

Г.Б.Кожемякин, В.Р.Румянцев, Б.М.Рибисайло, Е.М. Ярошенко**АНАЛИЗ МЕТОДОВ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ СЕРЫ В АТМОСФЕРУ ОТ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ***Запорожская государственная инженерная академия*

Розробка нового електрохімічного способу вилучення сполук сірки з нафти дозволить зменшити викиди до атмосфери оксидів сірки, які утворюються при спалюванні нафтопродуктів, а саме мазуту, який є паливом при веденні мартенівського процесу отримання сталі.

Разработка нового электрохимического способа удаления соединений серы из нефти позволит сократить выбросы в атмосферу оксидов серы, образующихся при сжигании нефтепродуктов, в частности, мазута, являющегося топливом при ведении мартеновского процесса выплавки стали.

Введение. При нынешнем уровне развития технологий актуальными остаются проблемы сокращения выбросов в окружающую среду от технологических агрегатов металлургического производства.

Для снижения выбросов в атмосферу диоксида серы с отходящими газами от мартеновских печей Украины необходимо уменьшать содержание серосодержащих соединений в используемом топливе, в частности в мазуте.

Обычно мазут содержит 83...85% углерода и 10...11% водорода, остальное - влага, зола и сера. Содержание серы в мартеновских мазутах колеблется в пределах 0,5...0,7% [1]. Однако значительный расход мазута приводит к образованию в газах, отходящих от мартеновской печи большого количества диоксида серы вызывает необходимость разработки технологий, позволяющих снизить количество серосодержащих соединений в данном виде топлива.

Самым рациональным для решения поставленной задачи представляется использование бессернистого мазута, который является продуктом перегонки сырой нефти, или удаление сернистых соединений из применяемых видов мазута.

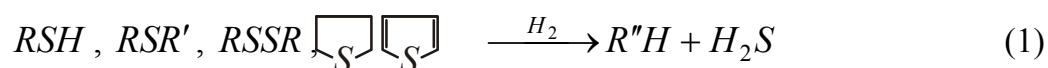
Существующие методы очистки нефти от серы можно разделить на два направления [2]:

- разрушение сераорганических соединений и их удаление из топлива;
- селективное извлечение органических соединений серы.

Первая группа методов предусматривает адсорбционно-каталитическое удаление серы в присутствии адсорбентов и катализаторов, а также удаление серы при помощи микроорганизмов.

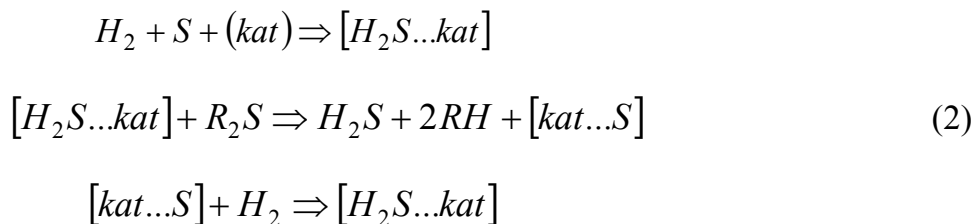
Ко второй группе относятся экстракционные методы и способы окислительного десульфирования.

Каталитическая гидроочистка основана на селективном гидрогенолизе C-S-связей, протекает с образованием сероводорода, а также углеводородов, и позволяет снизить содержание серы на 85...97%. Гидрогенолиз является характерной реакцией для всех групп органических соединений серы (ОСС):



Катализаторами гидродесульфирования ОСС являются оксиды или сульфиды кобальта, молибдена, вольфрама, никеля и железа или их смеси на оксиде алюминия.

В Институте химии нефти СО РАН [3] предложена схема реакции ОСС с сульфидированными Al_2O_3 - CoO - MoO_3 -катализаторами (kat):



Процесс гидроочистки легких и средних дистиллятов весьма эффективен и широко используется в промышленности; основные трудности возникают при гидроочистке тяжелых фракций и остатков нефти. Успешное развитие процессов гидрообессеривания остаточного сырья определяется достижениями в области создания катализаторов.

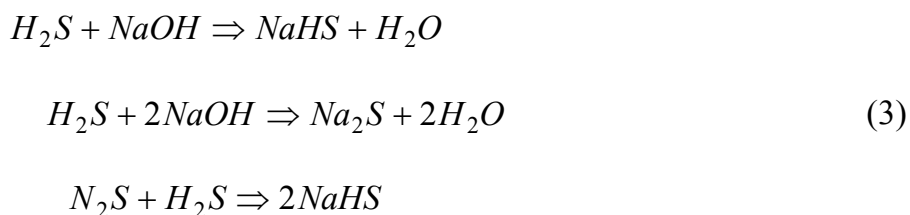
В практике, особенно в лабораторной, широко применяются *сорбционные методы* выделения сернистых соединений. В качестве адсорбентов используют силикагели, оксид алюминия, глинистые минералы.

Биодесульфуризация нефти предусматривает аэробные и анаэробные трансформации ОСС, сопровождаемые образованием легкоудаляемых водорастворимых продуктов, причем главное условие заключается в избирательном удалении серы без деструкции остальных компонентов нефти. Передовые позиции в создании промышленной биотехнологии десульфуризации занимают американские и японские фирмы. Недостатки данного способа – его стоимость и температурный режим.

Наибольшим распространением из перечисленных методов для очистки легких фракций получила щелочная очистка.

Легкие фракции (бензино-лигроиновые) содержат преимущественно низкомолекулярные сернистые соединения, часть из которых представлена сероводородом и легкими меркаптанами. Сероводород и меркаптаны, а также часть остальных сернистых соединений, можно удалить сравнительно простыми по технологическому оформлению химическими методами, например *щелочной очисткой*.

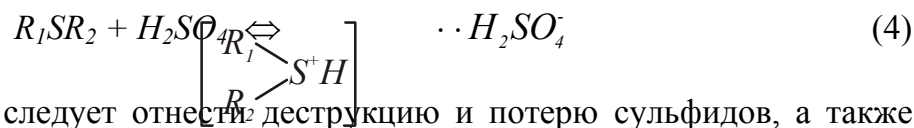
При щелочной очистке сероводород реагирует с образованием кислых и средних солей [4]:



К недостаткам щелочной очистки следует отнести безвозвратные потери дорогого реагента и образование трудноутилизуемых сернисто-щелочных стоков.

Наиболее эффективным физико-химическим методом удаления серы является *экстракция ОСС* минеральными и органическими кислотами. Данный метод представляет интерес для получения товарных продуктов – сернистых концентратов, при этом технология очистки нефтепродуктов является побочной.

Сераорганические соединения, являясь слабыми основаниями [5], легко образуют с серной кислотой сульфониевые соединения:



К недостаткам метода следует отнести деструкцию и потерю сульфидов, а также большой расход серной кислоты: для получения 1 кг концентрата сульфидов требуется около 13...16 кг концентрированной серной кислоты.

Более эффективным экстрагентом является хлорная кислота, однако ее взрывоопасность и высокая стоимость не позволяют ей конкурировать с серной кислотой.

В качестве экстрагентов применяют также фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, жидкий сернистый ангидрид, сульфолан, фтористый водовод [6]. Степень экстракции сернистых соединений в значительной мере определяется их природой.

Методы окисления основаны на модификации функциональных групп и давно используются для удаления сернистых соединений из нефтепродуктов, что связано с легкостью отделения углеводородов от кислородсодержащих продуктов окисления соединений серы. Перспективность метода окисления обусловлена возможностью практического использования образующихся сульфоксидов и сульфонов.

Возможность получения сульфоксидов и сульфонов из нефтяного сырья основывается на исследовании относительной окисляемости двухвалентной серы и углеводородов разных групп, которые показали, что окислительные потенциалы сульфидов значительно ниже окислительных потенциалов ароматических углеводородов и циклических сульфидов. Это способствует более быстрому их окислению до сульфоксидов и сульфонов.

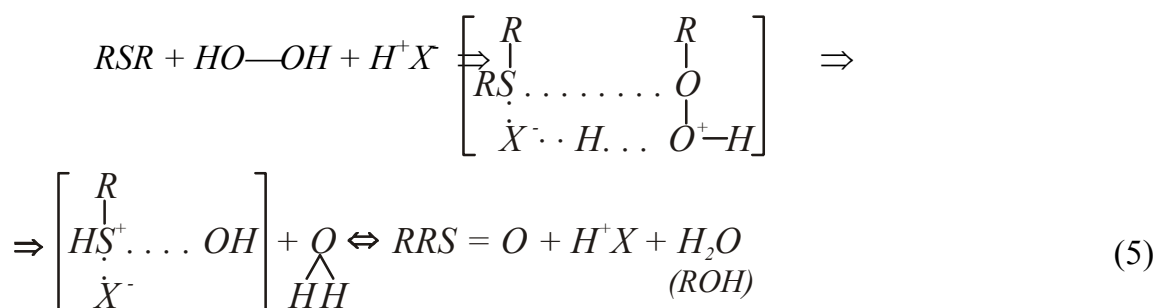
Используют два метода получения нефтяных сульфоксидов и сульфонов [7]. По первому методу из исходной нефтяной фракции экстракцией избирательными растворителями выделяют концентрат сульфидов, а затем подвергают его окислению до сульфоксидов или сульфонов. По второму методу окисляют сульфиды непосредственно в нефтяной фракции и извлекают сульфоксиды методом жидкостной экстракции.

Нефтяные сульфиды подвергаются окислению различными окислителями, такими, как серная и азотная кислоты, персульфат калия, окислы азота, гипохлориты, надкислоты, гидропероксиды, пероксид водорода, озон и молекулярный кислород.

Однако использование многих из названных окислителей в промышленности является неприемлемым из-за низкой селективности, малого выхода целевого продукта, побочных явлений или ограничено приемлемым из-за недоступности и дороговизны окислителя.

Наиболее пригодным для промышленной реализации является серноокислотный метод получения сульфоксидов [8]. Окисление проводят 30%-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Однако до настоящего времени этот метод не нашел реализации в связи с образованием большого количества смол и кислых стоков.

Более целесообразным вариантом окисления сульфидов является проведение реакции в среде растворителей, которая протекает по следующему механизму:



где H^+X^- - полярный растворитель или кислота.

Разработанный метод получения нефтяных сульфоксидов путем окисления нефтяных сульфидов в среде растворителей имеет один общий недостаток – высокую концентрацию растворителя и трудность отделения их от реакционной массы.

Наиболее приемлемым и технологичным является метод, основанный на окислении сульфидов гидропероксидами в присутствии доступных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность и скорость процесса, а также создание простой технологии получения и выделения сульфоксидов. Окисление сульфидов гидропероксидами проводят в присутствии соединений переходных металлов. Предпочтительно применение молибденовых, ванадиевых, хромовых и титановых катализаторов. По каталитической активности металлы можно расположить в ряд $Mo > V > Ti > Cr$. Окисление нефтяных сульфидов в присутствии комплексного молибденового катализатора обеспечивает высокие скорость и селективность процесса получения нефтяных сульфоксидов, сульфонов и очистки дизельного топлива от сернистых соединений до 50%.

Можно полагать, что перспективность методов очистки нефтяных фракций от сернистых соединений в большей степени определяется возможностью их квалифицированного использования в промышленном масштабе. Поиск путей использования сераорганических соединений нефтяного происхождения, в частности сульфидов, сульфоксидов и сульфонов, будет развиваться в двух направлениях:

- утилизации этих соединений и их функциональных производных как биологически активных веществ;

- использование полезных химических, физических и физико-химических свойств таких соединений.

Оценивая вышеизложенное, можно сказать, что в настоящее время не существует метода, позволяющего эффективно и дешево очищать нефть от серосодержащих веществ. Поэтому необходима разработка способа удаления серы из нефти, более эффективного, при меньших затратах и более простом оборудовании.

Для решения данного вопроса нами рассмотрены методы электрического воздействия, которые находят применение для очистки газовых выбросов от соединений серы [9,10].

Суть способа заключается в ионизации молекул, в частности, соединений серы, при обработке нефти в электрических полях высокой напряженности. В результате этого серосодержащие вещества становятся химически активными и легко вступают в химические реакции. При промывке обработанной нефти слабым раствором кальцинированной соды происходит связывание и удаление соединений серы.

В связи с этим внимание в наших исследованиях было уделено возможности применения данного метода для электрического воздействия на нефть. Для этого использовали различные виды электрических разрядов. Экспериментально установлено, что наибольшее воздействие на нефтепродукты оказывает стримерный электрический разряд, который характеризуется импульсной подачей напряжения, амплитудное значение которого многократно превышает пробойное для данных условий. При этом пробойные явления, ввиду кратковременности протекания (~200 нс) импульсов не успевают развиваться и обрабатываемому веществу передается гораздо больше энергии, чем при ином разряде и оно становится химически активным.

Заключение. Проанализированы существующие методы снижения содержания серы в нефти. Установлено, что наиболее перспективным способом, позволяющим решить

поставленную задачу, является использование электрических полей высокой напряженности с генерацией стримерного электрического разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ойкс Г.Н., Иоффе Х.М.* Производство стали. - М.: Госуд. научно-техн. издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1964. - 552 с.
2. *Ляпина Н.К.* Химия и физико-химия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. - М.: Наука, 1984 - 120 с.
3. *Большаков Г.Ф.* Сераорганические соединения нефти. - Новосибирск: Наука, 1986. - 243 с.
4. *Харлампиди Х.Э.* Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации /// Соросовский образовательный журнал. - 2000. - Т. 6. - № 7. - С.42-46.
5. *Айвазов Б.В.* Физико-химические константы сераорганических соединений. - М.: Химия, 1964. - 280 с.
6. *Оболенцев Р.Д., Байкова А.Я.* Сераорганические соединения нефтей Урало-Поволжья и Сибири. - М.: Наука, 1973. - 264 с.
7. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. - Л.: ЛГУ, 1980. - 172 с.
8. *Караулова Е.Н.* Химия сульфидов нефти. - М.: Наука, 1970. - 204 с.
9. Декларационный патент Украины № 51482 А. Способ очистки газа от токсичных компонентов / *А.В.Бордукова, Ю.П.Павленко, Б.М.Рибисайло, В.Р. Румянцев.* - Оpubл. 15.11.02. - Бюл. № 11.
10. Декларационный патент Украины № 14497. Пристрій для очистки газів від оксидів сірки / *В.Р.Румянцев, Б.М.Рибисайло, Є.А.Балалаєва.* - Заявл. 29.11.05. - Оpubл. 15.05.06. - Бюл. № 5.

Стаття надійшла до редакції 24.12.2008 р.

Рецензент, проф. М.О.Українець