПП.

Получения концентрированного изобутилена из содержащих исходные продукты фракций можно добиться последовательным проведением следующих трех стадий:

- гидратация, в результате которой получают водный раствор триметилкарбинола (ТМК),

- дегидратация ТМК в н-бутилен, с последующим разделением и осушкой,
- обезвреживанием фузельной воды, содержащей соединения серы.

Технологический процесс полностью автоматизирован, однако допускается ведение процесса в условиях ручного регулирования на период отключения части оборудования для планового ремонта или периодической чистки [29].

Исходными продуктами для ведения техпроцесса на установки выделения изобутилена БК-4 являются БИФ и ИИФ-фракции отделения Д-1 и установки БК-3. После охлаждения фракции направляются в емкость Е-1.

Реакция проводится в аппаратах-гидрататорах Р-5/І-ІІ в присутствии катализатора КУ-2-23ФПП. Возможна как индивидуальная, так и совместная работа аппаратов І-ІІ (в зависимости от объемов выпуска конечного продукта).

Исходный продукт из накопителя Е-1 подается на низ аппаратов-гидрататоров при помощи насосов. При контакте с катализатором происходит расслоение изобутиленсодержащей фракции. Отделенная исходная фракция из верха гидрататора поступает в теплообменник Т-12/І,ІІ., а после него – в емкость-отстойник Е-13 [29].

Технологической схемой предусмотрен возврат неучаствующей в реакции части изобутиленсодержащей фракции в колонну КТ-115 или отделения Д-1, Д-1а с помощью насосов.

Из аппаратов-гидрататоров раствор ТМК с помощью насосов, установленных в нижней части аппаратов, подается на ректификацию в колонну КТ-115.

Температура реакции находится в пределах 80-95⁰С и поддерживается теплообменником Т-63 и холодильником Т-64. При завышении превышении максимально допустимого регламентом давления в гидрататоре Р-5 до 23 кгс/см² включается автоматическая блокировка, останавливающая насосы Н-2, Н-70, Н-99.

Наибольшая эффективность извлечения изобутлена достигается за счет промежуточного отбора фракции, содержащей ТМК из низа гидрататора Р-5/П. Для этого в аппарате установлена глухая тарелка. Под тарелкой исходное сырье расслаивается на углеводородную часть, содержащую триметилкарбинол, и водно-спиртовую часть [29]. Часть, содержащая ТМК, из-под тарелки подается в колонну Кт-95 где происходит дальнейшее разделение.

Промежуточный продукт в виде испаренной фракции из верхней части колонны Кт-115 попадает в конденсатор Т-119 для охлаждения, которое происходит за счет циркулирующей по замкнутому контуру воды. После конденсатора углеводороды поступают в емкость-сборник Е-118 для отстоя воды, а затем в Е-118а, откуда с помощью насосов непрерывно подаются в колонну Кт-115, избыток выводится насосами в отделение Д-1 и Д-1а [29].

Нижний продукт ректификации колонны -115 подается для охлаждения в холодильник Т-121, а после выводится на низ колонны Кн-6 для вывода остатков триметилкарбинола. Колонна Кн-6 до 3,0 м загружена кольцами Рашига.

На верх отмывной колонны Кн-6 при помощи насоса подается фузельная вода. Предварительно для нагрева до нужной температуры вода проходит через теплообменник Т-70а.

После отмывки газообразный продукт попадает в отстойник 0-40, газообразная фракция выводится в испаритель Т-23а, а затем в сборную емкость Е-103. Водная фракция из нижней части колонны подается на ректификацию в аппарат Кт-15 [29].

Из верхней части колонны Кт-15 испаренная фракция ТМК выводится для конденсации в аппарат Т-18, затем в сборник Е-19. В случае накопления сборника до критической отметки, часть продукта с помощью насоса возвращается в колонну Кт-21. Технологической схемой допустим переброс избытка на факел в ручном режиме.

В колонне Кт-21 происходит отделение легких углеводородов от ТМК. Фракция циркулирует через конденсатор Т-23 и отстойник 0-34 [29].

Дегидратация ТМК в н-бутилен, с последующим разделением и осушкой осуществляется в аппарате Р-28 в присутствии катализатора КУ-2-23-ФПП. Установлено два дегидрататора, работа которых может осуществляться одновременно.

Аппараты Р-28 I-II представляют собой двухуровневые колонны, нижняя часть которой предназначена для разделения поступающей фракции, а верхняя для осуществления реакции. Нижний уровень колонн оборудован четырнадцатью тарелками для полного улавливания частиц ТМК из водного раствора [29].

После прохождения дегидрататора прореагировавшая смесь направляется на конденсацию в аппарат Т-30, охлаждаемый за счет циркулирующей по замкнутому контуру воды.

После конденсации промежуточный продукт поступает для отделения газовой фракции в сепаратор О-31. Водный раствор ТМК направляется при помощи насоса в емкость Е-111, после которой возвращается в дегидрататор для смачивания катализатора.

Отделившаяся в результате реакции газовая фракция попадает в нижнюю часть колонны Кт-38, под первую из четырнадцати тарелок. Пары изобутилена из сепаратора О-31 поступают в куб колонны Кт-38 под тарелку № 1. В колонне происходит разделение газовой смеси на изобутиленсодержащие газы и ТМК. Для этого с помощью насосов на тарелки подается охлажденная фузельная вода и обратная вода из холодильника Т-70а

Фузельная вода подается в колонну с помощью насоса по схеме, описанной в рисунке 4.

После отмывки газы, содержащие бутиленовую фракцию, выводятся в сепаратор 0-212 для дальнейшего очередного отделения оставшихся микрокапель жидкой фракции. Далее газ поступает в компрессор для сжатия до

рабочего давления 3 кгс/см². Далее смесь подвергается охлаждению при помощи воды, прошедшей через холодильник, и вновь поступает в компрессор для сжатия до 3,5-6 кгс/см². После этого смесь снова охлаждается и поступает на испарение в аппарат Т-49/1. После прохождения компрессора газовая смесь следует в конденсатор и отстойник. [29].

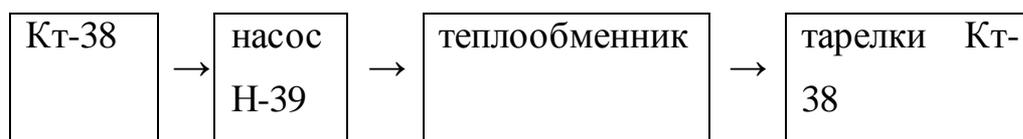


Рисунок 4 – циркуляция фузельной воды

Отделение изобутилена от мономерных молекул и остатков триметилкабинола осуществляется в колонном аппарате Кт-48.

Испаренное сырье проходит через конденсатор в отстойник, а затем сливается в колонну Кт-48. В случае превышения объема избыточное сырье направляется в отстойную емкость О-57.

Обводненный раствор из емкости Е-51 по перетокам направляется в аппарат Кт-38, где происходит дальнейшее разделение фаз. После этого сырье выводится в емкость Е-58, а затем подается насосами в аппарат Кт-53, в котором происходит сушка. Внутри колонны последовательно установлены колпачковые тарелки. Поднимающиеся пары непрерывно отводятся на конденсацию, а далее следуют в емкость О-57 для отстоя и последующего разделения на фазы [29]. А далее отводится на установку БК-5 или Д-1а.

При взаимодействии с прореагировавшим катализатором, вода, циркулирующая в колоннах обогащается ионами серной кислоты. Для этих целей применяются фильтры Пн-71-73 [29].

Катализатор, использующийся для проведения реакции, имеет ограниченный срок службы, необходимо периодическое пополнение свежим катализатором для недопущения ухудшения качества конечного продукта [29].

Пополнение установки свежим катализатором происходит с помощью погрузчиков, которые перевозят катализатор со склада к аппаратам установки. Для того, чтобы не допустить пришествие катализатора в негодность вследствие разрушения, выгрузка в аппараты происходит в ручном режиме через специальные загрузные люки.

Тем же способом происходит пополнение фильтрующим материалов в фильтры Пн-72.

Отработанное сырье выводится из аппаратов при помощи вакуум-насоса с бункером для сбора. Отходы отработанного катализатора и фильтрующих материалов выгружаются из бункера, пакуются в специальную тару и отправляются на продажу либо загружаются в спецтранспорт для вывоза на специализированную площадку для захоронения.

Атмосферные осадки, для недопущения загрязнения почв и грунтовых вод опасными веществами, собираются в специальные емкости Е-124, откуда направляются на очистные сооружения. Качественный и количественный состав осадков, накопленных в емкостях контролируется путем проведения химанализов силами аккредитованной лаборатории, являющейся подразделением предприятия.

Поддержание рабочей температуры технологического оборудования осуществляется за счет циркулирующей по замкнутому контуру воды, охлажденной в холодильной установке.

Излишки углеводородсодержащих смесей из клапанов аппаратов и сборных емкостей подаются для сжигания на факел. Процесс контролируется с помощью специального индикатора, работающего в автоматическом режиме. Предусмотрен также ручной вывод излишек смеси из емкостей в факельное хозяйство через сборные емкости.

Жидкая фаза из технологических аппаратов и клапанов оборудования стекает в сборник Е-69.

Очистка насосов производится через емкости Е-103, 125 с последующим сбросом в факельное хозяйство.

Все двигатели компрессоров установок имеют автоматическую систему защиты от:

- перегрузок и скачков напряжения,
- замыкания,
- минимального напряжения [29].

2.2 Анализ воздействия производства изобутан-изобутиленовой фракции на атмосферный воздух, водный бассейн, характеристика отходов производства

В составе производства ИИФ и изобутилена предприятия ООО «СИБУР Тольятти» находятся три установки :

- Установка получения изобутиленосодержащей фракции путем дегидрирования (БК-2);
- Установка выделения изобутиленосодержащей фракции (БК-3) из контактного газа, являющегося конечным продуктом дегидрирования;
- Установка получения чистого изобутилена (БК-4) из ИИФ при участии гранулированного катализатора КУ-2,23-ФПП. [28,29].

Получения концентрированного изобутилена из содержащих исходные продукты фракций можно добиться последовательным проведением следующих трех стадий:

- гидратация, в результате которой получают водный раствор триметилкарбинола (ТМК),
- дегидратация ТМК в н-бутилен, с последующим разделением и осушкой,
- обезвреживанием фузельной воды, содержащей соединения серы [29].

Выполнение технологических операций сопровождается поступлением в атмосферный воздух 25 вредных (загрязняющих) веществ, относящихся к I-IV классам опасности для ОПС.

На установке дегидрирования БК-2 находится 13 организованных и 1 неорганизованный источник выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, данные о которых обобщены в таблицу №1.

Таблица 1 – источники поступления вредных веществ в атмосферу от установки БК-2.

Оборудование, являющееся источником выброса	Номер на карте-схеме предприятия
Трубы скрубберов санотчистки газов от частиц катализаторной пыли №17-I-II	0098, 0575
Труба печи	0115
Вытяжная вентиляция, трубы насосного отделения	0099, 0579, 0580, 0581, 0582, 0968
Вытяжная вентиляция маслохозяйства	1247
Труба хранилища топлива	0969
Вытяжная вентиляция производственного помещения	0577
Наружная установка	6129

На установке БК-3 расположено 17 организованных и 1 неорганизованный источник выбросов в атмосферу. Данные по источникам представлены в таблице 2.

К источникам выделения относят колонны и аппараты, работающие под избыточным давлением, а также сборные емкости, утечка из которых возможна благодаря неплотностям оборудования и соединительных стыков между деталями.

Таблица 2 – источники поступления вредных веществ в атмосферу от установки БК-3.

Оборудование, являющееся источником выброса	Номер на карте-схеме предприятия
Трубы вытяжек компрессоров	0100, 0583, 0584, 0585, 0586
Дефлекторы компрессоров	0587, 0588, 0589, 0590, 0591, 0592, 0593, 0594, 0595, 0596, 0777
Наружная установка	6101

По данным инвентаризации на установке БК-4 находятся 4 организованных источника выбросов и 1 неорганизованный. Данные по ним обобщены в таблицу 3.

Таблица 3 – источники поступления вредных веществ в атмосферу от установки БК-3.

Оборудование, являющееся источником выброса	Номер на карте-схеме предприятия
Трубы компрессоров, насосы	0102, 0597, 0598
Сборная емкость с метанолом	1190
Наружная установка	6103

К источникам выделения конечного звена производства относят оборудование и аппараты, работающие под давлением: колонны, разделители, емкости для сбора и отстоя. [26].

Полный перечень с наименованиями загрязняющих веществ и объемом выбросов в атмосферный воздух от оборудования установок приведен в таблице 4. Карта расположения установок БК-2, БК-3, БК-4 на территории

предприятия представлена в рисунке 5. Карта-схема с нанесенными источниками выбросов представлена на рисунке А.1 в приложении А.

Таблица 4 - перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу на существующее положение

Код	Наименование [33]	ПДКм.р./ ПДКс.с. мг/м ³ [35-37]	Класс опасности	Выбросы загрязняющих веществ [26]	
				г/сек	т/год
0101	Оксид алюминия (в пересчете на алюминий)	-/0,01	2	0,0718399	1,788037
0203	Шестивалентный хром (в пересчете на хрома(VI) оксид)	-/0,0015	1	0,0178	0,033822
0301	Диоксид азота (Азот(IV) оксид)	0,2/0,04	3	0,0087	0,263088
0304	Оксид азота (Азот(II) оксид)	0,4/0,06	3	0,0066	0,199584
0333	Дигидросульфид (Сероводород)	0,008/-	2	0,0000007	3,15*e-09
0337	Углерод оксид	5/3	4	0,0766222	0,940719
0402	Бутан	200/-	4	0,0092630	0,287733
0405	Пентан	100/25	4	0,029704	0,898254
0410	Метан	50 (ОБУВ)	-	0,0111680	0,337733
0412	Изобутан	15/-	4	1,6511026	50,225823
0416	Предельные углеводороды в смеси (C ₆ -C ₁₀)	50/5	4	0,0005200	0,015702
0418	Пропан	50 (ОБУВ)		2,397999	15,960924
0501	Пентилены (Амилены - смесь изомеров)	1,5/-	4	0,0146870	0,444143
0502	Бут-1-ен (Бутилен)	3/-	4	0,067153	2,03132
0503	1,3-Бутадиен, (Дивинил)	3/1	4	0,121191	4,105706

Продолжение таблицы 4

0514	2-Метилпроп-1-ен (Изобутилен)	10/-	4	2,8322086	65,121883
0516	2-Метилбута-1,3- диен(Изопрен)	0,5/-	3	0,137430	4,155905
0521	Пропен(Пропилен)	3/-	3	0,0094200	0,284847
0526	Этен(Этилен)	3/-	3	0,0006280	0,026821
0602	Бензол	0,3/0,1	2	0,0233240	0,705317
0616	Ксилол (смесь изомеров)	0,2/-	3	0,0551050	1,667455
0621	Метилбензол (Толуол)	0,6/-	3	0,0696870	2,200327
0703	Бенз/а/пирен	0,000001/-	1	0,0000002	0,000004
1068	2-Метилпропан-2- ол (Триметилкарбинол)	0,3 (ОБУВ)	-	0,0422149	1,255122
2735	Масло минеральное нефтяное	0,005 (ОБУВ)	-	0,0004813	0,279041
Итого:				8,2391605	153,22931

Как видно из таблицы, основную часть выбросов представляют вещества 4 класса опасности, но среди поллютантов, поступающих в атмосферный воздух также содержатся и вещества 1 класса опасности [31-36], такие как бенз/а/пирен и соединения шестивалентного хрома. Данные вещества обладают рядом свойств, обуславливающих их опасность для окружающей среды и здоровья человека.

Для недопущения превышения максимальных концентраций поллютантов на границе территории предприятия и в жилой зоне разработан проект и организована специальная санитарная зона (СЗЗ) [27].

В 2014 году ООО «СИБУР Тольятти» совместно с ООО «ИПЭиГ» исполнен и согласован нормативный документ – проект обоснования СЗЗ для основных производственных площадок предприятия, на которое получено сан-

эпид. заключение уполномоченным органом – Федеральной службой по защите прав потребителей.

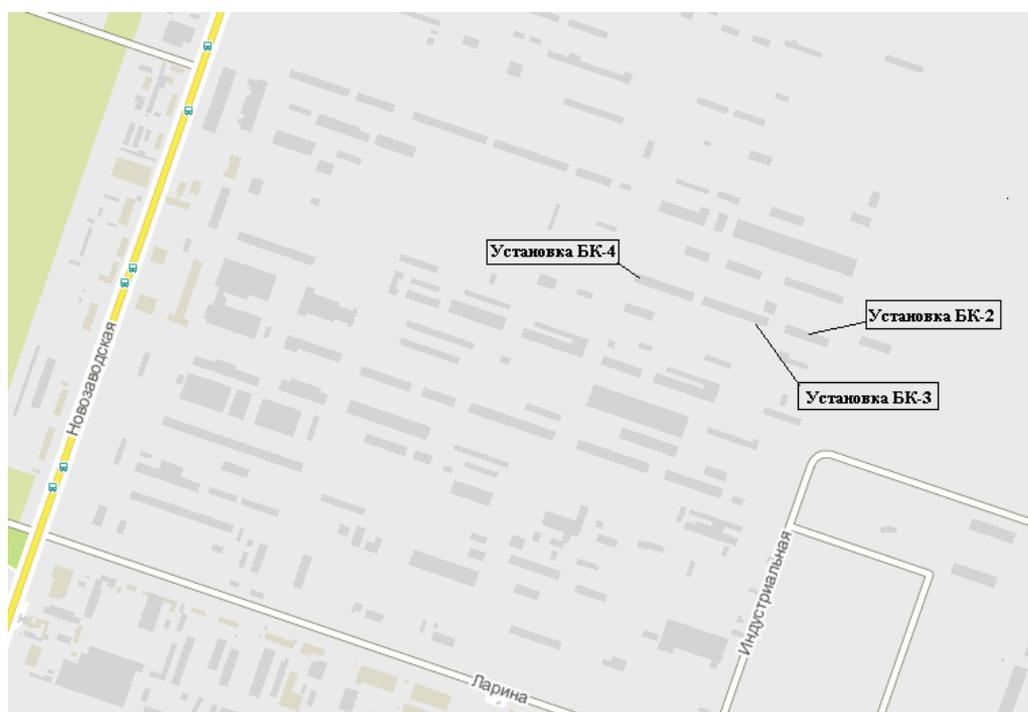


Рисунок 5 – расположение производства ИИФ и изобутилена на территории ООО «СИБУР Тольятти»

Границы СЗЗ производственных площадок ООО «СИБУР Тольятти» располагаются на расстоянии от 0,5 до 1,5км от территории предприятия. Расчет произведен на основании расчета рассеивания вредных веществ в атмосферном воздухе, а также на основании расчета уровня физического воздействия. Проектом определены следующие границы:

- с севера – 0,7-1,5км от промышленной площадки;
- с северо-востока – 0,9 до 1,0 км;
- с востока – 0,91-1,0 км ;
- с юго-востока – 1,0-1,2 км;
- с юга – 1,0-1,5 км;
- с юго-запада – 0,6-1,03 км;
- с запада – 0,7-0,98 км;

- с северо-запада – 0,6-0,7 км [27].

Воздействие производства ИИФ и изобутилена на водный бассейн минимально, в связи с использованием на ООО «СИБУР Тольятти» оборотной системы водоснабжения. Вода для технологических нужд циркулирует по замкнутым технологическим системам и, пройдя первичную механическую очистку (отстойники), возвращается в процесс. Потери воды обусловлены вывозом на специализированный полигон захоронения (шламохранилище) отходов мокрой очистки газов регенерации установки дегидрирования изобутана БК-2 [22,24].

Как и в любом производстве в процессе работы установок БК-2,3,4 производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти» образуются отходы. Производственный процесс сопровождается образованием следующих видов отходов:

- Шлам утратившего реакционные свойства катализатора типа ИМ-2201. Отход образуется в результате очистки грубой фракции перед подачей на БК-3 и газов регенерации от мелкодисперсных частиц катализаторной пыли в скрубберах мокрой очистки при производстве изобутан-изобутиленовой фракции.

- Утративший реакционные свойства катализатор типа ИМ-2201 – состоит из прореагировавшего катализатора, утратившего способность к восстановлению;

- Шлак отработанного катализатора ИМ-2201 образуется в результате очистки контактного газа и газов регенерации от катализаторной пыли в скруббере при производстве изобутан-изобутиленовой фракции,

В процессе выделения чистого изобутилена также образуются отходы производства, представленные в основном:

- Отходы керамических колец Рашига – состоят из смеси элементов, разрушенных в ходе осуществления технологического процесса на установке.

- Отходы катализатора КУ-2ФПП – состоят из утратившего реакционную способность катализатора, не подлежащего восстановлению и возвращению в производственный процесс;

- Утративший потребительские свойства катализатор, содержащий ионы серы, используемый для ускорения течения реакций в процессе производства и выделения чистого изобутилена.

Помимо отходов, образующихся при непосредственном ведении техпроцесса, установки производят также побочные отходы, среди которых:

- Отходы промышленных масел от обслуживания насосов и замены отработанной смазочной жидкости в станках;

- Отходы масел из компрессорного оборудования от обслуживания компрессорных установок, находящихся на балансе производства;

- Металлолом и отходы, содержащие различные цветные металлы в смеси – представляют собой отходы от замены различных деталей оборудования при ремонте;

- Асбесто-графитовая набивка, содержащая менее 15% масла, образование которой связано с заменой уплотнителей в насосах и запорно-регулирующей аппаратуре;

- Загрязненный обтирочный материал, с содержанием масел менее 15%, образование данного вида отходов связано с поддержанием работоспособности оборудования и обеспечением гигиены рабочих мест;

- Загрязненный маслами песок – данный вид отходов образуется при ликвидации проливов нефтепродуктов и уборке территории производства;

- Шлам зачистки емкостей – образуется при уборке и промывке отстойных емкостей на установках;

- Отходы резиноасбестовых изделий, которые образуются в результате списания бракованных и замены отслуживших уплотнителей технологического оборудования;

- Отходы отходов из незагрязненной резины, образование которых также связано с заменой уплотнителей, прокладок и иных частей оборудования из резины;

- Металлолом, состоящий из смеси черных металлов – отходы образуются при замене деталей оборудования и списании бракованных изделий;

- Металлолом и изделия из стали, содержащей легирующие добавки – отходы также образуются при замене деталей оборудования в ходе ремонтных работ и списание бракованных деталей.

Помимо отходов производства на установке также образуются отходы, не связанные напрямую с технологическим процессом. Их получение связано с поддержанием санитарно-гигиенического состояния площадки предприятия, производственных и складских помещений, а также с жизнедеятельностью работников предприятия [30].

Объем образования отходов представлен в таблице 5

Таблица 5 – отходы, образованные в процессе производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти»

Наименование	Код по ФККО	Норматив образования отхода т/год
Шлам отработанного алюмохромового катализатора	31312472394	1736,7
Шлак отработанного алюмохромового катализатора	31601071394	19,950
Отработанный алюмохромовый катализатор	44100402493	744,45
Отходы отработанных сульфокатионитных катализаторов	44111101294	76,000
Отходов колец Рашига	45911021514	6,800
Масла компрессорные отработанные	40613001313	3,080
Лом черных металлов несортированный	46101001205	5,000

Продолжение таблицы 5

Лом легированной стали несортированный	46120001515	4,500
Шлам чистки емкостей	31399651334	3,000
Масла промышленные отработанные	40613001313	0,097
Лом и отходы, содержащие цветные металлы	46201111203	0,936
Обтирочный материал, загрязненный маслами (содержание масел менее 15%)	91920402604	2,656
Песок, загрязненный маслами (содержание масел менее 15%)	91920102394	4,792
Сальниковая набивка асбесто-графитовая, промасленная (содержание масла менее 15%)	91920202604	0,030
Резиноасбестовые отходы (в том числе изделия отработанные и брак)	45570000714	0,500
Резиновые изделия незагрязненные, потерявшие потребительские свойства	74131411724	0,400
Полимерная тара загрязненная	43819000000	1,000
Металлическая тара загрязненная	46811202514	1,000
Смет с территории	73339001714	72,800
Мусор от бытовых помещений организаций несортированный	73310001724	7,910
ИТОГО		2691,601

В ходе производственно-технических процессов производства ИИФ и изобутилена образуются III и IV класса опасности, значительную часть которых (93%) представляют отходы отработанного катализатора ИМ-2201, в состав которого входят соединения алюминия и хрома. Опасность данных отходов для человека и окружающей среды обуславливается наличием в составе соединений хрома, обладающих резорбционными, канцерогенными и мутагенными свойствами [34,35].

Проблема обращения с опасными отходами никак не решается руководством предприятия. Уже много лет опасные отходы складываются на специально оборудованной площадке, продолжая наносить вред окружающей среде.

2.2.1 Характеристика токсичности сырья, полупродуктов, готовой продукции

Продукт производства – ИИФ представляет собой сложную смесь соединений C_3 , нормального бутана, его изомера и непредельного углеводорода изобутилена, являющуюся сырьем, из которого получают чистый изобутилен. На выходе получают изобутилен двух основных сортов – высшего и первого, имеющих различные физико-химические характеристики. В народном хозяйстве изобутилен находит применение во многих отраслях: из него, например, изготавливают каучуки, высокомолекулярные соединения – полиизобутилен, присадочные добавки и тд [28,29].

Для фракции различных сортов предъявляются определенные требования качества, описанные в технологическом регламента. Необходимые свойства продукции указаны в таблице 6.

Таблица 6 – физико-химические показатели изобутан-изобутиленовой фракции

Показатель	Установленный норматив	
	Высший сорт	Первый сорт
Состав по компонентам, %:		
ЛОС до C_3 , менее	0,5	3
Изобутилен, более	47,0	40,0
Бутилены, более	1,0	4,0
Дивинил, менее	0,1	0,3
Углеводороды от C_5 , менее	отс	0,3
Влажность	отс	отс
Массовая доля соединений серы, %, менее	0,007	0,007

По степени воздействия на окружающую природную среду и организм человека фракция изобутан-изобутиленовая относится к IV классу опасности [35].

Максимальная концентрация, присутствие которой в воздухе рабочей зоны не оказывает серьезного пагубного воздействия на здоровье работников, находящихся в зоне непосредственного влияния производственных процессов, находится в пределах 100 мг/м³. В случае превышения концентрации паров фракции в воздухе рабочей зоны оказывается неблагоприятное воздействие на нервную систему работников, а также возможно аллергенное и раздражающее действие на кожные и слизистые покровы. Велико влияние фракции на верхние дыхательные пути [35].

В жидком виде ИИФ способна вызывать обморожение при попадании на открытые участки кожи из-за стремительного испарения продукта при нормальной температуре открытого воздуха. Отравление парами фракции проявляется в общей слабости, сонливости, может также появляться головная боль или ушной звон.

Фракция относится к горючим продуктам, поэтому осуществление техпроцесса требует строгого соблюдения правил противопожарной безопасности [28].

Катализатор ИМ-2201, применяемый в производстве, представляет собой порошковый продукт серо-зеленого цвета. Физико-химические свойства применяемого катализатора [28] обобщены в таблицу 7.

Таблица 7 – свойства алюмохромового катализатора ИМ-2201

Показатель	Установленное количество
Насыпной вес, г/см, не более	1,5
Прочность, более, %	70
Содержание фракции <71 мкм, менее, %	40
Хим.состав, %:	
Алюминия оксиды	70-74
Кремния оксид	9-11
Хрома оксиды	13-15
Калия оксид	3-3,5

2.2.2 Шламохранилище ООО «СИБУР Тольятти»

Специализированные полигоны для хранения обводненных отходов – шламохранилища чаще всего обустраивают в виде емкостей с различными параметрами по ширине и высоте. В случае, если шламохранилище устраивают в естественных формах земляного рельефа, их относят к овражному типу. Если площадка создается путем насыпки на относительно ровном участке земной поверхности – накопитель будет называться насыпным. Заполненный до критического объема накопитель подлежит консервации и последующей рекультивации.

С экологической и санитарно-гигиенической точки зрения накопители целесообразнее располагать за пределами основной производственной площадки и подвозить отходы при помощи пневмотранспорта или специально оборудованными для перевозки отходов автомобилями.

Как и любые отходы производства шламы и шлаки представляют опасность для окружающей природной среды. Прежде всего опасное воздействие отходов проявляется в возможности попадания, в случае нарушения целостности тары или несоблюдения правил перевозки и разгрузки, в верхние слои почвы, а при близком залегании грунтовых вод, велика вероятность их загрязнения опасными веществами, входящими в состав отходов. Основная опасность для атмосферного воздуха состоит в попадании мелкодисперсных частиц пыли при пересыпке отходов и поступлением дополнительных вредных веществ в результате естественного испарения. Кроме того обустройство такого накопителя требует выведения из хозяйственного оборота земельных участков, зачастую пригодных для ведения сельского хозяйства или строительных нужд, значительное ухудшение естественных ландшафтов, восстановление которых представляет значительные сложности даже после ликвидации и рекультивации накопителя [24, 37].

ООО «СИБУР Тольятти» имеет на балансе собственный лицензированный полигон для накопления отходов, представляющие собой емкость, огражденную насыпными валиками. Дно шламохранилища выстлано пленочным экраном, исключающим возможность фильтрации отходов в почву в случае аварийного разлива. Разгрузка происходит с помощью специальных лотков в трех специально обустроенных площадках. Проектом шламохранилища не предусмотрены какие-либо отстойные емкости, водозаборы, отсутствуют насосы и трубопровод.

Максимальный проектный объем хранилища – 64,5 тыс. м³, заявленная проектом площадь – 34,1 тыс.м².

Ограждение шламохранилища выполнено в виде защитной дамбы, представленной в основном суглинками. Напора насыпная дамба не имеет. Попадание поверхностного стока в шламонакопитель исключено. Пленочный экран, предотвращающий фильтрацию, выполнен из 0,3 мм полиэтилена, выложенного по дну емкости. Ей же защищены боковые стенки дамбы. В качестве стабилизирующего материала применяется сажа.

Площадка специально оборудована для накопления и длительного хранения отходов установки дегидрирования, содержащих опасные соединения хрома – шламов и шлаков отработанного алюмохромового катализатора типа ИМ-2201. Проектный срок разработки и накопления шламохранилища до критической отметки – 20 лет [28].

Шламонакопитель на предприятии ООО «СИБУР Тольятти» расположен за пределами основных производственных цехов, перевозка отходов до пункта разгрузки осуществляется спецтранспортом, оборудованным всем необходимым для этих целей оборудованием. Вывоз осуществляется по мере накопления отходов на установке БК-2. Расположение шламонакопителя на территории ООО «СИБУР Тольятти» показано на рисунке 6.



Рисунок 6 – расположение шламохранилища

2.2.3 Воздействие шестивалентного хрома на окружающую среду

Наиболее часто хром встречается в виде соединений со степенью окисления 0, +2, +3 и +6. Наиболее опасными с биологической и токсической точки зрения являются трех- и шестивалентные соединения хрома. Наиболее опасным является последние – соединения со степенью окисления +6. [26,35].

Химически активные вещества, содержащие в своем составе хром, способны приводить к образованию язв на слизистых оболочках и кожных покровах, а также к поражению дыхательных путей, вплоть до образования сквозных отверстий и утрате эластичности тканей.

Доказано токсическое действие данных соединений на пищеварительную систему человека, в частности желудочно-кишечный тракт. Также наблюдается поражение тканей и негативные изменения в печени и почках, а также в сердце и сосудах.

Хром является сильным аллергеном и способен вызывать приступы, схожие с астмой, способен приводить к повышению чувствительности кожных покровов и развитию воспалительных заболеваний (так называемых «хромовых экзем»).

На первом месте по показателям опасности стоит шестивалентный хром, следом за ним идет трехвалентный.

Известно влияние на деятельность клеток живого организма, способное привести к образованию злокачественных новообразований. Профессиональный рак способен проявиться даже через 15 лет, независимо от частоты контакта с соединениями. Чаще всего происходит поражение легких и желудка.

Хром (VI) способен проникать через плацентарный мешок, а также выделяться с грудным молоком при вскармливании; для него характерно токсическое действие на эмбрионы, а также действие на сперматозоиды, приводящее к резкому снижению их способности к оплодотворению [26,35].

Пороговое воздействие, после которого наблюдаются все признаки острого отравления, находится в пределах $0,0025 \text{ мг/м}^3$. Высокая концентрация аэрозолей хрома в воздухе приводит к появлению признаков простуды – насморку и чиханию. При продолжительном воздействии могут возникать носовые кровотечения и острый ринит.

Длительное воздействие приводит к развитию хронического отравления, при котором поражаются легкие (возможно развитие астмы, пневмонии и даже рака легких. Повышен риск возникновения вегетососудистой дистонии и ишемической болезни) и желудок (появление язв, эрозий, воспалительных процессов в пищеводе, желудке и на всем протяжении кишечника. Возможно развитие гастрита и язвенной болезни). Интенсивное лечение не дает гарантии полного восстановления всех функций внутренних органов, если контакт с опасными соединениями продолжается в ходе лечения или после него [35].

Удается проследить последовательные изменения в печени от незначительных нарушений до диагностированного гепатита. Такие же изменения прослеживаются и в сердечно-сосудистой системе, приводящие к сердечной недостаточности, снижению эластичности сосудов, что в свою очередь ведет к нарушению кровоснабжения организма.

Подводя итог, следует подчеркнуть, что длительное вдыхание аэрозолей соединений хрома (VI) и хрома (III) ведет к субатрофическим изменениям слизистых оболочек дыхательных путей, их изъязвлению, перфорации хрящевой части носовой перегородки, поражению органов дыхания, вплоть до развития пневмосклероза. Особую опасность данные соединения представляют для таких групп лиц как беременные женщины – при воздействии хрома снижается уровень плацентарного гормона, и дети. Однако увеличение аллергозов (бронхиальная астма, аллергический ринит) наблюдается вне зависимости от пола и возраста [29].

Хром шестивалентный:

- 1) Сильнейший канцероген
- 2) Относится к 1 классу опасности, доказано резорбтивное действие на организм человека.
- 3) Установленный норматив для атмосферного воздуха: ПДКсс – 0,0015 мг/м³[35].

Соединения трехвалентного хрома:

- 1) Класс опасности до настоящего времени не определен.
- 2) Установленный норматив: ОБУВ – 0,01 мг/м³[36].

3 Технологические-технологические решения по снижению негативного воздействия производства на окружающую среду

3.1 Предложение по модернизации пылеулавливающего оборудования установки дегидрирования изобутана БК-2

Основными проблемами производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена можно назвать поступление в атмосферный воздух шестивалентного хрома – вещества I класса опасности и образование большого количества отходов алюмохромового катализатора (в виде шлама и шлака) в результате работы установки дегидрирования изобутана БК-2, начального звена производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти» [26,28-30].

Изучение технологических-технологических процессов на установке БК-2 производства ИИФ и изобутилена «СИБУР Тольятти» и аналогичных производств в Российской Федерации и за рубежом, а также анализ научных достижений последних лет подчеркнули необходимость разработки и внедрения мероприятий, направленных на снижение выбросов вредных веществ в атмосферный воздух.

Пылеулавливающее оборудование установки БК-2 введено в эксплуатацию более 40 лет назад и при действующих мощностях не способно обеспечить высокую степень улавливания опасных примесей из газов регенерации процесса дегидрирования. В ходе анализа технико-технологических процессов производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена были изучены технологические регламенты работы установки дегидрирования изобутана БК-2 за 2014-2017 годы [38,39], данные по выбросам шестивалентного хрома обобщены в таблице 8.

Опираясь на представленные результаты, можно сделать вывод о несовершенстве системы пылеулавливания на установке дегидрирования

изобутана БК-2 и необходимости внедрения прогрессивных решений для улучшения процесса очистки газов регенерации от катализаторной пыли, содержащей в своем составе опасные примеси хрома. Улучшить процесс очистки отходящих газов возможно посредством замены циклонных групп регенератора Р-5 установки БК-2.

Таблица 8 – данные по выбросам скруббера С-17 установки БК-2

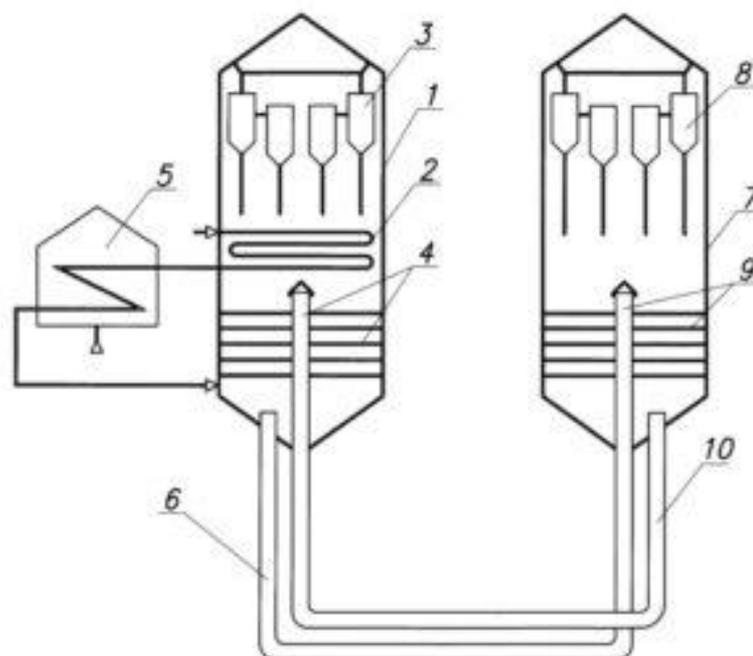
	Дата отбора					
	19.08.14	19.12.14	08.02.15	12.12.15	20.09.16	14.12.17
Результат отбора: г/сек	0,0008	0,00079	0,00083	0,00074	0,00065	0,0007
мг/м ³	0,16	0,16	0,17	0,15	0,13	0,14

В настоящий момент регенератор оснащен групповыми циклонами типа ЦН-15 и ЦН-24 диаметром 800 мм в парной связке, пропускная способность которых не обеспечивает должной степени очистки от катализаторной пыли. Эффективность очистки по регламенту не превышает 79%, а фактически составляет около 70% что не обеспечивает необходимого уровня удаления из запыленных газов неорганических примесей, перед поступлением на скруббер мокрой очистки с последующим выбросом в атмосферу [38,39].

Схематично реакторно-регенераторный блок установки дегидрирования представлен на рисунках 7-8.

Эффективность улавливания мелко- и среднedisперсных частиц из запыленных газов в циклонах различной конструкции обусловлена такими параметрами как гидравлическое сопротивление и скорость движения потока [5].

В ходе технологических операций образуется большое количество запыленных газов. В данном случае целесообразно использовать циклоны цилиндрической либо конической конструкции, аналогичные тем, что уже установлены в реакторном и регенераторном блоках установки дегидрирования [40-42]. Существующее расположение циклонов представлено на рисунке 9.



1 –реактор; 2 – закалочный змеевик; 3– циклоны реактора; 4 – внутренние устройства реактора; 5 – печь нагрева сырья; 6 – переток (транспортная линия) закоксованного катализатора; 7 – регенератор; 8 – циклоны регенератора; 9 – внутренние устройства регенератора; 10 – переток (транспортная линия) регенерированного катализатора

Рисунок 7 - схема реакторно-регенераторного блока

Современные аналоги, имеющие одинаковые диаметры и наклон входного патрубка, обладают существенно лучшими характеристиками и обеспечивают более высокую степень очистки. К примеру, циклонные аппараты ЦН-15 НИИОГАЗ при прочих равных характеристиках обеспечивают эффективность улавливания пыли до 85%, что выше текущей эффективности [42].

Характеристика циклона ЦН-15 800 представлена в таблице 9.

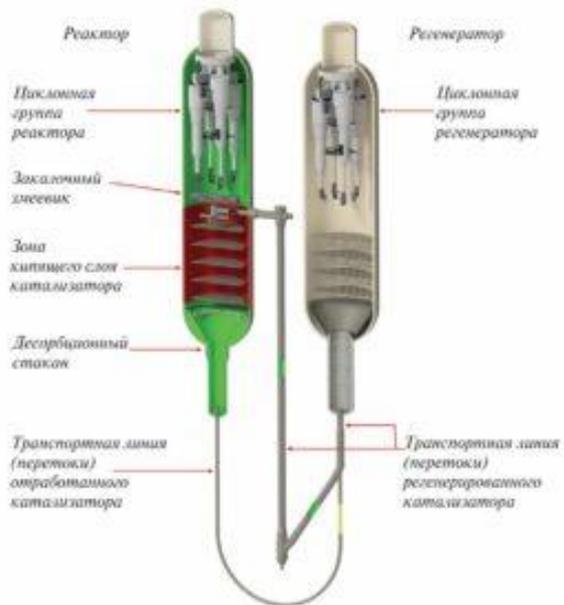


Рисунок 8 – общий вид ректора и регенератора установки дегидрирования изобутана с группами циклонов

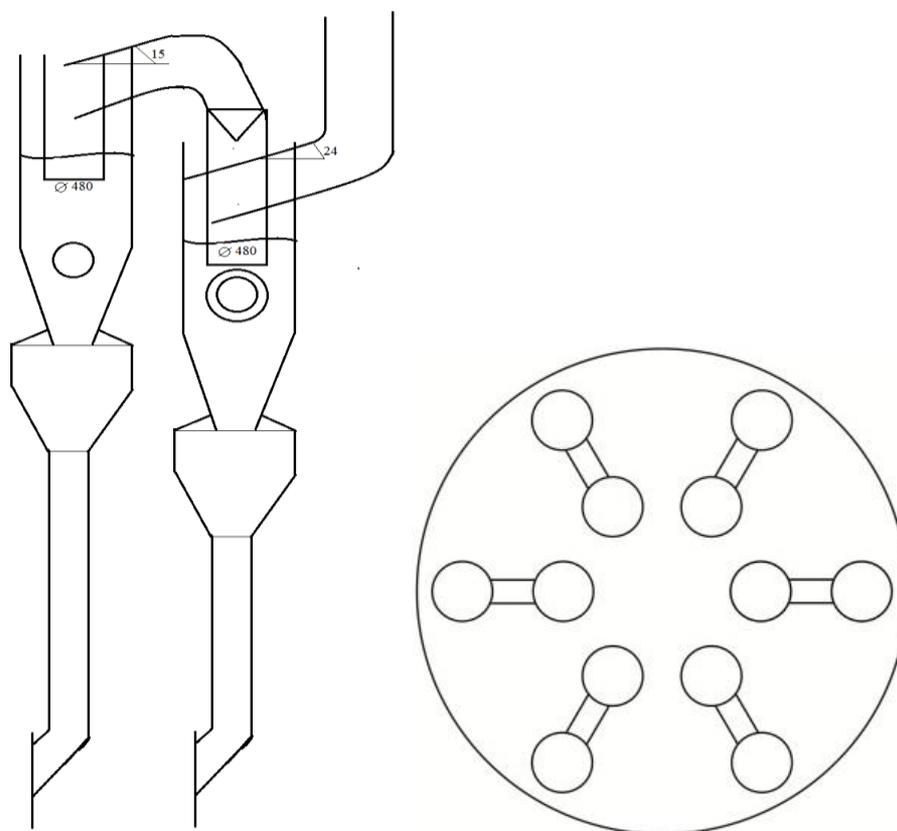


Рисунок 9 – общий вид групп циклонов регенератора установки БК-2

Таблица 9 – техническая характеристика циклона ЦН-15 (800мм)

Производительность по воздуху м ³ /ч	Концентрация пыли в очищаемом газе, г/м ³	Температура очищаемого газа, °С, не более	Давление, кПа (кгс/м ²), не более	КПД	Масса, кг
11600-13500	1000	400	5(500)	76-85%	1440

Циклон типа СЦН-40 в настоящее время является наиболее эффективным аппаратом для улавливания мелко- и среднедисперсных пылей. За счет более высокой интенсивности вращения газового потока внутри аппарата и понижению скорости стока к выходной трубе достигается более высокая производительность даже по сравнению с циклоном ЦН-15, являющимся универсальной моделью. К тому же этот тип циклонов в меньшей степени подвержен износу и забиваемости по сравнению с аналогичными моделями [42].

Характеристики циклона СЦН-40 представлены в таблице 10.

Таблица 10 – основные характеристики циклона СЦН-40 (800мм)

Производительность по воздуху м ³ /ч	Концентрация пыли в очищаемом газе, г/м ³	Температура очищаемого газа, °С, не более	Давление, кПа (кгс/м ²), не более	КПД	Масса, кг
11570-13740	1000	400	5(500)	83-94%	1880

Из таблиц 9-10 видно, что при незначительно отличающейся производительности циклон СЦН-40 показывает значительно лучший процент очистки запыленных газов. Это обуславливается особенностями конструкции элементов циклона, позволяющими создавать более закрученный поток воздуха внутри аппарата.

Внедрение данного типа аппаратов позволит улучшить эффективность первой ступени очистки газов, загрязненных катализаторной пылью на 13-24%, не повлечет за собой дополнительных затрат на внеплановое техническое обслуживание и не приведет к дополнительному расходу электроэнергии.

3.2 Обоснование перехода на более эффективный катализатор

Еще одной существенной проблемой производства ИИФ и изобутилена является большое количество отходов катализаторов (шлама и шлака).

В настоящий момент для реакции дегидрирования используется алюмохромовый катализатор ИМ-2201. Его расход на единицу продукции очень большой – до 22 кг. Ежегодно образуется около 2000 т отходов отработанного катализатора в виде шлама и шлака, которые вывозятся на специализированный полигон захоронения, находящийся на территории ООО «СИБУР Тольятти» [30].

Одним из главных недостатков алюмохромового катализатора марки ИМ-2201, является его низкая механическая прочность. Свежий катализатор, загруженный в систему, разрушается в основном дроблением частиц уже в первые сутки работы. Разрушение катализатора обуславливает большой унос его с контактным газом и газами регенерации, который необходимо восполнять подпиткой свежего. Кроме того, большие трудности связаны с утилизацией токсичного отработанного катализатора и катализаторного шлама, содержащих шестивалентный хром [20,43].

Разработаны более эффективные катализаторы [43-45] для процесса дегидрирования углеводородов, одним из которых является катализатор КДМ-М. Обладая большей механической прочностью и улучшенной каталитической активностью, использование данного катализатора будет способствовать увеличению выхода изобутилена на 2-4% масс, снижению расходных норм

сырья на 4% и уменьшению температуры процесса на 20°C, что повлечет дополнительную экономию на электроэнергии.

Основные показатели процесса представлены в таблице 11:

Таблица 11 – Показатели процесса дегидрирования

Температура техпроцесса	Изобутан-изобутилен			
	Максимальный выход продукта, %		Реакционная способность, %	
	КДМ-М	ИМ-2201	КДМ-М	ИМ-2201
560-580°C	47-48	43-44	92-96	93-94
580-600°C	54-55	51-52	89-91	87-88

В процессе дегидрирования возможно использование смесового катализатора ИМ-2201+КДМ-М в различных пропорциях 20:80, 30:70 и тд.

Катализатор ИМ-2201 по сравнению с катализатором КДМ обладает большей первоначальной активностью, но уступает ему по механической прочности. Структура частиц катализатора КДМ-М обладает сильным абразивным действием и в процессе работы истирает оборудование и приводит к сравнительно быстрому измельчению катализатора ИМ-2201, следствием чего является повышенный унос катализатора и снижение его активности. Смесь катализаторов приводит к повышенному коксообразованию, как следствие, снижению межремонтного пробега реакторных блоков, разрушению футеровки катализаторопроводов (перетоков) между реактором и регенератором РБ. Таким образом, можно сделать вывод о нецелесообразности совместного использования катализаторов КДМ и ИМ-2201 для осуществления реакции.

Расход катализатора КДМ-М значительно ниже по сравнению с ИМ-2201. На тонну изобутилена расходуется всего 9 кг катализатора КДМ-М против 22кг катализатора ИМ-2201 [20]. Замена катализатора в процессе дегидрирования на КДМ-М позволит сократить образование хромсодержащего шлама и шлака более, чем в 2 раза, а также снизит финансовые затраты на покупку свежего катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экологическая безопасность – неотъемлемая и немаловажная составляющая национальной безопасности государства, без которой невозможно добиться устойчивого развития общества и поддержания требуемого качества окружающей среды.

Промышленные предприятия, в том числе нефтехимические, являются источниками поступления в окружающую природную среду широкого спектра загрязнителей, со многими из которых природа не в состоянии справиться естественным путем. Нынешнее поколение уже столкнулось с последствиями потребительского отношения к компонентам природной среды, потому экологические проблемы в настоящий момент стоят перед человечеством наиболее остро. Для сохранения окружающей нас среды необходимо разрабатывать и внедрять современные технологии и методы очистки природных компонентов от различных загрязнителей, а также рационального использования ресурсов.

Целью магистерской диссертации являлось исследование путей эффективного уменьшения негативного воздействия на окружающую среду производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена ООО «СИБУР Тольятти».

В соответствии с тематикой диссертации были рассмотрены актуальные на сегодняшний день методы и технологии, позволяющие снизить нагрузку на компоненты окружающей среды: атмосферный воздух, водные объекты, почвы, а также решить проблему накопления опасных отходов промышленных производств. На выбор конкретного метода влияет ряд важных факторов, прежде всего это физические и химические свойства поллютантов, их масса либо объем, температура и состав. Не менее значимым фактором является экономическая составляющая.

На основании изученного теоретического материала произведен анализ технико-технологических процессов производства ООО «СИБУР Тольятти», установлено, что в производстве ежегодно образуется более 2000т отходов III и V класса опасности. Наиболее значимой проблемой является большой объем образования отходов алюмохромового катализатора на начальном звене производства – установке дегидрирования изобутана БК-2.

В атмосферу от организованных и неорганизованных источников производства поступают вещества I-IV классов опасности в общем объеме – более 150 т/год. Наибольшую опасность представляет хром VI (1 класс опасности), обладающий резорбтивным, аллергенным и канцерогенным действием.

Изучение работы установки дегидрирования за последние 5 лет позволило выявить проблему низкой эффективности пылеулавливающего оборудования реакторно-регенераторного блока. Замена средств защиты атмосферы на более современные аппараты позволит повысить эффективность улавливания катализаторной пыли из газовых выбросов более чем на 20% без необходимости снижения мощностей производства.

Другая существенная проблема – образование большого количества отходов отработанного катализатора может быть решена путем перехода на более современный продукт. Замена катализатора позволит увеличить объемы производства, а также время межремонтного пробега аппаратов пылеулавливания за счет улучшенных физических и химических свойств.

Внедрение описанного комплекса методов позволит сократить поступление в атмосферу катализаторной пыли, содержащей опасные соединения хрома, и приведет к уменьшению образования отходов очистки газовых выбросов в атмосферу – шлама и шлака отработанного алюмохромового катализатора без необходимости снижения производственных мощностей. Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности внедрения указанных методов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Федеральный закон №7-ФЗ «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002г. [Электронный ресурс] СПС «КонсультантПлюс» [URL:http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/) (дата обращения 29 марта 2018г)
2. Костин, А.А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов / Костин А.А. – М.:Ломоносовъ, 2013. – 176с.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016году». – М.: Минприроды России; НИА-Природа. -2017. -270с.
4. Смурнов, А.В. Современное состояние атмосферного воздуха / А.В. Смуров, В.В. Снакин, Н.Г. Комарова. // Экология России (Учебник), 2-е издание, 2012 г., с. 12–33.
5. Балабеков, О.С. Очистка газов в химической промышленности / О.С. Балабеков, Л.Ш. Балтабаев. – М.:Химия. – 1991. 256 с.
6. Страус, В. Промышленная очистка газов/ В.Страус. – М.: Химия. – 1981.- 616с.
7. Власенко, В.М. Каталитическая очистка газов/ В.М. Власенко. – Киев: Техніка, - 1973. – 200 с.
8. Маргарил, Е.Р. Основы рационального природопользования: учебное пособие / Е.Р. Маргарил, В.Н. Локетт. – М.:КДУ. – 2008г. 460 с.
9. Родионов, А.И. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, В.В.Зенков, Г.С.Соловьев. – М.:Химия, 1985г. – 325с.
10. Бобков, А.С. Охрана труда и экологическая безопасность в химической промышленности: учебник для вузов.изд. 2-е/ А.С. Бобков, А.А. Блинов, И.А. Роздин, Е.И. Хабарова. – М.: Химия. – 1998. – 400 с.

11. Волова, Т.Г. Биотехнология/ Т.Г. Волова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. -1999, – 251 с.
12. Винаров, А.Ю. Эффективность биотехнологических методов окружающей среды/ А.Ю. Винаров// Биозащита и биобезопасность. – 2012. – Т.4, №4(13). – с. 52-58
13. Василенко, Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод. 2009г. – 132с.
14. Иванов, Л.Р. Проектирование сооружений для очистки сточных вод (Справочное пособие к СНиП 2.04.03-85)// официальное издание, М.:Строиздат, 1990г. – 30с.
15. Исаева, А.В. Удаление механических примесей //Экология производства. №11. 2014г. с.59-60.
16. Дуров, Б.С. Флотационная очистка сточных вод. – М.: Новые технологии. 2003г. – 59с.
17. Большаков, Н.Ю. Биологические методы очистки сточных вод от органических веществ и биогенных элементов// Экология производства. 2014г. №5. с.52-56
18. Кривошеин, Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: Учеб.пос./ Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л.Лапин. – М.:Высшая школа, 2003г. – 48с.
19. Петракова, Г.Р. Проблемы комплексной переработки отходов производства и экологическая стратегия развития предприятия химической промышленности (на примере ОАО «Нижнекамскнефтехим»)/ Г.Р. Петракова// Вестник КГУ. – 2014. - №4. – с. 214-217.
20. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 33-2017г.: - М. Бюро НДТ, 2017г. – 132с.

21. Федеральный закон №219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон Об охране окружающей среды и отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 21.07.2014г. [Электронный ресурс] СПС «КонсультантПлюс» URL http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/ (дата обращения 29 марта 2018г)
22. Федеральный закон №89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998г. [Электронный ресурс] СПС «КонсультантПлюс» URL http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_165823/ (дата обращения 29 марта 2018г)
23. Гарина В.М., Соколова Г.Н. Обращение с опасными отходами. Учебное пособие. М: Перспектива2007 г.–220с.
24. Безопасное обращение с отходами: сборник нормативно-методических документов. – 5-е изд. – Санкт-Петербург: Интеграл: Петрохим-Технология, 2006г., – 576с.
25. Санитарная очистка и уборка населённых мест. Справочник. Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, М.: “Стройиздат”, 1990 г., - 413с.
26. Проект нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу для ООО «Тольяттикаучук». Выполнен ООО «Городской центр экспертиз – Экология», - 2016г., – 710с.
27. Проект обоснования размеров и границ единой санитарно-защитной зоны для основных площадок ООО «Тольяттикаучук» и ЗАО «Тольяттисинтез». Выполнен ООО «Институт прикладной эпидемиологии и гигиены», – 2014г.,– 380с.
28. Технологический регламент производства изобутан-изобутиленовой фракции ТР-БК-2,3-32-13. Выполнен ЗАО «Тольятти-Синтез», - 2013г., - 423с.

29. Технологический регламент производства изобутилена высокой степени чистоты ТР-БК-4-35-09. Выполнен ЗАО «Тольятти-Синтез», - 2009г., - 570с.
30. Проект нормативов образования отходов и лимитов на их размещение ООО «Тольяттикаучук». Выполнен ООО «ТольяттиКаучук»– 2014г. – 282с.
31. Федеральный закон №96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха» от 4.05.1999г. [Электронный ресурс] СПС «КонсультантПлюс» URL http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_22971/ (дата обращения 12 апреля 2018г.)
32. Федеральный закон №52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 30.03.1999г. [Электронный ресурс] СПС «КонсультантПлюс» URL http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_22841/ (дата обращения 13 апреля 2018г.)
33. ГОСТ 17.2.1.04-77 Охрана природы. Атмосфера. Источники и метеорологические факторы загрязнения, промышленные выбросы. Термины и определения (с Изменением № 1). Утв. Постановлением государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28 июня 1977г. – 11с.
34. Методическое пособие по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, НИИ Атмосфера, 2012 г. – 63с.
35. ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» (утв. Главным государственным санитарным врачом 21.05.03 г.) – 86с.
36. ГН 2.1.6.2309-07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест»

- (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 19 декабря 2007 г. N 92) - 22с.
37. СНиП 2.07.01-89 «Градостроительство. Планировка и застройка городских и сельских поселений». (утв. постановлением Госстроя СССР от 16 мая 1989 г. N 78), - 68с.
 38. Протоколы результатов измерений в пробах промышленных выбросов в атмосферу по установке: дегидрирования изобутана (БК-2). ООО «ТольяттиКаучук», 2014-2017г., - 12с.
 39. Технические отчеты о работе установки БК-2 за 2014-2018г. ООО «СИБУР Тольятти», - 14с.
 40. Jackson, R. Mechanical equipment for removing grit and dust from gases / R. Jackson. – Leatherhead: The British Coal Research Association, 1963. – 281 p.
 41. Greenfield, R. R. High efficiency cyclone dust collector / R. R. Greenfield // Filtration and separation. – 1989. – Vol. 26, № 4. – P. 272–274.
 42. ООО «Вентоборудование-Тверь» Газоочистное оборудование. Циклоны, 2017г. – 37с.
 43. Патент 7010350 Японии, В 01 J23/26. Способ получения катализатора процесса дегидрирования / Iezzi R., Bartolini A., Vuonomo F.; заявитель и патентообладатель SunamuPurogetsuchi SPA. - №8521180; Заявл. 17.06.1985; Оpubл. 08.02.1995.
 44. Marcilly, Ch. Active Phases in Chromia-Alumina Dehydrogenation Catalysts Текст. / Ch. Marcilly, B. Delmon // Journal of Catalysis. -1972. V. 24. - P.336.
 45. Патент 7012038 США НКИ7, B01J 23/00. Paraffin dehydrogenation catalyst Текст. / S. Alerasool, H.E. Manning, Engelhard Corporation. № 170297; Заявл. 12.06.2002; Оpubл. 14.03.2006.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

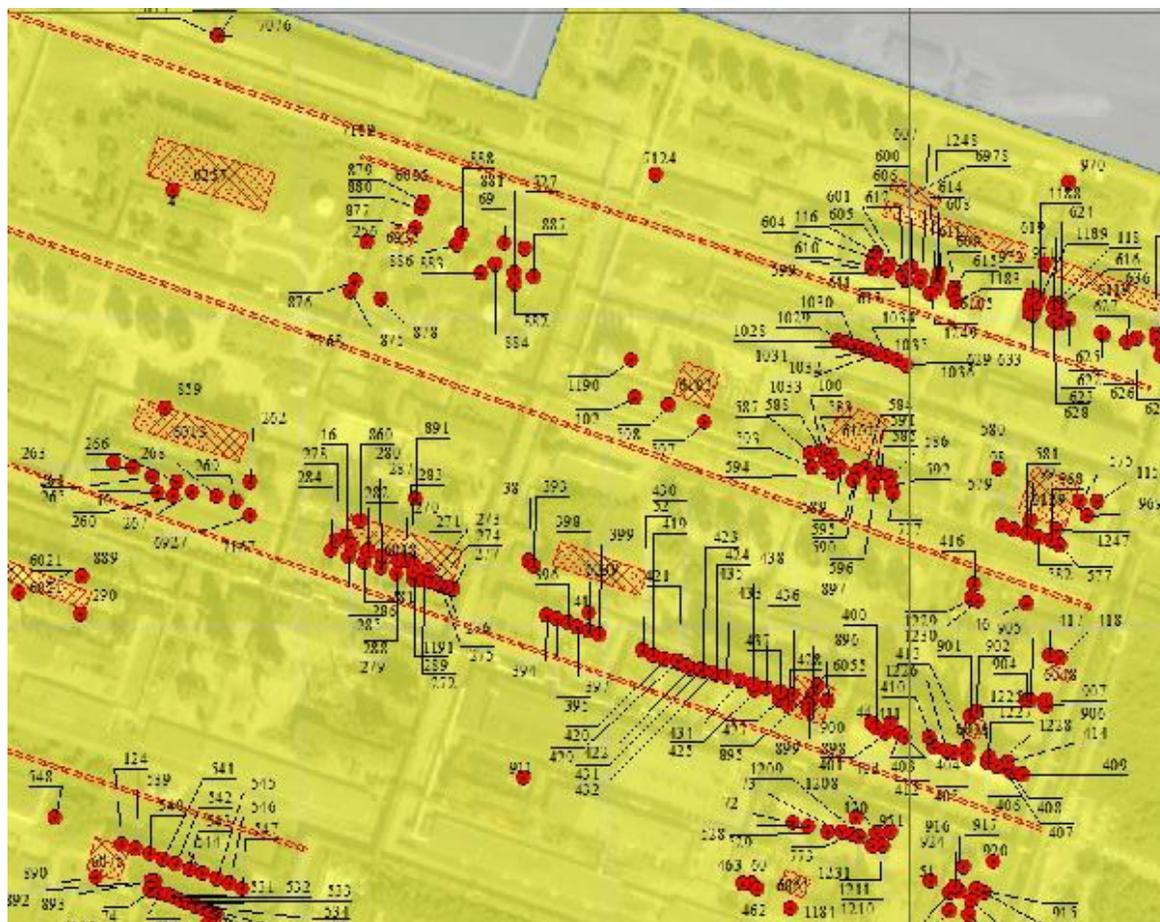


Рисунок А.1 – источники выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферу

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

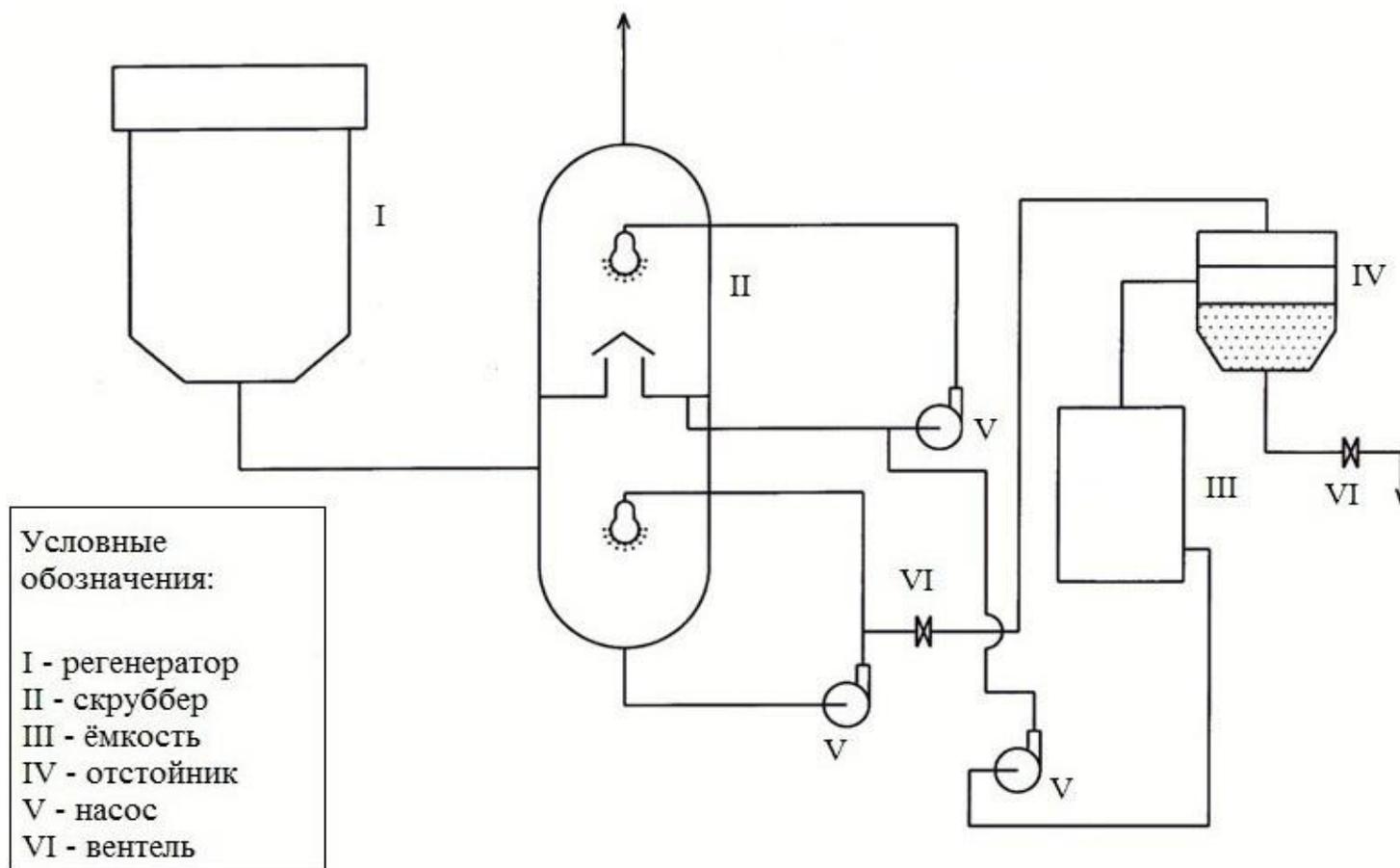


Рисунок Б.1 – существующая схема очистки выбросов установки БК-2