

А. Ш. БАЙДУЛЛАЕВА

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБА ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗА ПРИ ХРАНЕНИИ СЕРЫ

Проблема хранения элементарной серы в местах очистки нефти и газа от сопутствующих включений, в том числе и серы, является актуальной для нефтегазовой отрасли Казахстана. Одним из крупнейших предприятий, где имеются крупные склады элементарной серы (табл. 1), является СП «Тенгизшевройл» (ТШО), созданное 3 апреля 1993 г. Сера там хранится в виде блоков под открытым небом, а для продажи ее предлагается гранулировать.

С момента деятельности СП «Тенгизшевройл» на промплощадках было 4,5 млн т серы [1]. Затем ежегодно это количество увеличивалось в среднем на 1,5 тыс. т, а прогноз на 2005 г. составляет более 1,6 тыс. т (табл. 1).

Таблица 1. Основные производственные показатели предприятия

Показатели	Годы				
	2001	2002	2003	2004	2005
Товарная нефть, млн т	12,002	12,671	12,346	12,187	12,671
Сера, тыс. т	1412,8	1469,9	1601,000	1413,7	1605,6
В том числе:					
Налив серы на карты	1395,853	1395,791	1251,000	265,534	0
Реализация	16,982	74,109	350,000	1148,19	1605,595

Предполагается, что в целях создания оптимальных условий для реализации серы на рынке будут построены установки для грануляции серы. Однако неустойчивость рынка серы заставляет предусмотреть создание условий для временного, а возможно и длительного, экологически безопасного, хранения серы.

Согласно межгосударственному стандарту ГОСТ 127.1-93 допускается хранение комовой серы на открытых площадках. Однако практика показывает, что при таком хранении происходят растрескивание блоков серы и выделение токсичных газов в атмосферу как в летнее, так и в зимнее время [2].

Для оценки уровня загрязнения компонентов окружающей среды токсичными веществами отходов производства и потребления (ОПП), размещенных в соответствующих накопителях, проведен анализ существующего экологического состояния компонентов природной среды [3].

Расчет уровня загрязнения атмосферного воздуха в районе размещения площадки временного хранения серы (расчетный) выполнен на ЭВМ по программе ПК ЭРА.

Основными источниками выбросов загрязняющих веществ на площадке временного хранения серы являются:

неплотности соединений и оборудования КТЛ 1; неплотности соединений и оборудования КТЛ 2;

насосная КТЛ 1; насосная КТЛ 2;

сероналивная эстакада;

заливка серы на карты КТЛ 1; заливка серы на карты КТЛ 2.

Выбросы по площадке временного хранения серы приняты по согласованному проекту ПДВ. В процессе хранения серы будут выбрасываться загрязняющие вещества 5 наименований 2–4 классов санитарной опасности. Перечень загрязняющих веществ с указанием количества выбросов представлен в табл. 1.

Загрязняющие вещества будут выбрасываться на 12 источниках выбросов загрязняющих веществ, из них организованных – 7 источников, неорганизованных – 5 источников.

Анализ результатов расчетов показывает, что превышение ПДК загрязняющих веществ на границе СЗЗ не наблюдается. Максимальные значения ПДК на границе СЗЗ наблюдаются по сероводороду – 0,83345 ПДК, сере элементарной – 0,18711 ПДК и группе суммации сероводород + сернистый ангидрид – 0,83469 ПДК. По остальным веществам загрязнение на границе СЗЗ не превышает 0,1 ПДК. Экологическое состояние атмосферы в районе площадки временного хранения серы характеризуется как допустимое [4]. Расчетный уровень загрязнения атмосферного воздуха на границе СЗЗ полигона с перечнем источников, дающих наибольшие вклады, представлен в табл. 2.

Таблица 1. Перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу

Код загр. вещества	Вещество	ПДК максим., разовая, мг/м ³	ПДК средне-суточная, мг/м ³	ОБУВ ориентир. безопас. УВ, мг/м ³	Класс опасности	Выброс вещества, т/с	Выброс вещества, т/год	Значение КОВ (М/ПДК)** а	Категория опасности вещества
0331	Сера элементарная			0,07		0,27502	1,4251	15,0617	3
1706	Диметилдисульфид	0,7			4	0,0056006	1,22682	1,657	3
0370	Углерода сероокись			0,1		0,0004006	0,11042	1,0933	3
Вещества, обладающие эффектом суммарного вредного воздействия									
0333	Сероводород	0,008			2	0,378208	18,49776	23617,7162	1
0330	Ангидрид сернистый	0,5	0,05		3	0,03682	9,29196	185,8392	3
	Всего:					0,6960	30,5521	23821,4	
Суммарный коэффициент опасности: 23821,4									
Категория опасности: 2									

Таблица 2. Расчетный уровень загрязнения атмосферного воздуха на границе СЗЗ полигона с перечнем источников, дающих наибольшие вклады

Код вещества группы суммации	Вещество	Расчетная максимальная приземная концентрация (общая и без учета фона), доля ПДК, мг/м ³		Координаты точек с максимальной приземной концентрацией		Источники, дающие наибольший вклад в макс. концентрацию			Принадлежность источника (производство, цех, участок)
		в жилой зоне	на границе санитарно-защитной зоны	в жилой зоне	на границе СЗЗ	№ ист.	% вклада		
							ЖЗ	СЗЗ	
Загрязняющие вещества									
0330	Ангидрид сернистый		0,00364/0,00182		83835/15280	*			
0331	Сера элементарная		0,18711/0,0131		85642/16351	6160		79,0	КТЛП. Устанровка 600. Склад серы
0333	Сероводород		0,83345/0,00667		86607/15350	0103 6093		18,9 57,8	КТЛП. Устанровка 600. Склад серы
0370	Углерода сероокись		0,01183/0,00118		**	0114 0100 0101		3,3 25,0 25,0	КТЛП. Устанровка 600. Склад серы
1706	Диметил-сульфид		0,01183/0,00118		**	0114 0100 0101 0114		25,0 25,0 25,0	КТЛП. Устанровка 600. Склад серы
Группы суммации									
300330	Ангидрид сернистый		0,83469		86607/15350	6093		57,7	КТЛП. Устанровка 600. Склад серы
0333	Сероводород				86607/15351	0103 0114		30,0 3,3	КТЛП. Устанровка 600. Склад серы
<p><i>Примечание.</i> X/Y = ** – расчеты не проводились. Расчетная концентрация принята на уровне максимально возможной (теоретически).</p> <p>Номер источника = * если максимальная расчетная концентрация > 0,001 ПДК. (В этом случае вкладчики не определяются.)</p>									

При хранении комовой серы в блоках выделяются серосодержащие газы и серная пыль, которые интенсивно загрязняют окружающую среду, нанося значительный урон флоре и фауне этого региона. Выделение серосодержащих газов из объемов хранящейся серы возможно при условии изменения ее температуры в процессе хранения. Так, с повышением температуры в объеме серы за счет ее окисления и самонагрева механизм выделения серосодержащих газов можно объяснить возникновением конвективных токов. Конвективные потоки воздуха, выходящие в атмосферу их окисляющегося объема, проходят вверх. Так как выделяющиеся серосодержащие газы (H_2S , SO_2 , меркаптаны) обладают большим удельным весом, чем воздух, то их молекулы после выделения из гранул будут стремиться вниз. Однако с увеличением скорости конвективного потока воздуха с ростом температуры выделяющиеся газы будут выноситься из объема серы и распространяться в окружающей среде. Нами было установлено, что удельное газовыделение из объема серы с повышением температуры носит нелинейный характер и может быть описано зависимостью вида

$$G_{SO_2} = A \cdot e^{BT} \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{с)}, \quad (1)$$

где A и B – постоянные коэффициенты, определяемые экспериментально.

Лабораторными экспериментами также установлено, что интенсивность выделения серосодержащих газов (сероводород, сернистый ангидрид) имеет особенность. При этом выявлено, что интенсивность выделения указанных газов с понижением температуры также растет до определенного значения, затем стабилизируется и при положительных температурах увеличивается согласно зависимости (1). Это указывает на то, что загрязнение оставшимися в сере газами может происходить как в летний, так и в зимний периоды года.

Для определения динамики изменения температуры в объеме окисляющейся комовой серы необходимо изучить его термодинамическое состояние в естественных климатических условиях.

При хранении комовой серы в насыпном виде на складах перед отправкой потребителю происхо-

дит интенсивное газовыделение при изменении температуры серы в результате окислительных процессов и влияния естественной солнечной радиации.

Примем, что насыпной объем комовой серы представляет собой однородную изотропную среду (навал) насыпной плотностью γ , теплоемкостью C , теплопроводностью λ и пористостью P . Внутри этого объема имеются равномерно распределенные источники выделения тепла Q_1 от окислительных процессов, с поверхности влияет температура движущегося воздуха T_g и солнечная радиация Q_2 , внутри навала движется воздух и осуществляется теплообмен Q_3 за счет конвекции. Тогда температурное поле в навале комовой серы можно представить неоднородным дифференциальным уравнением теплопроводности

$$(1 - P)C\gamma \frac{\partial T}{\partial \tau} = (1 - P)\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_1 + Q_2 - Q_3. \quad (2)$$

Для решения уравнения (2) необходимо определить начальные и граничные условия. После образования комовой серы в навале высотой h примем, что температура серы равна T_0 и соответствует начальному времени, т.е.

$$T|_{\tau=0} = T_0, \quad (x, y, z > 0). \quad (3)$$

На границах поверхности навала и его основания будет происходить теплообмен соответственно с атмосферой и подготовленным под склад бетонным основаниям, т.е.

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} + \alpha_s (T - T_g)|_{z=0} = 0, \quad (\tau > 0) \quad (4)$$

и

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} - \lambda \delta \frac{\partial T \delta}{\partial z} \Big|_{z=h} = 0, \quad (\tau > 0), \quad (5)$$

α_s и T_g – соответственно коэффициент поверхностной теплоотдачи, Вт/(м²·К) и температура воздуха, К; λ_δ и T_δ – соответственно коэффициент теплопроводности бетонного основания, Вт/(м·К) и температура бетона, К.

При некоторых упрощающих предположениях температурный режим в объеме хранящейся комовой серы можно описать аналитическим выражением

$$T = T_0 + 2\sigma \sum_{n=1}^{\infty} A \times \left\{ \frac{1 - e^{-\left[a \left(\frac{\mu_n}{h} \right)^2 - \beta\alpha \right] \tau}}{a \left(\frac{\mu_n}{h} \right)^2 - \beta\mu + \alpha} - \frac{e^{\chi\tau} - e^{-\left[a \left(\frac{\mu_n}{h} \right)^2 - \beta\mu + \alpha + \chi \right] \tau}}{a \left(\frac{\mu_n}{h} \right)^2 - (\beta\mu - \alpha + \chi)} \right\} \times \left\{ \cos \frac{\mu_n}{h} z - \frac{B}{\mu_n} \sin \frac{\mu_n}{h} z \right\}, \quad (7)$$

где $\beta = C_k q u_0 / C_p \gamma$, $\sigma = \beta S_0$, $\mu_n = \eta_n h$, η_n – корень характеристического уравнения.

Таким образом, зная динамику изменения температурного режима в объеме окисляющейся комовой серы, можно определить степень загрязнения окружающей среды серосодержащими газами.

Для снижения степени загрязнения окружающей среды серой при ее хранении нами предлагается хранить ее не в комовом, а в гранулированном состоянии. При этом гранулометрический состав объема серы из гранул должен быть подобран таким образом, чтобы не происходило самонагревания серы в объеме.

Для описания изменения термодинамического состояния гранулированной окисляющейся серы на складе при хранении в свободном насыпном виде рассмотрим уравнение вида [5]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + b - dT \quad (8)$$

с начальными и граничными условиями:

$$T(\tau, x)_{\tau=0} = T_2 + \frac{x}{h} (T_2 - T_2), \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} T(\tau, x)_{x=0} &= T_2, \\ T(\tau, x)_{x=h} &= T_3, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где

$$b = \frac{S_0}{C_p \gamma} C_k U q + \frac{\alpha_v T_6}{(1 - \Pi) C_p \gamma}, \quad (11)$$

$$d = \frac{\alpha_v}{(1 - \Pi) C_p \gamma},$$

где T и $T_в$ – температура в окисляющемся объеме соответственно серы и воздуха, K ; C_k – концентрация кислорода в объеме гранулированной серы, доли ед.; S_0 – площадь поверхности взаимодействия кислорода и гранул серы в объеме, m^2/m^3 ; q – удельное тепловыделение при окислении серы кислородом воздуха, $Дж/м^3$; α_v – коэффициент объемной теплоотдачи, $Вт/м^3 \cdot К$.

Решение задачи (8)–(10) будет иметь вид

$$T_p(\tau, x) = T_2 + \frac{x}{h} (T_3 - T_2) + \frac{2}{\pi} \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k(d + a\lambda_k^2)} \left[b - dT_2 - (b - dT_3)(-1)^k \right] \times \left[1 - e^{-\left(d + a\lambda_k^2 \right) \tau} \right] \sin \frac{k\pi}{h} x. \quad (12)$$

Анализ результатов расчета по формуле (12) показывает, что термодинамическое состояние при окислении гранулированной серы зависит от комплекса факторов, в том числе и от первоначального значения температуры серы. Из анализа выражения (12) также видно, что при значении

$$b - dT_2 - (b - dT_3)(-1)^k = 0$$

изменение температуры со временем не будет происходить.

Отсюда определим, что при $k=1$ величина b будет равна

$$b = \frac{(T_2 - T_3)d}{2}.$$

При подстановке значения b , описываемого выражением (11), можно определить суммарную площадь поверхности гранул, а следовательно, и гранулометрический состав навала серы из гранул, при которых не будут происходить самонагревание серы в объеме и выделение серосодержащих газов и пыли в окружающую среду.

Это достигается путем определения площади поверхности окисления серы в единице объема S_0 , а затем и среднего радиуса изготавливаемых гранул для хранения их в штабеле, при которых не будет происходить процесс самонагревания и возгорания серы. При этом площадь S_0 определяется из выражения

$$S_0 = \frac{\alpha_v}{1-P} [T_2 - T_3] / C_k Uq \text{ м}^3/\text{м}^3, \quad (13)$$

где α_v – коэффициент объемной теплоотдачи, Вт/м³·К; P – пористость объема из гранулированной серы, доли ед.; T_2, T_3 – температура соответственно на поверхности объема серы и в его основании; $K; q$ – удельное тепловыделение при окислении гранулированной серы кислородом воздуха, Дж/м³; U – скорость сорбции кислорода гранулированной серой, м³/(м²·с).

После определения S_0 рассчитывают средний радиус гранулы в объеме по формуле

$$R_{cp} = \frac{3V(1-P)}{S_0}, \quad (14)$$

где V – единичный объем гранулированной серы, м³.

Для хранения серы в штабеле изготавливаются и отбираются гранулы размером не менее R_{cp} . Гранулы размером менее R_{cp} вновь возвращаются на грануляцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмеджанов Т.К., Аязбаев Е.Х. и др. Пути утилизации твердых серных отходов нефтегазовой промышленности // Материалы 2-й международной научно-практической

конференции «Транспорт Евразии, взгляд в XXI век». Алматы: КазАТК, 2002. С. 106-108.

2. Ахмеджанов Т.К., Аязбаев Е.Х., Байдуллаева А.Ш. Оценка температурно-газового состояния объема из гранулированной серы на складах нефтегазоперерабатывающих предприятий // Химическое и нефтегазовое машиностроение. М., 2005. №11. С. 35.

3. Методические указания по определению уровня загрязнения компонентов окружающей среды токсичными веществами отходов производства и потребления. РНД 03.3.0.4.01-96.

4. Проект нормативов образования и лимитов размещения отходов на 2003 год для ТОО «Тенгизшевройл». КАПЭ.

5. Ахмеджанов Т.К. и др. Математические модели самонагревания полезных ископаемых. Алматы: Наука, 2002. С. 248.

Резюме

Мұнай және газ өңдеу мекемелерінің қоймаларында күкіртті сақтау кезінде газдың бөлінуін болдырмайтын тәсілді аналитикалық зерттеудің нәтижелері баяндалған.

Summary

In article results of analytical research of a way of prevention of liberation of gas are stated at storage of sulfur in warehouses of oil and gas refinery enterprises.

УДК 622.271:622.822

Поступила 12.12.06г.