

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Р.И. Кузьмина, А. В. Кожихина, Ю.В. Иванова, П.В. Ливенцев

# ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Утверждено Редакционно-издательским советом  
Саратовского государственного университета  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов химического факультета, обучающихся  
по специальности 250400 – «Химическая технология  
природных энергоносителей и углеродных материалов»

ИЗДАТЕЛЬСТВО САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
2007

УДК

ББК

К

**Кузьмина Р.И., Кожихина А.В., Ю.В. Иванова, Ливенцев П.В.**

Охрана окружающей среды в нефтепереработке.

Последовательно рассмотрены источники поступления загрязняющих веществ в атмосферу, гидро-, и литосферу. Приведены теоретические основы для практического решения вопросов охраны окружающей среды в процессе производства. Рекомендованы методы и средства защиты воздушного, водного бассейна и почв от токсичных загрязнителей.

Издание предназначено для инженерно-технических работников предприятий, занимающихся экологическими аспектами производства, а также может быть использовано в качестве пособия студентами с химических и химико-технологических специальностей.



В рамках выполнения инновационной образовательной программы  
Договор Федерального агентства по образованию №449 от 04.06.07

Мероприятие 1.1.13 “Создание регионального инновационного научно-образовательного центра  
“Химия природных и синтетических материалов”

УДК 665.64  
ББК 35.514

ISBN 5-292-03605-06

© Кожихина А.В., Кузьмина Р.И.,  
Иванова Ю.В., Ливенцев П.В. 2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |           |
|--|-----------|
| Введение .....   | 4         |
| <b>Глава 1. Теоретические основы промышленной экологии.....</b>  | <b>7</b>  |
| 1.1. Предмет исследования.....   | 7         |
| 1.2. Методологические основы выделения природно-промышленных систем.....   | 7         |
| 1.3. структура природно-промышленных систем .....  | 11        |
| 1.4. Источники загрязнения атмосферы.....  | 14        |
| 1.5. Источники загрязнения водных объектов.....  | 22        |
| 1.6. Краткая характеристика нефтяных углеводородных систем.....  | 26        |
| 1.7. Физико-химические характеристики нефтяных углеводородных систем.....  | 30        |
| 1.8. Общая характеристика нефтепродуктовых углеводородных систем.....  | 37        |
| 1.9. Характеристики токсичности и пожаровзрывоопасности углеводородных систем.....   | 44        |
| 1.10. Переработка углеводородных систем и экология мегаполисов.....  | 46        |
| <b>Глава 2. Мониторинг окружающей среды при переработке углеводородных систем.....</b>   | <b>54</b> |
| 2.1. Общие принципы организации систем мониторинга на производствах по переработке углеводородных систем.....                                | 54        |
| 2.2. Цели и задачи мониторинга воздушного Бассейна. Особенности мониторинга загрязнения атмосферы при переработке углеводородных систем..... | 61        |
| 2.3. Мониторинг водного бассейна.....  | 69        |
| 2.4. Загрязнение и мониторинг литосферы.....   | 72        |
| 2.5. Биологический мониторинг окружающей среды.....  | 78        |
| <b>Глава 3. Производство углеводородных систем с улучшенными экологическими характеристиками .....</b>                                       | <b>83</b> |
| 3.1. Загрязнение окружающей среды при эксплуатации моторных топлив.....  | 83        |
| 3.2. Производство бензинов с улучшенными экологическими характеристиками.....  | 93        |
| 3.3. Улучшение экологических характеристик моторных топлив присадками.....   | 103       |
| 3.4. Реактивное топливо.....   | 104       |
| 3.5. Дизельные топлива с улучшенными экологическими характеристиками.....  | 109       |
| 3.6. Загрязнение окружающей среды при использовании дизельных топлив.....  | 109       |
| 3.7. Котельные топлива с улучшенными экологическими характеристиками.....  | 111       |
| 3.8. Альтернативные виды моторных топлив.....  | 120       |
| Список рекомендуемой литературы.....   | 127       |

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие процессов переработки углеводородного сырья — нефтей, природных и попутных газов и газоконденсатов, твердого топлива поставило перед человечеством глобальные социально-экологические проблемы, связанные с промышленной безопасностью, защитой окружающей среды и, в первую очередь, самого человека как субъекта экосистемы, взаимодействующего с природой. Состояние природной среды, обеспеченность ее ресурсами становятся неотъемлемыми показателями уровня жизни; необходима сбалансированная политика добычи углеводородного сырья, его переработки и потребления, поскольку нефти, нефтепродукты, природные и попутные газы, газы технологических установок и т. д. являются многокомпонентными системами, в которых системообразующими компонентами являются углеводороды. В дальнейшем мы будем говорить о переработке углеводородных систем. Нефтяные и газовые месторождения открыты в 90 странах мира. К настоящему времени человечество переработало более 90 млрд. т нефти. По данным Oil & Gas Journal на 1.01.2001 г. в мире работало 742 нефтеперерабатывающих завода общей мощностью 4077,49 млрд. т нефти в год или 81251590 баррелей в сутки. Средняя мощность одного НПЗ составляет 5,48 млн. т/год. Потребление углеводородного сырья в развитых странах увеличивается в геометрической прогрессии. Так, за последние 25-30 лет использовано столько же топливно-энергетических ресурсов, сколько за всю предыдущую историю человечества, причем 3/4 из них приходится на долю нефти и газа, что, безусловно, приводит к ухудшению среды обитания человека.

Россия, в которой проживает 2,8% населения и которая занимает 12,8% территории нашей планеты, располагает значительными в мировом масштабе природными ресурсами углеводородного сырья (табл. 1).

Переработка имеющихся углеводородных ресурсов для нужд энергетики, химической и нефтехимической промышленности России в ближай-

шие десятилетия останется перспективной.

Таблица 1

**Ресурсы основных энергоносителей и источников углеводородного сырья в России**

| Вид углеводородного сырья | Разведанные запасы       | Доля мировых ресурсов в %             | Объем ежегодной добычи   |
|---------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Нефть                     | 7 млрд. т.               | 5                                     | 300 млн. т.              |
| Природный газ             | 236 трлн. м <sup>3</sup> | 34                                    | 600 млрд. м <sup>3</sup> |
| Уголь                     | 5,3 трлн. т.             | 20% каменный уголь<br>32% бурый уголь | 300 млн. т.              |

Большую опасность для окружающей среды представляют выбросы нефтяных углеводородов и разливы нефти (на каждый 2 км в зоне месторождений и трасс нефтепроводов приходится до 0,02 т разлитой нефти в год). Кроме того, обостряются гуманитарные проблемы. Особенно остро загрязнение окружающей среды сказывается на малых народах в местах нефтедобычи и нефтепереработки. Экологические проблемы, имеющие глобальный социальный характер, наиболее ярко проявились в нефтеперерабатывающей отрасли. При этом следует отметить, что нефтеперерабатывающая промышленность использует в производстве не возобновляемые сырьевые источники, что приводит к дополнительному нагреву поверхности атмосферы Земли, развитию парникового эффекта, уменьшению озонового слоя, предохраняющего биосферу Земли от поступления дополнительной солнечной энергии. Решение этой проблемы требует в первую очередь углубления переработки нефти, что приведет к рациональному ее использованию и улучшению состояния природной среды. Добыча нефти должна находиться на уровне перспективного потребления нефтепродуктов и экспорта нефти. Средняя глубина переработки нефти на российских нефтеперерабатывающих заводах составляет около 65% (для сравнения на НПЗ США — 90-98%). Доказано, что инвестиции в углубление переработки нефти в 5-7 раз эффективнее инвестиций в новые месторождения, что является одним из путей предотвращения глобальной катастрофы. НПЗ России находятся в плохом техническом состоянии и имеют высокую степень изношенности оборудования.

*Экономической особенностью современного этапа нефтепереработки и потребления нефтепродуктов является ужесточение требований к качеству промышленных газовых выбросов и содержанию ароматических углеводородов и особенно бензола в составе автобензинов. В соответствии с международными стандартами Евро - 3 и Евро - 4, содержание ароматики ограничивается 50 и 35 % мас., а бензола – 3 и 1 % мас. соответственно. Это связано с возможным образованием канцерогенных веществ (бензапирена) при сжигании бензинов в двигателях внутреннего сгорания.*

*Инновационная составляющая курса «Охрана окружающей среды в нефтепереработке» связана с включением в программу разделов по производству углеводородных систем с улучшенными экологическими характеристиками (бензинов, дизельных, котельных и реактивных топлив), улучшению экологических характеристик моторных топлив присадками.*

*Экологический аспект и значимость производства альтернативных видов топлив для двигателей внутреннего сгорания рассмотрено в связи с необходимостью перспективного перехода энергетики и топливной промышленности на возобновляемое сырье.*

# **Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ**

## **1.1. ПРЕДМЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Промышленная экология – это научная дисциплина, изучающая структуру и функционирование ППС локального и регионального уровней в пределах ноосферы. Одна из основных задач промышленной экологии включает определение взаимосвязей между параметрами технологических процессов и изменениями в природной среде. Важной особенностью таких исследований следует признать их прикладной характер, поскольку их результаты служат исходными данными при разработке конкретных природоохранных мероприятий. Кроме общих положений, теоретические основы промышленной экологии как научного направления включают методологические аспекты выделения предмета исследований — ППС, изучение их структуры и функционирования, научно-методические основы оценки воздействия производства на природную среду, проведения и использования результатов инженерно-экологических исследований, формирование понятийного аппарата новой научной дисциплины.

## **1.2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ СИСТЕМ**

Природно-промышленная система как одна из главных категорий в промышленной экологии выделяется с целью использования целостного, или холистического (от греческого holos — целый), комплексного системного подхода при изучении взаимодействия производства и природной среды.

В процессе совместного существования между компонентами живой природы (растительность, животные, население, микроорганизмы) возникают разнообразные связи и отношения, в результате чего образуются биологические единицы более высокого ранга — биоценозы (сообщества). При сосуществовании компонентов неживой природы (воздух, почва, во-

да) возникает косное вещество – экотоп. В составе биогеоценоза образуются связи между компонентами живой и неживой природы:

- почва с подпочвенными торными породами, почвенно-грунтовые воды, взаимодействуя с компонентами биоценозов, образуют эдафотоп;

- воздух, содержащий биогенные газы (кислород, углекислый газ), а также атмосферная влага, при взаимодействии с другими компонентами образует климатоп;

- гидротоп возникает в результате взаимодействия поверхностных вод с горными породами.

Таким образом, природная среда представлена экотопом (косной частью) с тремя компонентами (воды, воздух и почва) и биоценозом (живой природой), включающим три сообщества: растительность, микроорганизмы и животный мир.

При воздействии человека на природную среду возникает система общество – природа, функционирующая в ноосфере. Тогда в качестве элементарной структурной единицы может выступать нообиогеоценоз, включающий в себя экотоп, биоценоз и нооценоз. Основным звеном нооценоза, то есть сообщества разума, является общество с его социальными законами развития.

Взаимодействие системы общество—природа осуществляется через промышленное производство, где основным процессом, определяющим функционирование системы общество—природа, является процесс труда.

При появлении в экологической системе объектов промышленного производства, оказывающих влияние на функционирование природных объектов, возникает новая (искусственная) экологическая система – ППС. В качестве ППС могут выступать: нообиогеоценоз, природно-промышленный комплекс (ППК), территориально-производственный комплекс (ТПК).



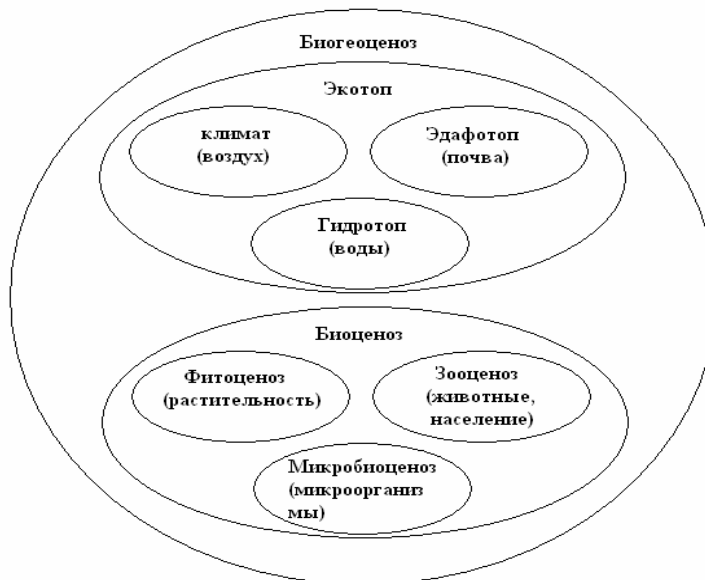


Рис.1. Структурная схема материально-энергетической единицы биосферы

В состав ППК входят промышленные, природные, коммунально-бытовые и аграрные объекты. Рационально функционирующий ППК характеризуется минимальными материальными, энергетическими, трудовыми и другими затратами для получения планируемого объема промышленной продукции, обеспечения необходимого качества окружающей природной среды, достижения оптимальной продуктивности сельско-, лесо-, рыбохозяйственных и других угодий, входящих в его состав. Границами ППК (выделенной ППС) будут границы зоны влияния промышленных предприятий, входящих в состав комплекса.

Главным компонентом, определяющим направление и характер функционирования ППК в целом, является его промышленное звено. В структурной схеме промышленного звена можно выделить объекты основного производства, объекты энергетики и организации, обеспечивающие строительство новых и реконструкцию действующих промышленных предприятий. Продукцией промышленного звена считается вся продукция, отправленная за пределы ППК, а также используемая для удовлетворения собственных нужд ППК (коммунально-бытового звена) и поддержания заданной продуктивности (качества) экологической системы района. К продуктам промышленного звена относятся отходы производства — газооб-

разные, жидкие и твердые промышленные отходы, загрязняющие окружающую среду, которые классифицируются как безвозвратные потери.

При анализе структуры ППК в целом и его отдельных частей можно выделить три основные составляющие: абиотическую (экотоп), биотическую (биоценоз) и производственную (нооценоз). В процессе функционирования между компонентами ППК происходит обмен веществом, информацией и энергией.

Обмен веществом осуществляется путем вовлечения определенных технологических и природных ресурсов в производство, в процессе которого создается продукт труда (продукция ППК). Не вошедшие в продукт труда ресурсы возвращаются в природную среду; суммарное количество веществ, вовлекаемых в производство и выходящих из него в границах отдельного ППК, остается примерно постоянным. Это дает возможность составить материальный баланс всего производства, на его основе оценить количественные и качественные превращения веществ и определить места их выхода из технологического процесса. Одновременно становится возможным отследить пути дальнейшего распространения отходов производства в экологической системе, выявить количественные изменения, происходящие в основных природных объектах в пределах ППК.

Обмен энергией происходит путем превращения природных источников энергии в энергетические ресурсы производства, а также путем выделения в окружающую среду неиспользованной в производстве энергии.

Обмен информацией позволяет судить о состоянии отдельных компонентов, корректировать процессы обмена веществом и энергией. Этот процесс может происходить как естественным путем, так и при использовании автоматизированных систем контроля, прогноза, управления процессами производства и состоянием (продуктивностью) природных объектов. Таким образом, процессы обмена веществом и энергией в ППК могут контролироваться и целенаправленно управляться с помощью определенных инженерных мероприятий. Этим ППС отличаются от естественных

природных систем.

Таким образом, ППК можно определить как относительно устойчивую и самостоятельную структурную единицу ноосферы, включающую в себя природные, промышленные, сельскохозяйственные, коммунально-бытовые объекты, которые функционируют как единое целое на основе обмена веществом, энергией и информацией.

Охрана и рациональное использование природных ресурсов являются одной из сложных проблем оптимального функционирования ТПК. Особенно остро эта проблема стоит в районах с суровыми климатическими условиями, где экологические системы очень чувствительны к любым формам нарушения естественного режима — загрязнению почв, водного и воздушного бассейнов. Трудность решения проблемы определяется в основном тремя причинами:

- концентрацией в одном регионе крупномасштабных и трудоемких промышленных объектов по добыче, обогащению и использованию полезных ископаемых;
- недостаточной изученностью процессов возможных экологических изменений природной среды в зоне влияния крупных промышленных объектов и отсутствием опыта по устранению последствий этого влияния;
- организационными трудностями, связанными с межведомственным характером использования минеральных, водных, земельных и других ресурсов.

### **1.3. СТРУКТУРА ПРИРОДНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ СИСТЕМ**

В общем случае под структурой ППС понимается состав и взаимное расположение ее компонентов и элементов, определяющих характер и направление функционирования системы. В зависимости от назначения и целей использования можно выделить следующие типы структуры ППС: компонентную, иерархическую, функциональную, морфологическую.

Под компонентной структурой ППС следует понимать ее однообраз-

ные по составу части, наделенные определенными функциональными признаками. Компонентную структуру ППС можно представить на примере нообиогеоценоза, в котором выделяются следующие структурные единицы и соответствующие им компоненты: экотоп (литосфера, гидросфера, атмосфера), биоценоз (фитоценоз, зооценоз, микробоценоз), нооценоз (общество, средства труда, предметы и продукты труда).

ППС, содержащие перечисленные сообщества и компоненты, являются классическими.

Иерархическая структура ППС с методологической точки зрения должна раскрывать понятие четырех иерархий: пространства, времени, организации и научных исследований (рис. 2). Функциональная структура раскрывает специфику образования ППС и совокупность взаимодействующих в ней структурных единиц. Целью построения функциональной структуры на первом этапе инженерно-экологических исследований является определение структурных единиц ППС, находящихся во взаимодействии. Глазным фактором при этом служит установление наличия между ними обмена веществом, энергией или информацией.



Рис. 2. Блок-схема видов иерархической структуры ППС.

Цель построения структуры на втором этапе заключается в выделении структурных единиц, оказывающих влияние (производства) и испытывающих это влияние (хозяйства непроизводственной сферы и население). Третий этап должен ставить целью выявление структурных единиц, оказывающих воздействие (источники воздействия) и испытывающих его (природные компоненты и элементы). Завершается построение выделением структурных единиц (реципиентов), в которых проявляются последствия взаимодействия.

Под морфологической структурой ППС следует понимать пространственное размещение всех компонентов сообществ (например, нооценоза, биоценоза и зкотопа) и их элементов во взаимосвязи и с учетом последствий взаимодействия. Она представляет собой структурное оформление пространственных и функциональных связей и отношений между источниками воздействия и объектами, испытывающими воздействие и изме-

няющимися в результате этого. Элементами, позволяющими построить морфологическую структуру ППС, являются контуры, ареалы, слои, зоны. Контуры — наиболее крупные по площади объекты (территория страны, города), к ареалам относятся достаточно крупные объекты (промышленный комплекс), слои охватывают территорию отдельных предприятий и близлежащих площадей, а к зонам относят объекты, расположенные на предприятии (в пределах цехов).

#### 1.4. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Источники воздействия на окружающую среду различаются в первую очередь по степени изменений, возникающих в геосферах Земли: лито-, атмо-, гидро- и биосфере. В результате изменений возникают следующие виды загрязнения:

- физические (тепловые, радиоактивные, энергетические);
- химические (возникают при внесении посторонних химических веществ в геосферы или увеличении их существующих концентраций);
- биологические (при внесении патогенной микрофлоры и т. п.).

Источники загрязнения атмосферного воздуха делятся на естественные, (природные) и искусственные (антропогенные). К естественным относятся: извержение вулканов, пыльные бури, лесные и степные пожары, туманы, частицы морской воды, песок пустынь и пыль от эрозии почвы, различные продукты растительного, животного и микробиологического происхождения. Изменения, вызванные естественными источниками загрязнений, носят длительный либо кратковременный, стихийный характер и мало влияют на общий уровень загрязнения. Наиболее опасными являются антропогенные источники загрязнения атмосферы. Мировая промышленность ежегодно выбрасывает в атмосферу более 19 млрд.т., из них: 15 млрд.т. диоксида углерода  $\text{CO}_2$ , 200 млн.т. оксида углерода  $\text{CO}$ ; более 500 млн.т. этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 120 млн.т. золы.

На территории России, по данным за 1991 г., было выброшено в ат-

мосферу около 53 млн. т. загрязняющих веществ, в том числе промышленностью числе промышленностью - 32 млн. т. (61%), автотранспортом - 21 млн.т. (39%). Выброс основных загрязняющих веществ составил в промышленности: диоксида серы  $SO_2$  - 9,2 млн.т., оксида углерода  $CO$  - 7,6 млн.т., твердых веществ - 6,4 млн.т., этилена  $C_2H_4$  - 3,5 млн.т., оксидов азота  $NO_x$  - 3,0 млн.т.; автотранспортом: оксида углерода  $CO$  - 16,8 млн.т., этилена  $C_2H_4$  - 3,2 млн.т., оксидов азота  $NO_x$  - 1,0 млн.т.

Загрязняющие атмосферу вещества могут быть твердыми (пыль, жидкими и газообразными и оказывать вредное воздействие непосредственно сами либо в сочетании с другими веществами, либо продукты химического взаимодействия в атмосфере.

Промышленная пыль образуется в результате механической обработки различных материалов (дробление, взрывание, заполнение и т.п.), тепловых процессов (сжигание, прокаливание, сушка, плавление), транспортировки сыпучих материалов (погрузка, просеивание, сортировка).

Жидкие загрязняющие вещества образуются при конденсации паров, распылении и разливе жидкостей, в результате химических реакций.

Газообразные загрязняющие вещества формируются в результате химических реакций, например окисления, обжига руд и нерудного минерального сырья (в цветной металлургии, при производстве цемента). При сжигании топлива образуется огромное количество газообразных соединений - оксиды серы, азота, углерода, тяжелых и радиоактивных металлов. Также источником газообразных загрязняющих соединений являются реакции восстановления (например, производство кокса, соляной кислоты, аммиака), как и химические реакции разложения (производство фосфорных удобрений), электрохимические процессы (производство алюминия), выпаривание, дистилляция. Из всех загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу от антропогенных источников, около 90% составляет доля газообразных, 10 % - твердых и жидких веществ.

Основными отраслями промышленного производства, за-

грязняющими атмосферу, являются (табл. 1.1): электроэнергетика (ТЭС и ТЭЦ, сжигающие органическое топливо - наиболее распространенные и мощные источники выбросов); транспорт; черная и цветная металлургия; машиностроение; химическое производство; добыча и переработка минерального сырья; строительство и сельскохозяйственное производство.

Таблица 1.1

**Основные источники загрязнения атмосферного воздуха  
в разных отраслях промышленности**

| Отрасль промышленности и агрегаты           | Аэрозоли               | Выбрасываемые газообразные вещества   |
|---|------------------------|---|
| Машиностроение (котлы и промышленные печи)  | Зола,<br>Сажа          | NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , CO, альдегиды (HCHO), органические кислоты, бенз(а)пирен  |
| Машиностроение (автомобильные двигатели)    | Сажа                   | CO, NO <sub>2</sub> , альдегиды C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , неканцерогенный бенз(а)пирен  |
| Нефтеперерабатывающая промышленность        | Пыль,<br>Сажа          | SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , CO, углеводород, меркаптаны, кислоты, альдегиды, кетоны, канцерогенные вещества               |
| Химическая промышленность                   | Пыль,<br>Сажа          | H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , кислоты, органические вещества, растворители, летучие вещества, сульфиды и другие в зависимости от процесса |
| Металлургия (черная и цветная) и коксохимия | Пыль,<br>Оксиды железа | SO <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , фтористые соединения, цианистые соединения, органические вещества, бенз(а)пирен                             |
| Горная промышленность                       | Пыль,<br>Сажа          | CO, фтористые соединения (в зависимости от процесса), органические вещества   |
| Пищевая промышленность                      | Пыль                   | NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, многокомпонентные смеси органических соединений   |
| Производство строительных материалов        | Пыль                   | CO, органические соединения   |

*Электроэнергетика.* В настоящее время в промышленности и коммунальном хозяйстве используют твердое (уголь, торф, горючие сланцы), жидкое (нефть, мазут) и газообразное (газ) топливо. Основными загряз-



няющими веществами, поступающими в атмосферу при сжигании топлива, являются твердые частицы - аэрозоли (зола, сажа), оксиды серы  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , при этом диоксид серы  $\text{SO}_2$  и триоксид серы  $\text{SO}_3$  являются главными загрязнителями природной среды. Ежегодно выбрасывается 150 млн. т. оксидов серы, 60-80% которых образуются при сжигании топлива. Электростанция мощностью 800 МВт, потребляющая около 6 млн. т. низкосортного бурого угля со средним содержанием серы 1,5% , ежегодно выбрасывает в атмосферу 85 тыс. т. серы, что соответствует выбросам 165 тыс. т.  $\text{SO}_2$  и 5 тыс. т.  $\text{SO}_3$ . Оксиды азота, образуются, в топках при сжигании топлива в виде оксида азота  $\text{NO}$ , который окисляется кислородом до  $\text{NO}_2$  при высокой температуре и избытке воздуха (в атмосфере окисление происходит за счет озона). В среднем при сжигании газа и мазута концентрация  $\text{NO}_2$  в выбрасываемых газах составляет 0,6-0,8 г/м<sup>3</sup>, при сжигании твердых топлив - около 1 г/м<sup>3</sup>. Диоксид азота  $\text{NO}_2$  обладает в 7 раз большей токсичностью, чем  $\text{NO}$ . Более 95% от общего количества выбросов оксидов азота (51 млн. т/год) поступают в атмосферу при сжигании жидкого и газообразного топлива.

При неполном сгорании топлива в газообразных выбросах могут накапливаться оксид углерода  $\text{CO}$ , углеводороды типа  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  полициклические ароматические углеводороды, в том числе бенз(а)пирен  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ , а также пятиокись ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  (последние два соединения относятся к классу чрезвычайно опасных загрязняющих веществ).

Тепловые электростанции следует рассматривать как источники загрязнения атмосферного воздуха не только оксидами серы, азота и твердыми частицами, но также и элементарными примесями в числе которых имеются весьма токсичные - бериллий  $\text{Be}$ , мышьяк  $\text{As}$ , селен  $\text{Se}$ , ванадий  $\text{Va}$ , кадмий  $\text{Cd}$ , ртуть  $\text{Hg}$ , естественные радионуклиды ( $^{226}\text{Ca}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ), то есть они могут быть сравнены с атомными электростанциями (АЭС), работающими в безаварийном режиме. Среди химических канцерогенов в выбросах ТЭС ведущее место занимают полициклические ароматические уг-

леводороды (ПАУ), образующиеся при сжигании топлива и его термической переработке.

*Автотранспорт.* Автотранспорт и другие транспортные средства относятся к мобильным источникам загрязнения, определяют общий уровень загрязнения атмосферы городов, причем выброс происходит вблизи органов дыхания человека. В состав выхлопных газов карбюраторных и дизельных двигателей входит около 200 химических соединений, из которых наиболее токсичными являются оксиды углерода, азота, углеводорода, в том числе ПАУ (бенз(а)пирен и др.). При сжигании 1 л. бензина в воздух поступает 200—400 мг. свинца. Транспорт также является источником пыли, возникающей при разрушении дорожных покрытий и истирании шин. Количество вредных веществ, поступающих в атмосферу в составе отработавших газов, зависит от типа двигателя, режима его работы и общего технического состояния автомобиля. Так, при нарушении регулировки карбюратора выбросы СО увеличиваются в 4-5 раз (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Концентрация СО и бенз(а)пирена в выхлопных газах двигателя, работающего на бензине**

| Режим работы         | СО, % от общего объема | Бенз(а)пирен, мкг/м <sup>3</sup> |
|----------------------|------------------------|----------------------------------|
| Холостой ход         | 2,5-3,0                | 40                               |
| Разгон               | 2,0-5,0                | 100                              |
| Равномерное движение | 0,5-1,0                | До 40                            |
| Торможение           | До 4,5                 | До 280                           |

*Черная и цветная металлургия.* При размоле угля, загрузке шахты в батареи и выгрузке кокса на коксохимических производствах, образуются угольная пыль и сажа. Количество газообразных выбросов составляет 3-5 м<sup>3</sup>, смолистых веществ 0,2-0,5 кг. на 1 т. используемого угля при коксовании. Считается, что наиболее серьезное загрязнение воздуха происходит при тушении кокса, в процессе которого выделяется в среднем: 0,01-0,04 кг/т гидросульфида, 0,05 кг/т аммиака, 0,006 кг/т цианида, 0,08-0,10 кг/т фенола. При нагревании коксовых батарей коксовым к колошниковым газами в отходящих газах может содержаться до 2 г/м<sup>3</sup> диоксида серы SO<sub>2</sub> и

0,2-1,0 г/м<sup>3</sup> диоксида азота NO<sub>2</sub>. При производстве чугуна (агломерация) концентрация пыли в газе составляет от 2-7 до 15-20 г/м<sup>3</sup>. При этом в среднем в состав пыли входит: 50% железа Fe, примерно по 10% оксидов кремния SiO<sub>2</sub>, кальция Ca, алюминия Al, примерно по 2% оксидов углерода CO, серы S и магния Mg. Кроме того, газ содержит около 10-20% кислорода O<sub>2</sub>, 5-10% диоксида углерода CO<sub>2</sub>, до 5% диоксида серы SO<sub>2</sub>.

Доменный (колошниковый) газ, образующийся при горении кокса, состоит из диоксида углерода CO<sub>2</sub> и азота N в зависимости от вида сырья содержание пыли в колошниковом газе составляет 20-300 кг. на 1 т. сырого чугуна, концентрация 10-200 г/м<sup>3</sup>. В состав пыли входят железо, углерод, соединения марганца, фосфора и другие примеси. В кислородных конвертерах пыль на 30-85% состоит из оксидов железа. В литейном производстве при плавке чугуна в процессе сгорания кокса происходит выделение серы. Диоксид серы выделяется в сталелитейном производстве при сжигании колошникового газа, нефти и кокса, содержащих серу. Мартеновские печи и кислородные конвертеры вследствие высоких температур процесса являются также источником оксида азота.

Электролитическое получение алюминия сопровождается выделением фтора в виде твердых фторидов, гидрофторидов и газообразных соединений. Удельное количество фтора может достигать, при отсутствии мероприятий по предотвращению его выброса, 15-20 г. на 1 т. алюминия.

Цветная металлургия является мощным источником газообразных выбросов диоксида серы SO<sub>2</sub>, оксидов мышьяка As<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, свинца Pb, сурьмы Sn, меди Cu (табл. 1.3).

В машиностроительном и металлообрабатывающем производстве в литейных и кузнечно-прессовых и механических цехах.

Таблица 1.3

**Доля загрязняющих веществ в атмосферных выбросах  
на металлургических предприятиях**

| Источник загрязнения    | Доля, % |                 |      |                 |
|-------------------------|---------|-----------------|------|-----------------|
|                         | пыли    | SO <sub>2</sub> | CO   | NO <sub>x</sub> |
| Агломерационная фабрика | 34,3    | 82,5            | 62,5 | 25,0            |

|                          |      |     |     |      |
|--------------------------|------|-----|-----|------|
| Коксовый цех             | 11,1 | 0,9 | 7,5 | 7,0  |
| Доменный цех             | 1,7  | 1,6 | 2,7 | -    |
| Конвертерный цех         | 8,3  | 0,6 | 0,4 | -    |
| Мартеновский цех         | 4,0  | 0,6 | 0,2 | 15,0 |
| Прокатный цех            | -    | 3,0 | -   | 8,0  |
| Ремонтный цех            | 1,1  | 0,2 | 4,3 | -    |
| Транспорт                | 0,3  | 0,3 | 5,0 | -    |
| Газовое хозяйство        | -    | -   | 7,5 | -    |
| Огнеупорный цех          | 2,7  | 0,2 | 0,1 | -    |
| Энергетические установки | 36,9 | 7,5 | -   | 40,0 |

выделяется пыль, содержащая оксиды железа, марганца, магния, алюминия, фосфора и др. Литейный цех при эффективности установок пылеулавливания 70-80% выбрасывает в атмосферу до 1 тыс. т. пыли в год на 100 тыс. т. литья.

Химический состав выделяющихся при сварке загрязнений зависит в основном от состава сварочных материалов (провода, покрытий, флюсов). Пыль может содержать  $MO$ ,  $CrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $NF$ . При газовой резке металлов выделяются токсичные соединения хрома, Никеля, марганца,  $CO$ ,  $NO_2$ , а при плазменной резке образуется еще и озон. В гальванических цехах в вентиляционный воздух ванн травления выделяются пары серной, соляной, азотной, плавиковой кислот, концентрация которых составляет 30-50  $mg/m^3$ . Особая токсичность отмечается у растворов цианистых солей (при цианистом цинковании), хромовой и азотной кислот.

*Химическое производство.* Наиболее важными загрязнителями атмосферы в химическом производстве и по объему и по токсичности среди неорганических соединений являются хлор  $Cl_2$ , оксиды азота  $NO_x$ , диоксид  $SO_2$  и триоксид серы  $SO_3$ , хлористый водород  $HCl$ , сероводород  $H_2S$ , фтористый водород  $HF$ , дисульфид углерода  $CS_2$ , фтор  $F$  и его соединения, среди органических соединений - тиолы, углеводороды и их хлорпроизводные, альдегиды, кетоны и органические кислоты (табл. 1.4).

Таблица 1.4

**Загрязняющие вещества, выбрасываемые в химическом производстве**

| Производство    | Загрязняющие вещества       |
|-----------------|-----------------------------|
| Серной кислоты  | Оксиды серы, серная кислота |
| Азотной кислоты | Оксиды азота                |

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Хлора и гидрооксида натрия  | Хлор, хлорсодержащие соединения         |
| Вязкого волокна             | Сероводород, дисульфид углерода         |
| Суперфосфата                | Соединения фтора                        |
| Фтористо-водородной кислоты | Соединения фтора                        |
| Фосфорной кислоты           | Соединения фосфора                      |
| Сложных удобрений           | Фтор                                    |
| Целлюлозы                   | Гидросульфит, диоксид серы              |
| Очищенной нефти             | Оксид углерода, альдегиды, углеводороды |

*Добыча и переработка минерального сырья.* В процессе изменения (обжига и плавления) природных и искусственных материалов может происходить газообразный выброс, при этом, в зависимости от эффективности установки пылеулавливания в атмосферу может поступать до 2% перерабатываемой массы материала. На угольных шахтах и обогатительных фабриках основными загрязнителями воздуха прилегающих территорий являются горящие породные отвалы (терриконы и др.). Основными продуктами окисления и газификации углистых пород терриконов являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др. Ежегодно в атмосферу из подземных горных выработок шахт и рудников поступает около 0,2 млн. т. пыли, более 27 млрд.  $\text{м}^3$  метана  $\text{CH}_4$  и 16,8 млрд.  $\text{м}^3$   $\text{CO}_2$ . Открытая разработка месторождений полезных ископаемых обычно характеризуется более интенсивным загрязнением атмосферы вредными веществами: пылью и газообразными продуктами ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , углеводы, альдегиды), образующимися при массовых взрывах и работе транспорта.

*Производство строительных материалов.* Источниками поступления в атмосферу твердых частиц являются цементные заводы, известковые печи, установки по производству магнезита, печи ни обжигу кирпича, карьеры, предприятия по выпуску изоляционных материалов, керамические заводы, оборудование и установки по производству асфальта. В состав твердых частиц цементных и известковых заводов, загрязняющих атмосферу, входят: карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , оксид кальция  $\text{CaO}$ , цементный клинкер, шлак, цемент, глина, уголь и др. При обжиге кирпича возможны выбросы соединений фтора  $\text{F}$  и диоксида серы  $\text{SO}_2$ , в стекольной промыш-

ленности - выбросы фтора и оксидов азота  $\text{NO}_x$ .

*Сельскохозяйственное производство.* В данном виде производства атмосферу загрязняют животноводческие и птицеводческие фермы, агропромышленные комплексы по производству мяса, энергетические и тепловые предприятия, пестициды. На территориях, расположенных вблизи помещений для содержания скота и птицы, в атмосферный воздух могут поступать и распространяться на значительные расстояния аммиак  $\text{NH}_3$ , сероуглерод  $\text{CS}_2$  и другие газы, имеющие неприятный запах. К источникам распространения загрязняющих веществ относятся склады, поля, на которые в том или ином виде вносятся пестициды и минеральные удобрения.

### 1.5. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Водные объекты, как правило, загрязняются сточными водами, которые по происхождению могут быть разделены: на хозяйственно-бытовые, промышленные, поверхностные стоки предприятий и населенных пунктов, сельскохозяйственные, рудные и шахтные воды.

Хозяйственно-бытовые воды содержат большое количество органических и минеральных веществ, находящихся в растворенном и взвешенном состоянии. Они образуются на территориях жилых и общественных зданий, при приготовлении пищи, после санитарных уборок, стирки и т. п. Согласно расчетам, от одного жителя в сутки в систему водоотведения поступает: 65 г. взвешенных веществ; 70 г. органических (по БПК<sub>5</sub> в неосветленной жидкости), 4 г. в осветленной; 8 г. азота аммонийного; 3,3 г. фосфатов (по ангидриду), в том числе 1,6 г. от моющих веществ; 9 г. хлоридов; 2,5 г. поверхностно-активных веществ. Концентрации указанных загрязнителей  $C$  в сточных водах зависят от норм водоотведения в данном населенном пункте и определяется из выражения

$$C = a/n \cdot 1000$$

где  $a$  — норма загрязнения, г/сут;  $n$  — удельная норма водоотведения на жителя, л/сут (зависит от степени санитарного благоустройства

зданий и климатических условий, принимается по нормам или из данных управлений „Водоканал“).

Промышленные сточные воды отличаются большим разнообразием состава и концентрацией загрязняющих веществ, определяемых характером производства, а также системой водоснабжения и водоотведения. По характеру использования в производстве воды их делят на 4 категории. На промышленных предприятиях до 90% воды расходуется на охлаждение продуктов или аппаратов в технологических процессах, и сточные воды имеют лишь тепловое загрязнение - воды категории I. К категории II относят те воды, которые служат в качестве поглощающих и транспортирующих загрязнители (нерастворимые дисперсные примеси и частично растворимые соли). Воды категории III аналогичны по происхождению водам категории II, но дополнительно нагреваются при контакте с продуктами.

Воды категории IV являются непосредственно реакционным веществом и загрязнены всеми компонентами технологического процесса.

По составу промышленные сточные воды подразделяются на три вида:

- производственные (использованные или сопутствующие технологическому процессу, которые в свою очередь можно разделить на загрязненные и нормативно чистые);
- бытовые (от санитарных узлов и пищеблоков, душевых установок);
- атмосферные (дождевые, талые, к ним можно отнести и поверхностные воды после полива территорий).

Содержащиеся в промышленных стоках разных производств примеси можно отнести к трем группам:

- минеральные (металлургия, машиностроение, производства строительных материалов, минеральных кислот, удобрений и т. д.);
- органические (пищевая промышленность);
- органоминеральные (нефтедобывающие, нефтеперерабатывающие, текстильные производства и др.).

По концентрации загрязняющих веществ промышленные стоки подразделяются: на слабоконцентрированные (0-500 мг/л); среднеконцентрированные (500-5000 мг/л); концентрированные (5000—30000 мг/л); высококонцентрированные (более 30000 мг/л); по их агрессивности: неагрессивные (рН 6,5-8,0); слабоагрессивные (рН от 6,0-6,5 до 8-9); сильноагрессивные (рН более 9).

Поверхностные стоки промышленных предприятий и населенных пунктов формируются за счет дождевых, талых и поливочных вод. К основным факторам, определяющим объем поверхностного стока относятся:

- интенсивность выпадения атмосферных осадков и их продолжительность;
- общая площадь городской территории, характер ее застройки;
- рельеф местности.

Концентрация загрязняющих веществ в поверхностных стоках колеблется в широких пределах и зависит от отраслевой принадлежности предприятий. В целом преобладают взвешенные (130-11300 мг/л), органические вещества, нефтепродукты, биогенные элементы, тяжелые металлы. Высокие концентрации взвешенных веществ, нередко обогащенных тяжелыми металлами, характерны для металлургических заводов, горнообогатительных комбинатов, строительных предприятий. Максимальные концентрации органических загрязняющих веществ наблюдаются в поверхностных стоках предприятий пищевой и легкой промышленности. В ряде случаев возможно загрязнение патогенной микрофлорой.

Среди сельскохозяйственных стоков выделяют стоки животноводческих комплексов, поверхностный сток с сельскохозяйственных угодий, коллекторно-дренажные воды. В стоках животноводческих комплексов основными загрязняющими компонентами являются органическое вещество, азот, фосфор, растворенные (составляют 20-35% от общего объема стока), взвешенные (65-80%) вещества. Значительную роль в загрязне-



нии поверхностных водных объектов может играть сток с открытых откормочных площадок. В составе поверхностного стока, ливневых и талых вод с полей содержатся вещества, применяемые в качестве удобрений и средств защиты растений (пестициды, азот, фосфор, калий (табл.1.5). В условиях длительного применения высоких доз удобрений в поверхностные и грунтовые воды поступает до 20% от первоначально внесенного количества азота и 1,5-2,0% фосфора.

Таблица 1.5

**Вынос пестицидов с сельскохозяйственных угодий  
в зависимости от физико-географической зоны**

| Вещество                               | Гексахлорциклогексан | Метафос | Хлорофос |
|--|----------------------|---------|----------|
| Степная зона                           |                      |         |          |
| Внесенное, г/га                        | 4,70                 | 35,52   | 144,8    |
| Вынесенное, % от внесенного количества | 0,04                 | 2,29    | 1,80     |
| Зона смешанных лесов                   |                      |         |          |
| Внесенное, г/га                        | 0,81                 | 91,50   | 350,0    |
| Вынесенное, % от внесенного количества | 0,007                | 6,10    | 4,30     |

Орошение земель приводит к вымыванию из них легкорастворимых солей, в первую очередь сульфатов и хлоридов. Минерализация коллекторно-дренажных вод изменяется в пределах 1,0-1,5 г/л, они преимущественно содержат хлоридно-сульфатно-натриевые соединения; шахтные и рудные воды часто имеют высокую минерализацию, кислую реакцию среды ( $pH < 7$ ) и содержат большое количество рудных элементов.

Поступление химических элементов в шахтные и рудные воды с усилением процессов выветривания и разложения рудных минералов, разрыхлением и перемещением больших масс горных пород (табл.1.6, 1.7).

Таблица 1.6

**Химический состав шахтных вод Донбасса, мг/л**

| Регион            | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^+, K^+$ | $HCO_3^-$ | $SO_4^-$ | $Cl^-$ |
|-------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|--------|
| Донецкая область  | 148       | 97        | 641         | 405       | 1125     | 408    |
| Луганская область | 203       | 132       | 398         | 402       | 1130     | 274    |

Таблица 1.7

## Содержание химических элементов в рудных водах, мг/л

| Месторождение                                   | Mn   | Fe   | Co    | Ni   | Cu    | Zn    | Cd     | Pd    |
|---|------|------|-------|------|-------|-------|--------|-------|
| Сульфидное,<br>Николаевское<br>(Западный Алтай) | 15   | 30   | 0,3   | 0,05 | 16    | 125   | 0,5    | 0,2   |
| Золоторудное<br>(ЮАР)                           | 4    | 3    | 3,9   | 15,9 | 5,4   | 26    | 0,05   | 0,29  |
| Зона добычи<br>(среднее по миру)                | 0,55 | 0,05 | 0,003 | -    | 0,006 | 0,034 | 0,0003 | 0,002 |

### 1.6. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим основные свойства нефтяных углеводородных систем. На современном этапе технического развития нефть и продукты ее переработки являются источником основных видов жидкого топлива: бензина, керосина, реактивного, дизельного и котельного. Из нефти вырабатывают смазочные и специальные масла, нефтяной пек, кокс, различного назначения битумы, консистентные (пластичные) смазки, нефтехимическое сырье - индивидуальные алканы (парафиновые углеводороды), алкены (олефины) и арены (ароматические углеводороды), жидкий и твердый парафин. Из нефтехимического сырья, в свою очередь, производят ряд важнейших продуктов для различных областей промышленности, сельского хозяйства, медицины и быта: пластические массы; синтетические волокна, каучуки и смолы; текстильно-вспомогательные вещества; моющие средства; растворители; белково-витаминные концентраты; различные присадки к топливам, маслам и полимерам; технический углерод.

Переработка нефти на НПЗ осуществляется с помощью следующих основных технологических процессов.

#### 1. Физические процессы:

- первичная переработка (обессоливание и обезвоживание, атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонка нефти на установках АВТ,

сольвентная деасфальтизация, вторичная перегонка бензинов, дизельных и масляных фракций);

- депарафинизация кристаллизацией (адсорбционная и карбамидная);
- производство парафинов и масел (деасфальтизация, депарафинизация, селективная очистка, адсорбционная и гидрогенизационная очистка).

## 2. Химические процессы:

- термические (пиролиз, термический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование, получение пеков);

- гидрогенизационные термические с применением водорода (гидропиролиз, гидрокрекинг, гидровисбрекинг, гидросольвентный крекинг);

- гидрогенизационные каталитические (гидрокрекинг, гидрокаталитический риформинг, гидроизомеризация, гидродепарафинизация, гидродеароматизация );

- каталитические по переработке углеводородных фракций (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, изомеризация и др.).

3. В отдельную группу следует выделить процессы производства разнообразных битумов и битумполимеров, кокса и пеков различного назначения, а также элементной серы, водорода. Кроме того, получают ряд ценных полупродуктов и продуктов, имеющих самостоятельное значение: сжиженные газы, бензиновая и керосино-газойлевая фракции, направляемые на пиролиз; индивидуальные алканы, вырабатываемые на газодифракционирующих установках предельных газов; пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая и пентан-амиленовая фракции, получаемые с газодифракционирующих установок; ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы);

В зависимости от ассортимента получаемой продукции, качества перерабатываемой нефти, особенностей технологии и региональной структуры нефтеперерабатывающие заводы делят на топливные, топливно-масляные, заводы с нефтехимическими производствами. Важнейшей ха-

рактической работы НПЗ является величина отбора светлых нефтепродуктов и глубина переработки нефти. Величину отбора светлых (С) определяют по формуле:

$$C = (B + K + D + A + ЖП + СГ + Р)/Н, \quad (1.1)$$

где Б, К, Д, А, ЖП, СГ, Р - количества получаемых на НПЗ соответственно бензинов (автомобильных и авиационных), керосинов, дизельных топлив, ароматических углеводородов, жидких парафинов, сжиженных газов, растворителей, тыс. т/год; Н - мощность, тыс. т/год.

Глубину переработки нефти (Г) рассчитывают по формуле:

$$Г = (НП - ТМ - П)/Н, \quad (1.2)$$

где НП, ТМ - количества вырабатываемых на НПЗ товарных нефтепродуктов (без топочного мазута) и топочного мазута соответственно; П - безвозвратные потери, тыс. т/год; И - мощность НПЗ, тыс. т/год.

Продукты переработки нефти используются также в качестве сырья для разнообразных производств нефтехимического синтеза. На крупных предприятиях нефтехимические производства сооружаются в составе НПЗ.

Товарные балансы типовых нефтеперерабатывающих заводов с различными схемами переработки нефти приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

**Товарный баланс типовых НПЗ по вариантам переработки нефти**

| Наименование              | Топливо-<br>Масляный<br>Вариант | Топливный вариант         |                             |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|                           |                                 | Глубокая пере-<br>работка | Неглубокая перера-<br>ботка |
| Выход в % на сырую нефть: |                                 |                           |                             |
| Автомобильный бензин      | 15,25                           | 22,65                     | 15,19                       |
| Керосин гидроочищенный    | 9,72                            | 9,72                      | 9,72                        |
| Дизельное топливо зимнее  |                                 |                           |                             |
| Бензол                    | 15,46                           | 25,35                     | 21,26                       |
| Толуол                    | 7,06                            | 7,06                      | -                           |
| Сольвент                  | 0,57                            | 0,57                      | 0,57                        |
| Сжиженные газы, в том     |                                 |                           |                             |

|  |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|
| числе: пропан                                | 0,58  | 0,58  | 0,58  |
| изобутан                                     | 0,14  | 0,14  | 0,14  |
| н-бутан                                      | -     | 2,56  | 1,58  |
| Пропан-пропиленовая фракция                  | 0,40  | 0,80  | 0,66  |
| Пропан и бутан-пентаны алкилирования         | 0,41  | 0,60  | 0,49  |
| Изопентан для нефтехимии                     | -     | 0,42  | 0,43  |
| Парафин жидкий                               | -     | 0,60  | -     |
| Кокс нефтяной                                | 40,08 | 0,14  | -     |
| Битумы дорожные и строительные               | -     | 0,60  | 0,40  |
| Сырье для производства технического углерода | 5,76  | 5,76  | -     |
| Котельное топливо                            | -     | 0,95  | -     |
| Смазочные масла                              | 0,14  | 15,59 | 5,76  |
| Парафины твердые и церезин                   | 2,05  | -     | -     |
| Сера элементная                              | -     | 0,63  | 37,33 |
| Топливный газ                                | 0,80  | 3,10  | 3,86  |
| Диоксид углерода (отходы и потери)           | 1,88  | 1,80  | 0,88  |

Создаются также различные малотоннажные производства по выпуску специальных продуктов, например углеродных, и присадок к маслам и топливам. Малые НПЗ часто сооружаются при нефтепромышленных предприятиях и работают по топливному варианту. В развитых промышленных странах показатель глубины переработки нефти существенно различается. В Канаде и США степень глубокой переработки нефти достигает 86-90% главным образом за счет каталитических, гидрокаталитических процессов переработки, а также коксования высококипящих фракций. На НПЗ России средняя глубина переработки нефти изменяется от 60 до 75%.

Расход нефти на нефтехимию в различных странах изменяется от 2 до 10%. Полагают, что к середине XXI века развитие новых источников энергии и освоение термоядерного синтеза приведут к тому, что вся нефть будет направляться на нужды нефтехимии.

## 1.7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

На направления переработки, качество и количество получаемых уг-

леводородных систем оказывает влияние природа нефтяного сырья. Напомним некоторые физико-химические характеристики нефтей и нефтепродуктов.

Нефть - маслянистая жидкость от светло-коричневого до темно-бурого (почти черного) цвета является многокомпонентной системой, содержащей огромное число различных веществ, поэтому для различных нефтей существует значительный интервал физико-химических свойств, например, температур кипения, плотностей, средних молекулярных масс и т. д. Среднечисловая молекулярная масса нефтей составляет 220-300 углеродных единиц (редко 450-470). Плотность, как правило, 0,65-1,05 г/см<sup>3</sup>; нижняя граница соответствует легким углеводородам, верхняя - тяжелым нефтям, обогащенным асфальто-смолистыми фракциями. Чаще всего встречаются нефти с плотностями 0,82-0,95 г/см<sup>3</sup>. Нефти с плотностями ниже 0,830 относятся к легким, 0,831-0,860 — к средним, выше 0,860 г/см<sup>3</sup> - к тяжелым. Температура застывания нефти колеблется от -60°С в мало-парафиновых нефтях до +30°С. Удельная теплоемкость нефтей 1,7-2,1 кДж/(кг • К); удельная теплота сгорания очень высокая — до 43,7-46,2 МДж/кг. Обезвоженная нефть не проводит электричество, диэлектрическая проницаемость составляет 2,5, электропроводность —  $2 \cdot 10^{-10}$ — $0,3 \cdot 10^{-13}$  ом<sub>1</sub>см<sup>-1</sup>. В многокомпонентной системе нефтей содержится огромное число соединений (свыше 1000). Жидкие углеводороды составляют примерно 80-90%, гетероорганические (содержащие серу, кислород и азот) — от 1 до 25% по массе. В состав нефти в небольших количествах входят металлокомплексные соединения (ванадиевые и никелевые).

Нефти различных месторождений заметно отличаются по фракционному составу - содержанию легких, средних и тяжелых дистиллятов. Большинство нефтей содержит 15-25% бензиновых фракций, выкипающих до 180°С; 35-45% - керосиновых и дизельных фракций, перегоняющихся до 300-350°С. Существуют легкие нефти, в которых больше низкокипящих фракций — так, в леляковской (Украина) и новодмитриевской (Северный

Кавказ) нефтях свыше 63% фракций, выкипающих до 350°C, а в некоторых нефтях месторождений Индонезии их содержание достигает 77%.

Добываются также очень тяжелые нефти, в основном состоящие из фракций, выкипающих выше 200°C. Например, в нефти Ярегского месторождения (Коми), добываемой шахтным способом, отсутствуют фракции, выкипающие до 180°C, а выход фракции 180-350°C составляет всего 18,8%. Принято также характеризовать нефти по содержанию в них светлых нефтепродуктов.

Нефти являются природными углеводородными системами, обычно на 80-90% состоящими из различных углеводородов. В товарных и пластовых нефтях преобладают парафиновые углеводороды (обычно 30-35, иногда до 40-50% по объему) и нафтеновые (25-75%), ароматические (10-20, иногда до 35%), остальные углеводороды смешанного, или гибридного, строения. Таким образом, основным компонентом нефти являются углеводородные смеси — алканов (парафинов), циклоалканов, аренов. Имеются сведения о наличии непредельных углеводородов в незначительном количестве. Соотношение между группами углеводородов придает нефтям различные свойства и оказывает большое влияние на выбор метода переработки нефти и свойств получаемых продуктов.

Алканы и циклоалканы (парафины и нафтены). Общее содержание алканов и циклоалканов в нефтях равно 25-40%, в некоторых нефтях — до 70%. Из нефтей России и стран СНГ наиболее парафинистыми являются нефти, добываемые в Казахстане на полуострове Мангышлак, грозненская и озексуатская парафинистая. С повышением средней молекулярной массы фракций нефти содержание алканов в них уменьшается. В бензиновой и средних дистиллятных фракциях содержатся жидкие алканы, в тяжелых фракциях и остатке — твердые парафины с числом углеродных атомов 16 и выше. В составе алканов нефти наиболее широко представлены соединения нормального строения и монометилзамещенные с различным положением метильной группы в цепи.

Циклоалканы (циклопарафины, нафтены) содержатся во всех нефтях и входят в состав всех фракций. В среднем в нефтях различных типов обнаружено от 25 до 75% циклоалканов. К нефтям, богатым циклоалканами, относятся бакинские и эмбенские нефти, американские нефти Галф-Коста. В нефтях существуют только термодинамически устойчивые 5- и 6-членные циклы. Циклопропан и циклобутан, термодинамически метастабильные в термобарических условиях нефтяных коллекторов, в нефтяных фракциях не найдены. Моноциклические циклоалканы — гомологи циклопентана и циклогексана имеются в низкокипящих бензиновых и керосиновых фракциях. В высококипящих фракциях, как правило, содержатся углеводороды с 2-6 конденсированными циклами.

*Арены* (ароматические углеводороды) содержатся в нефтях, как правило, в меньшем количестве, чем алканы и циклоалканы. Суммарное содержание аренов в нефтях равно 5-25%, в ряде ароматизированных нефтей это количество может составлять 25-35%. В бензиновой фракции арены представлены гомологическим рядом бензола; керосиновые фракции содержат, наряду с гомологами бензола, производные нафталина. В тяжелых фракциях арены находятся в виде гомологов нафталина и антрацена.

*Циклоалканоарены* (нафтено-ароматические углеводороды). В отдельную группу выделяют достаточно широко представленные в нефти, особенно в высших фракциях, гибридные углеводороды — циклоалканоарены. В молекулах этих углеводородов содержатся конденсированные структуры из ароматических и нафтеновых 5-6-членных циклов. В высококипящих фракциях имеются структуры с 3-5 нафтеноароматическими циклами.

*Гетероатомные соединения нефти.* К гетероатомным компонентам нефти относятся сернистые, кислородсодержащие, азотсодержащие и высокомолекулярные (асфальто-смолистые) соединения, содержание которых колеблется от 5 до 20% масс. До 70-90% гетероатомных компонентов: сернистых в виде меркаптанов (тиолов), сульфидов, тиофенов и тиофанов,



а также полициклических концентрируется в остаточных продуктах — мазуте и гудроне; азотсодержащие в виде гомологов пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиррола, а также порфирины концентрируются в тяжелых фракциях и остатках; кислородсодержащие нафтеновые кислоты, фенолы, смолисто-асфальтеновые вещества сосредоточены обычно в высококипящих фракциях. Элементный состав (%): С 82-87; Н 11-14,5; S 0,01-8; N 0,001-1,8; O 0,005-1,2. С ростом температуры кипения нефтяных фракций и средней температуры кипения нефтей количество гетероатомных соединений увеличивается. Кратко рассмотрим основные группы гетероатомных веществ.

*Серосодержащие соединения нефти.* Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Интерес к серосодержащим соединениям нефти возрос в связи с проблемой переработки высокосернистых нефтей. В пластовых нефтях содержится от 0,01 до 14% масс. серы. Низким содержанием серы характеризуются нефти Белоруссии, Азербайджана, значительным количеством серосодержащих соединений — нефти Урало-Поволжья и Сибири; количество серы в Арланской нефти достигает до 3,0% масс, а в Усть-Балыкской — до 1,8% масс. Из зарубежных наиболее высоким содержанием серы отличаются нефти: месторождения Эбано-Панук (Мексика, 5,4% масс), Роулз Пойнт (США — до 14% масс). В нефтях идентифицированы гомологи меркаптанов (тиолов), обладающие кислотными свойствами и коррозионной активностью. Кроме того, в значительных количествах содержатся органические сульфиды, полисульфиды и гомологи тиофена.

*Кислородсодержащие соединения нефти.* Эти соединения представлены алифатическими и нафтоароматическими кислотами, фенолами, кетонами и эфирами. Они сосредоточены в высококипящих фракциях. Содержание фенолов в различных нефтях может достигать 0,01-0,05%. Нефтяные кислоты в основном представлены циклопентановыми и циклогексанкарбонными нафтеновыми кислотами. Содержание нефтяных кислот

достигает в среднем 0,1-1,8%.

*Асфальто-смолистые вещества (АСВ).* АСВ состоят из различающихся молекулярной массой асфальтенов и смол и являются гетероатомными высокомолекулярными системами. Они распространены в нефтях, природных битумах, высококипящих фракциях процессов нефтепереработки. Содержание АСВ в нефтях составляет 1-40%. Высококипящие нефтяные фракции (асфальты, гудроны, крекинг-остатки) являются концентратами АСВ. Асфальтены осаждаются из бензольных и толуольных растворов нефтей и нефтяных остатков избытком жидких алифатических углеводородов (способ Гольде). Смолы отделяются от масел мальтеновой части на силикагеле с последующей экстракцией бензолом и спирто-бензольной смесью.

Физико-химические свойства смол: среднечисловая молекулярная масса смол, определенная криоскопией в нафталине, колеблется от 600 до 800 ед. По данным ЭПР смолы отличаются парамагнетизмом (концентрацией стабильных свободных радикалов) до  $10^{18} \sim 10^{19}$  спин/г и повышенной склонностью к ассоциации, что свидетельствует о наличии в структуре полиароматических свободнорадикальных фрагментов, отношение С/Н составляет 0,60-0,83. По данным ИК, ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  смолы состоят из полициклических нафтоароматических гетероатомных и карбоциклических структур, включающих цепочки алкильных заместителей и О-, S-содержащие функциональные группы. Асфальтены отличаются от смол повышенными: молекулярной массой до нескольких тысяч, степенью конденсации нафтоароматических ядер, содержанием серы и ванадия, парамагнетизмом до  $10^{21}$  спин/г. Существование свободных радикалов и замещенных нафто-ароматических структур обуславливает высокую реакционную способность АСВ в процессах дегидрополиконденсации, сульфирования, галогенирования, хлорметилирования, гидрирования и в процессах их конденсации с формальдегидом, непредельными смолами, малеиновым ангидридом и т.д. Продукты химических превращений АСВ могут быть

использованы как модификаторы битумов и сырье для производства эффективных сорбентов, ПАВ и электроизоляционных материалов. Кроме того, возможно применение АСВ для производства пеков, ингибиторов радикальных процессов окислительной деструкции полимеров, ингибиторов коррозии и т. д. В связи с проблемой рационального использования АСВ, определенную перспективу приобретает направление - получение концентратов АСВ путем глубокой деасфальтизации нефтяных остатков бензином (Добен-процесс). Продукты Добен-процесса могут быть использованы как стабилизаторы полимеров, сырье для углеродистых и композиционных материалов и т. д.

Классификации нефтей. По мере накопления знаний по физико-химии нефти предлагались различные классификации нефтей. Например, различают нефти по следующим признакам:

- плотности;
- групповому углеводородному составу;
- содержанию серы;
- содержанию асфальто-смолистых веществ;
- биомаркерам или реликтовым углеводородам;
- природе пласта, в котором находятся геологические горизонты нефтяных коллекторов;
- пригодности нефти для производства нефтепродуктов и т.д.

В России принята технологическая классификация нефти по следующим признакам: класс — тип — группа — подгруппа — вид. В этой схеме нефти характеризуются шифром, обозначающим последовательно соответствующие класс, тип, группы, подгруппы и вид нефти. Принципы классификации заключаются в идентификации нефтей по следующим признакам:

- три класса (I—III) по содержанию органической серы в нефти, бензине, в реактивном и дизельном топливе. Обычно в малосернистой нефти содержится не более 0,5% серы, при этом в бензиновой и реактивно-

топливной фракциях - не более 0,1%, в дизельной - не более 0,2%;

- три типа ( $T_1$ - $T_3$ ) по содержанию фракций, выкипающих до 350°C (с малым, средним и высоким содержанием). Эта характеристика позволяет оценить потенциальную долю светлых компонентов нефти;

- четыре группы по потенциальному содержанию базовых масел ( $M_1$ - $M_4$ );

- две подгруппы по индексу вязкости этих масел ( $I_1$ - $I_2$ ). В зависимости от значения индекса вязкости базовых масел, различают еще четыре подгруппы;

- три вида по содержанию парафинов ( $P_1$ - $P_3$ ).

Классификация нефтей позволяет выбрать оптимальные пути переработки. Например, фракции высокосернистых нефтей с температурами кипения до 180°C - сырье для дизельных топлив требуют гидроочистки. При выборе направлений переработки важно учитывать парафинизацию нефтей. К малопарафинистым относят нефти, содержащие не более 1,5% парафинов, из которых можно получить без депарафинизации реактивное топливо, зимнее дизельное топливо с пределами перегонки 240-350°C и температурой застывания не выше -45°C, а также промышленные базовые масла. Если в нефти содержится 1,5-6,0% парафинов, то нефть относят к парафинистым. Из такой нефти можно без депарафинизации получить реактивное топливо и летнее дизельное топливо с пределами кипения 240-350°C и температурой застывания не выше -10°C. Высокопарафинистые нефти содержат более 6% парафина. Из них летнее дизельное топливо можно получить только после депарафинизации. Таким образом, существующая техническая классификация позволяет оценить общую схему процессов и выбрать наиболее рациональное направление переработки нефти.

## **1.8. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕПРОДУКТОВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

Переработкой природных углеводородных систем производят широ-

кую гамму ценных продуктов, включая ароматические углеводороды, полимеры и высококачественные компоненты топлива. Наибольшее разнообразие полезных продуктов образуется в результате переработки нефти. В настоящее время на предприятиях топливно-нефтехимического профиля получают свыше 800 различных нефтепродуктов. Продукты переработки нефти можно разделить на следующие основные группы, отличающиеся по составу, свойствам и областям применения: I — жидкие топлива; II — нефтяные масла; III — пластичные смазки; IV — парафины и церезины; V — битумы и композиции на их основе; VI — технический углерод (сажа); VII — нефтяной кокс; VIII — присадки к топливам и маслам; IX — ароматические углеводороды; X — нефтяные пеки, XI — прочие нефтепродукты специального назначения.

*I. К жидким топливам* относят: 1) карбюраторные топлива (бензины) для авиационных и автомобильных двигателей; 2) реактивные; 3) дизельные; 4) газотурбинные; 5) котельные топлива; 6) судовые топлива; 7) печные топлива; 8) сжиженные газы коммунально-бытового назначения. Авиационные бензины представляют собой смесь бензиновых фракций прямой гонки, каталитического крекинга и риформинга, алкилата и других компонентов с добавкой антидетонационных и антиокислительных присадок. Автомобильные бензины — смеси бензиновых фракций прямой гонки, а также термического и каталитического крекинга, каталитического риформинга с добавками алкилата, изомеризата, рафинатов от экстракционного выделения бензола и толуола с добавкой специальных антидетонационных присадок.

Топливо для авиационных воздушно-реактивных двигателей (реактивные топлива, авиакеросины) получают в основном прямой перегонкой нефти. Выпускаются топлива для летательных аппаратов с дозвуковой и сверхзвуковой скоростью полета. Различные марки топлива отличаются друг от друга по фракционному составу, содержанию общей и меркаптановой серы. Температура начала застывания авиакеросинов должна быть

не выше  $-60^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, производятся углеводородные компоненты жидкого ракетного топлива на основе прямогонных керосиногазойлевых фракций.

Дизельное топливо предназначено для использования в двигателях с зажиганием от сжатия. Оно производится из фракций прямой перегонки нефти и вторичных процессов переработки. Выпускается несколько сортов дизельного топлива: топливо для быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники (марки Л — летнее, З — зимнее, А — арктическое), которые различаются по температуре застывания и содержанию серы. Другой сорт дизельного топлива — топливо для среднеоборотных и малооборотных дизелей; различие между видами топлив определяется вязкостью и температурой застывания.

Газотурбинные топлива используются в газовых турбинах, установленных на речных и морских судах, стационарных и передвижных электростанциях. Сырьем для производства газотурбинного топлива служат дистилляты коксования, термического крекинга, прямой перегонки.

Печные топлива предназначаются для сжигания в специальных печах бытового назначения. Сырьем для печных топлив являются дистиллятные фракции прямой перегонки нефти и вторичных процессов. В этих топливах обычно нормируются фракционный состав, вязкость, зольность. При этом температура вспышки не должна быть ниже  $42^{\circ}\text{C}$ , а температура застывания — не выше  $15^{\circ}\text{C}$ .

Котельные топлива состоят из фракций прямой перегонки нефти, газойлевых и остаточных фракций, полученных при вторичных процессах нефтепереработки или отходов от переработки масел (экстрактов, асфальтов). Выпускают три сорта котельных топлив — мазуты флотские, мазуты топочные, мазуты для мартеновских печей. Топлива различаются условной вязкостью (от  $5^{\circ}\text{ВУ}$  при  $40^{\circ}\text{C}$  до  $16^{\circ}\text{ВУ}$  при  $80^{\circ}\text{C}$ ), а также температурой застывания (от  $-5^{\circ}\text{C}$  до  $25^{\circ}\text{C}$ ) и температурой вспышки.

Кроме того, при переработке нефти получают различные газо-

образные углеводородные продукты. Так, сжиженные газы коммунально-бытового назначения выпускаются на базе углеводородов  $C_1$ - $C_4$ , полученных при первичной перегонке, каталитическом риформинге и каталитическом крекинге. Выпускают марки газов, различающиеся содержанием пропана и бутана: СПБТЗ, СПБТЛ — смеси пропана и бутана техническая зимняя и летняя соответственно; БТ — бутан технический. В этих продуктах нормируются массовая доля меркаптановой серы и сероводорода (не более 0,015%).

*II. Нефтяные масла* представляют собой высококипящие, жидкие дистиллятные и остаточные фракции различной вязкости и степени очистки, предназначенные для обеспечения смазки в различных механизмах, а также нашедшие разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности. Нефтяные масла различаются: по способу выделения из нефти (дистиллятные, остаточные, смешанные), по методу очистки (кислотно-щелочной очистки, селективной очистки и т. п.), по областям применения (специальные, промышленные и т. д.). Смазочные масла делятся на промышленные, турбинные, компрессорные, трансмиссионные, приборные, моторные. Промышленные масла предназначены для смазки станков, механизмов и машин, работающих в различных условиях и с различными скоростями и нагрузками. Для машин и механизмов выпускается более 40 марок промышленных масел.

*Вакуумные масла* применяются как рабочие жидкости вакуумных насосов. Различают также масла турбинные, компрессорные и для паровых машин. В эту подгруппу включены масла, работающие в тяжелых условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха. *Турбинные масла* предназначены для смазки и охлаждения подшипников паровых и водяных турбин и для заполнения систем регулирования паровых турбогенераторов. Они должны быть стабильны против окисления. *Компрессорные масла* предназначены для смазки цилиндров, клапанов и других движущихся частей воздушных компрессоров и воздуходу-

вок. Это высоковязкие остаточные масла, стабильные против окисления. *Масла для паровых машин* (цилиндровые) используются при смазке цилиндров паровых машин, работающих на насыщенном и перегретом паре. *Трансмиссионные и осевые масла* предназначены для смазки трансмиссий автомобилей и тракторов, для зубчатых и гипоидных передач, рулевого управления и для различных грубых механизмов. Трансмиссионные масла выпускаются без присадок, а также с противоизносными и противозадирными присадками. В последние годы особый интерес представляют приборные масла, которые служат для смазывания контрольно-измерительных приборов. В подгруппу моторных масел включены масла для карбюраторных, автомобильных и автотракторных двигателей, дизельные и авиационные. *Моторные масла*, как правило, готовятся смешением базовых масел селективной очистки с различными присадками. *Авиационные масла* для турбореактивных двигателей готовят из высококачественных нефтей и из синтетических компонентов (сложных эфиров) с добавлением разнообразных присадок. *Масла для карбюраторных автомобильных двигателей* вырабатываются из дистиллятных или смешанных масел селективной очистки. Для дизельных двигателей выпускается более 100 марок различных масел. В зависимости от условий применения основные показатели качества этих масел (вязкость, индекс вязкости, температура застывания, моторные свойства) изменяются в широких пределах: индекс вязкости от 45 до 140, температура застывания от 0 до  $-43^{\circ}\text{C}$ . В подгруппу специальных (несмазочных) масел включены масла, предназначенные не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устройствах, а также в трансформаторах, конденсаторах, маслonaполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды. Сюда же относятся медицинское, парфюмерное, поглотительные и некоторые другие масла специального назначения. Ко всем этим маслам предъявляются требования высокой чистоты, и для них контролируются некоторые специальные показатели в зависимости от



условий применения (трансформаторные, вазелиновые, медицинские, конденсаторные, парфюмерные).

*III. Пластичные (консистентные) смазки.* Пластичные смазки представляют собой мазе- и пастообразные нефтепродукты, предназначенные для смазки закрытых, как правило, тяжело-нагруженных механизмов и для предохранения различных изделий от воздействия внешней среды. Кроме того, некоторые сорта используются для уплотнения (герметизации) различных систем. Смазки изготавливаются на базе нефтяных масел, загущенных мылами, твердыми углеводородами и другими загустителями. Смазки классифицируются по их консистенции (полужидкие, пластичные и твердые), по типу загустителя (углеводородные, мыльные, неорганические и органические), по области применения (антифрикционные, защитные и уплотнительные). Наиболее распространены антифрикционные смазки — солидол синтетический, солидол жировой (смазка универсальная среднеплавкая), смазки типа ВНИИНП и других марок.

*IV. Парафины и церезины.* В эту группу входят жидкие парафины, твердые нефтяные парафины, твердые пищевые парафины, церезины. Жидкие парафины, получаемые при карбамидной и адсорбционной депарафинизации дизельных фракций, являются сырьем для получения белково-витаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ. Твердые парафины выделяются из масляных дистиллятных фракций. Товарные твердые парафины подразделяются на следующие сорта: высокоочищенный парафин (марки различаются по температуре плавления), технический очищенный парафин, парафин для синтеза, неочищенный спичечный, неочищенный высокоплавкий. Парафин для пищевой промышленности вырабатывается путем глубокой очистки. Он отличается полным отсутствием бенз(а)пирена, кислот, щелочей, сульфатов, хлоридов, воды и механических примесей. Выпускаются марки церезина (смесь предельных углеводородов C<sub>36</sub>~C<sub>55</sub> преимущественно алифатического изостроения) с различными температурами плавления.

*V. Битумы.* Высокомолекулярные углеводородные системы — битумы получают из тяжелых нефтяных остатков. Существуют различные технологии производства битумов. Так, остаточные битумы получают методами глубокого концентрирования, окисленные — путем окисления остаточных фракций. Смешением различных марок получают компаундированные битумы. Битумы предназначены для дорожного строительства, получения кровельных материалов, гидроизоляции, электроизоляции, приготовления асфальтовых лаков, полиграфических красок. В последние годы широкое распространение получили битумы с добавками совместимых полимеров, так называемые битумполимерные материалы. Битумы отличаются друг от друга по глубине проникания иглы (пенетрации), температуре размягчения, температуре вспышки. Кроме того, битумы в зависимости от назначения, характеризуются растяжимостью (дуктильностью), адгезией, температурой хрупкости. По назначению битумы подразделяются на дорожные (вязкие и жидкие), строительные, кровельные, изоляционные, высокоплавкие и специальные, например, аккумуляторные.

*VI. Технический углерод (сажа)* представляет собой мелко дисперсный сыпучий порошок черного цвета с частицами диаметром 30-40 мкм; готовится на специальных предприятиях из смолы пиролиза, газойлей каталитического и термического крекинга, природного газа. По способу производства различают сажу канальную и печную. Технический углерод применяется в качестве: наполнителя пластмасс, резин; стабилизатора полимеров; пигмента в лакокрасочной промышленности и красителя при изготовлении типографских красок.

*VII. Нефтяной кокс* — это твердый высокомолекулярный, углеродистый продукт, получаемый коксованием остаточных фракций в кубах или в необогреваемых камерах в процессах замедленного коксования. Кокс используется в производстве анодной массы для выплавки алюминия, графитированных электродов, углеродных материалов различного назначения, в атомных реакторах для защиты от радиации. Актуально производст-

во анизотропного малосернистого игольчатого кокса из малосернистых нефтяных остатков для электродной промышленности. Выпускается ряд марок кокса, различающихся по виду применяемого при коксовании сырья, по содержанию серы и золы.

*VIII. Нефтяные пеки* — пластичные высоковязкие, твердые или полутвердые высокомолекулярные многокомпонентные системы; получают путем термической конденсации смолисто-асфальтовых веществ и конденсированных ароматических углеводородов; состоят: из мальтеновой  $\gamma$ -фракции, растворимой в жидких алканах;  $\beta$ -фракции асфальтенов, растворимой в бензоле;  $\alpha_1$ -полимерной фракции карбенов, растворимой в сероуглероде или пиридине, и  $\alpha_2$ -фракции сшитого углеродного полимера типа кокса, нерастворимого в органических растворителях. В зависимости от пластических характеристик и содержания серы пеки находят различное применение. Пек из малосернистых остаточных дистиллятов термических процессов может использоваться как сырье для нефтяных углеродных волокон, пеки из нефтяных остатков — для замены каменноугольных пеков в электродах алюминиевой промышленности и металлургии в качестве связующего для коксобрикетов.

Нефтепереработка связана с производством и использованием веществ, обладающих рядом специфических свойств (взрывоопасность, пожароопасность, токсичность), что часто является причиной ситуаций, последствия которых отрицательно сказываются на здоровье человека и состоянии окружающей среды.

### **1.9. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОКСИЧНОСТИ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

Для организации безопасной работы с углеводородными системами, то есть для уменьшения контакта обслуживающего персонала, работающего с этими веществами, и для проведения комплекса мероприятий с целью предотвращения отравлений, пожаров, загораний и взрывов необхо-

димо знать совокупность опасных для жизнедеятельности свойств индивидуальных веществ, промежуточных и конечных продуктов переработки. Подавляющее большинство веществ, применяемых в нефтепереработке и нефтехимии, обладает пожаро- и взрывоопасными, вредными (токсичными), а также канцерогенными свойствами. Приведем некоторые характеристики этих веществ и их систем и нормативные требования, вытекающие из классификаций по степени опасности, а также термины и определения. Из показателей пожаровзрывоопасности, в соответствии с ГОСТ, наиболее применимы: группа горючести, температура вспышки, температура воспламенения, температурные пределы самовоспламенения. Большинство углеводородных систем относится к группе горючих веществ, то есть таких, которые способны к самостоятельному горению в воздухе после удаления источника зажигания. Углеводородные системы и производства, в которых они применяются, классифицируют по степени опасности, показатели которых имеют следующие определения.

*Температура вспышки* — самая низкая температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для устойчивого горения.

*Температура воспламенения* — температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое горение.

*К легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ)* относятся горючие жидкости с температурой вспышки в закрытом тигле не выше  $61^{\circ}\text{C}$ . ЛВЖ подразделяются на особо опасные — имеющие температуру вспышки ниже  $-18^{\circ}\text{C}$ , постоянно опасные — с температурой вспышки от  $-18$  до  $23^{\circ}\text{C}$  и опасные при повышенной температуре — с температурой вспышки от  $23$  до  $61^{\circ}\text{C}$ .

*Группа горючести*, в зависимости от температуры вспышки, используется при определении категории производства при пожаре.

Большинство нефтепродуктов, наряду с пожароопасностью, обладает вредными свойствами.

*Вредными веществами* называются вещества, которые при контакте с организмом человека, в случае нарушения требований безопасности, могут вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами, как в процессе работы, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующего поколений.

О вредности вещества можно судить по *предельно допустимым концентрациям (ПДК)* их в воздухе рабочей зоны. ПДК — это концентрации, которые при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 часов или при другой продолжительности рабочего дня, но не более 41 часа в неделю, в течение всего рабочего стажа не могут вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья.

*Рабочей зоной* называется пространство высотой до 2 метров над уровнем пола или площадки, на которых находятся места постоянного или временного пребывания работающих в процессе трудовой деятельности.

В соответствии с принятой классификацией, по степени воздействия на организм человека вредные вещества, применяемые в промышленности, подразделяют на четыре класса опасности:

- вещества чрезвычайно опасные;
- вещества высокоопасные;
- вещества умеренно опасные;
- вещества малоопасные.

## **1.10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ И ЭКОЛОГИЯ МЕГАПОЛИСОВ**

Воздействие на мегаполисы при применении углеводородных систем проявляется в двух направлениях. Во-первых, со стороны автотранспорта — загрязнение продуктами сгорания моторных топлив, разливы топлива,

смазочных масел и т. д. Помимо загрязнения атмосферы города, автомобильный комплекс вносит существенный вклад в загрязнение воды и почвы (взвешенные частицы нефтепродукты, органические растворители, тяжелые металлы и их соли). Во-вторых, имеется мощное воздействие со стороны предприятий по переработке углеводородных систем. Развитие городов и промышленных районов, а также градостроительная политика последних десятилетий привели к тому, что большинство предприятий по переработке углеводородных систем, включая нефтеперерабатывающие и нефтехимические производства, оказались в черте городских мегаполисов. Примеры таких мегаполисов: Москва, Санкт-Петербург, Омск, Тобольск, Пермь, Волгоград, Уфа, Стерлитамак, Салават и др. Непосредственно в районах, подверженных отрицательному воздействию со стороны углеводородных систем, проживает до 50 млн. человек, что составляет свыше 30% населения России. Негативная роль техногенных загрязнений значительно сказывается на здоровье людей. По статистическим данным, вследствие техногенного загрязнения воздуха здоровье населения ухудшается на 43-45%.

Но при размещении этих опасных производств в мегаполисах неизбежно возникают новые сложные экологические проблемы. Поэтому для таких производств охрана окружающей среды и повышение промышленной безопасности должны стать приоритетными направлениями деятельности.

Опасность энергонасыщенных, нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий в черте мегаполиса связана со следующими возможными факторами:

- большими человеческими жертвами;
- крупными материальными потерями;
- чрезвычайно негативным психологическим воздействием на общество;
- загрязнением воздуха, что приводит к росту числа заболеваний ды-

хательных путей и аллергических заболеваний;

- постоянным кумулятивным загрязнением воды, грунтовых вод и почвы, вызывающим рост желудочно-кишечных, онкологических заболеваний и болезней иммунной системы;

- последствиями катастрофического состояния городской экосистемы, которыми являются крайне высокие значения детской заболеваемости (до 30%), особенно болезнями нервной системы и врожденными пороками.

Один из путей уменьшения отрицательного воздействия автотранспорта на городскую среду - усовершенствование обычных бензиновых и дизельных автомобилей, включающее применение непосредственного впрыска топлива, электронного управления, нейтрализатора отработавших газов и других систем, без которых эксплуатация машин во многих развитых странах запрещена. Но повсеместное применение нейтрализаторов отработанных газов в ближайшие годы не представляется возможным. Поэтому одним из основных путей снижения вредных выбросов остается улучшение качества топлив. Производство автобензинов с улучшенными экологическими свойствами, с повышающими октановое число, моющими и антидымными присадками позволяет существенно улучшить сгорание топлива в двигателях и снизить выбросы вредных газов с выхлопными газами. По современным нормам требуется снижение содержания серы и бензола в бензинах и дизельных топливах. Применение добавок и моющих присадок к топливам способствует снижению выбросов оксида углерода СО на 20-30% и сокращению расхода топлива на 2-4%. Перечисленные показатели, в значительной мере влияющие на выбросы загрязняющих веществ карбюраторными двигателями, должны соответствовать требованиям международного стандарта EN 228, а также требованиям проекта нового российского стандарта на автомобильные бензины. Таким образом, существуют пути решения вопроса улучшения экологической напряженности мегаполисов путем обеспечения автотранспорта моторными топливами

с улучшенными экологическими характеристиками на уровне европейских стандартов.

Экологические проблемы загрязнения мегаполисов углеводородами и продуктами их сгорания ярко проявляются в Москве. Сегодня Москва и прилегающие окрестности — один из самых урбанизированных регионов мира. На площади в 0,3% от всей территории России проживает около 16 млн. человек (10% населения страны). Высокая плотность населения, насыщенность промышленными объектами и транспортом резко обостряют проблемы безопасности. Одним из главных виновников загрязнения является автомобильный транспорт. Ежегодный ущерб, наносимый автомобилями городу, оценивается в 150 млн. долларов США. За последние пять лет средняя концентрация оксида углерода в Москве увеличилась на 100%, оксида азота — на 50%, диоксида азота — на 37,7%, углеводородов бензиновой фракции — на 130%, формальдегида — на 26%, бенз(а)пирена — на 33,3%. За последние два года автопарк Москвы ежегодно увеличивался на 200-250 тыс. единиц. Сейчас он приближается к 2 млн. автомобилей. К 2005 г. по прогнозам автомобильный парк может достигнуть 3,3 млн., а к 2010 — 4,1 млн. автомобилей. Валовое загрязнение окружающей среды (при сохранении сложившейся ситуации) может возрасти к 2005 г. в 1,6-1,8 раза, с 2010 г. — более чем в 2 раза. Увеличение количества автомобилей негативно сказывается не только на состоянии атмосферы, но и всей окружающей среды.

Анализ статистических данных показывает, что уровень заболеваемости во всех возрастных группах населения Москвы на 15-20% выше, чем в среднем по России. В Москве высок уровень заболеваемости болезнями органов дыхания, которые занимают в структуре общей заболеваемости у детей около 60%, подростков — 40%, взрослых — 21%), а также системы кровообращения, распространенность которых среди взрослого населения Москвы на 70% выше, чем в среднем по России. Современная медицина в промышленных центрах в настоящее время может считаться



"экологической", поскольку в 80% случаев заболевание развивается в результате разрушительного действия на организм загрязнения среды обитания. От загрязнения окружающей среды (отрицательное влияние которой может проявляться задолго до рождения ребенка), в первую очередь, страдают дети. Так, общая заболеваемость детей (на 1000 детей) первого года жизни в Москве увеличилась (с 1991 г. по 1998 г.) в 1,6 раза, в т. ч.: перинатальная патология — в 1,9 раза, врожденные пороки — в 2,5 раза, болезни нервной системы — в 1,8 раза.

Имеющиеся данные по анализу корреляции динамики загрязнения атмосферы и заболеваемости населения показывают, что динамика заболеваемости основными заболеваниями достоверно коррелирует с динамикой валового выброса атмосферных поллютантов автомобильным транспортом, промышленными предприятиями и теплоцентралями. Инициация и прогресс заболевания могут определяться не только повышенным содержанием отдельных поллютантов в атмосфере, но и их совокупным действием. Следовательно, проблема размещения промышленных предприятий в городских мегаполисах должна рассматриваться глобально с учетом всех видов загрязнений.

Одна из причин повышенной опасности предприятий по переработке углеводородных систем связана с неконтролируемым выбросом горючих сред и появлением взрывоопасных облаков топливно-воздушной смеси, которые могут образовываться при регламентном режиме работы технологического оборудования и аварийной его разгерметизации. Для нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств России автором книги разработана методология комплексного подхода к решению проблемы повышения уровня экологической и промышленной безопасности производственных объектов (глава 5). Этот подход включает не только анализ опасности и оценку риска нефтеперерабатывающего производства, но и разработку и внедрение системы мониторинга окружающей среды, предупреждение возможных аварийных ситуаций и оперативное принятие мер по их

устранению.

Важнейшим направлением деятельности предприятий по переработке углеводородного сырья, расположенных в черте мегаполиса, является совершенствование технологических процессов и оборудования. Это основной фактор в повышении уровня экологической и промышленной безопасности производства. На предприятиях по переработке углеводородных систем необходимо проводить оптимизацию режимов, повышение КПД установок, снижение водопотребления и топливно-энергетических ресурсов, что, в конечном счете, приводит к значительному снижению опасных выбросов в окружающую среду и предотвращению аварийных ситуаций. Большой эффект может дать реконструкция установок, например, особый интерес представляет применение жидкостно-газовых струйных аппаратов для получения вакуума и сжатия газов. Разработанная на их базе вакуумсоздающая система для ректификационных колонн позволяет исключить подачу пара и воды и значительно снизить содержание сероводорода в промышленных стоках. С целью исключения негативного воздействия факельных газов на окружающую среду целесообразно использовать газо-жидкостные струйные компрессоры для сжатия газа с применением в качестве рабочей среды жидкости — сорбента кислых компонентов (например, моноэтаноламина). В этом случае одновременно происходит очистка газа, что позволяет получать очищенный газ и использовать его в дальнейшем для технологических нужд. Совершенствование процесса каталитического крекинга нефтяного сырья должно быть направлено на снижение выбросов экологически вредных веществ, в частности катализаторной пыли, и включать оптимизацию технологических параметров, внедрение высокоэффективных каталитических систем и реконструкцию основных узлов установок. Это было лишь краткое перечисление, так как более подробно эти вопросы будут обсуждаться в последующих главах книги.

Другим важным направлением защиты окружающей среды в процес-

сах переработки углеводородного сырья является организация малоотходных ресурсосберегающих технологий. Примером является организация производства композиционных материалов на основе тяжелых нефтяных остатков (кровельные, гидроизоляционные, антикоррозионные мастики, дорожные вяжущие). Актуальна утилизация получаемых при нефтепереработке непредельных углеводородов (пропилена, бутиленов) путем создания комплексов производства полипропилена (ПП) и МТБЭ. В США, Японии, Европе на душу населения производится от 7 до 15 кг. ПП в год, а в России — менее 2 кг, и потребность намного опережает производство (если в 1995 г. эта разница в РФ составляла 300 тыс. т/год, то по прогнозам к 2005 г. эта величина составит ~ 580 тыс. т/год). Поэтому одной из первоочередных задач является интенсификация процессов производства нефтехимической продукции.

При решении экологических проблем значительную роль играют такие процессы, как переработка нефтяных остатков, рациональное использование вторичных продуктов основного производства и получение целевых продуктов, что обеспечивает решение не только экономических проблем, но и снижение экологической напряженности на предприятии. Задача максимального вовлечения тяжелых нефтяных остатков в переработку является весьма актуальной в условиях усиливающегося спроса на нефтепродукты и возрастающих требований к их качеству, повышению безопасности и защиты окружающей среды. В этом аспекте должна быть принята концепция системного подхода к решению проблемы, заключающаяся не только в рассмотрении сырья и продуктов процессов нефтепереработки как дисперсных систем, позволяющая комплексно оптимизировать переработку нефтяных остатков, но и выбрать направление на получение материалов с улучшенными экологическими параметрами. Существует большое количество разнообразных композиционных материалов различного назначения по собственным техническим условиям предприятий-изготовителей для утилизации того или иного отхода производства с различными

экзотическими ингредиентами и добавками с целью улучшения эксплуатационных характеристик. Но вместе с тем возникает другая проблема, которая может свести на нет полученные положительные факторы, а именно, отсутствие ПДК и токсикологических характеристик новых материалов. Большинство композиционных материалов участвует в непосредственном контакте с человеком, следовательно, предъявляемые к ним требования экологической безопасности весьма существенны. Поэтому в каждом конкретном случае требуется тщательная гигиеническая экспертиза готового продукта — компаунда, так как при смешении компонентов не исключено синергетическое увеличение токсичности.

Отметим, что современная цивилизация создала особую среду обитания — техносферу. Интенсивное развитие этой второй системы, параллельной биосфере, породило экологический кризис.

Пока масштабы воздействия людей на окружающую среду были не столь велики, ее восстановление лежало за границей сферы производства. Однако при продолжающихся в настоящее время тенденциях освоения природы естественная биосфера может быть уничтожена. Для предотвращения глобальной экологической катастрофы человечество должно принять концепцию устойчивого развития, в основе которой лежит бережное отношение к природным ресурсам и экологическому потенциалу планеты. Необходимы ограничения в области эксплуатации природных ресурсов с учетом способности биосферы справляться с последствиями человеческой деятельности. Необходим качественно новый подход к оценке воздействия загрязнителей на окружающую среду — биологический мониторинг окружающей среды. В этом случае биологические объекты (микроорганизмы, культуры микроорганизмов, растительных объектов и т. д.) выступают в качестве датчиков состояния окружающей среды. Человек сам является частью биосферы, и по реакции его организма на состояние окружающей среды, например, по реакции такой интегрирующей системы, как клетки периферической крови, можно определить степень пригодности сред оби-

тания для человека. Следует отметить следующий факт, что жизненно важные экологические проблемы нельзя решить в отдельно взятой стране. Интегрированные процессы рассматривались академиком В.И. Вернадским как проявление "ноосферы" — сферы планетарного разума, отрицающей государственные границы. Ноосфера — высший этап развития земной природы, результат совместной эволюции природы и общества: будущее биосферы при разумной деятельности человека приобретает новую функцию — гармоничной стабилизации условий жизни на планете. Однако эпохе ноосферы должна предшествовать глубокая социально-экономическая реорганизация общества, направленная, как уже указывалось выше, на бережное отношение к природе.

В условиях формирования новых планетарных ценностей и области охраны окружающей среды нефтегазовый комплекс может стать одним из главных действующих сил в решении проблем безопасности, от которых зависит будущее поколений.

## ГЛАВА 2. МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

### 2.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМ МОНИТОРИНГА НА ПРОИЗВОДСТВАХ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

Изменение состояния биосферы происходит под влиянием естественных и антропогенных воздействий. В отличие от естественных воздействий, необратимые изменения биосферы под влиянием антропогенных факторов интенсивны, кратковременны, но могут происходить и за длительное время. Одним из факторов антропогенного воздействия является воздействие углеводородных систем (глава 1). По энергонасыщенности и по своему действию на природу процессы переработки углеводородных систем сопоставимы с естественными (природными) процессами, протекающими в течение тысяч и даже миллионов лет. При этом появляется необходимость выделения этих изменений окружающей среды на фоне естественных, организации системы наблюдений за состоянием биосферы под влиянием производства.

Для изучения и решения экологических проблем необходимо создание информационных систем, характеризующих фактическое состояние окружающей среды. Вопросы наблюдения за фактическим состоянием окружающей среды являются также ключевыми при разработке, осуществлении и оценке эффективности природоохранных мероприятий. Данные мероприятия проводятся для снижения антропогенной нагрузки на природную среду и для принятия решений о природоохранной деятельности. Прежде всего, нужна информация о фактическом состоянии окружающей среды. Основным источником информации, характеризующим состояние окружающей среды, являются результаты аналитических измерений.

В зависимости от поставленных задач аналитические измерения могут осуществляться в следующих целях:

- контроля происходящих в окружающей среде изменений и выявле-

ния вызвавших их причин;

- получения вторичной информации (статистическая обработка), основанной на результатах наблюдений или контроля;

- прогнозирования тенденций изменения экологической обстановки на различных уровнях.

Напомним, что в главе 1 дано определение мониторинга как системы наблюдений, измерений, оценки и прогноза состояния окружающей среды в соответствии с заранее подготовленной научно обоснованной программой.

В качестве примера на рис. 3.1 представлена принципиальная блок-схема мониторинга окружающей среды.

Структура системы мониторинга включает в себя четыре подсистемы: "Наблюдения", "Оценка фактического состояния", "Прогноз состояния", "Оценка прогнозируемого состояния". В настоящее время значительную роль играет система экологического менеджмента (система управления качеством окружающей среды). На рис. 3, наряду с отдельными подсистемами системы мониторинга загрязнения среды, показаны прямые и обратные связи между ними. Подсистемы "Наблюдения" и "Прогноз состояния" тесно связаны между собой, поскольку прогноз состояния окружающей среды невозможен без наличия достаточной информации о загрязнении и источниках поступления загрязняющих веществ.



Рис.3 Блок-схема мониторинга окружающей среды.

В соответствии с законом РФ "Об охране окружающей среды" наблюдения за естественными изменениями окружающей среды осуществляет Общегосударственная служба наблюдений и контроля за уровнем загрязнения природной среды (ОГСНК). Эта служба обеспечивает заинтересованные государственные и общественные органы, предприятия, учреждения и организации систематической информацией и прогнозами об уровнях загрязнения природной среды и о метеорологических условиях.

Для повышения эффективности работ по сохранению и улучшению состояния природной среды, обеспечению экологической безопасности принято постановление Правительства Российской Федерации "О создании Единой государственной системы экологического мониторинга" (ЕГСЭМ). Мониторинг окружающей среды в составе Единой государственной системы экологического мониторинга можно разделить на три крупных блока:

- мониторинг загрязнений в зонах существенного антропогенного воздействия (импактный мониторинг);
- мониторинг загрязнений на региональном уровне (региональный мониторинг);
- мониторинг загрязнений на фоновом уровне (базовый мониторинг).

Таким образом, ЕГСЭМ основывается на подсистемах отраслевого и регионального характера, включая элементы этих подсистем.

В России первая подсистема мониторинга отраслевого характера была создана в РАО "Газпром". Разработчики данной системы назвали ее "промышленный экологический мониторинг" (ПЭМ). Термин "промышленный экологический мониторинг" означает, что он будет отслеживать отраслевые источники и объекты воздействия на окружающую среду.

ПЭМ газовой промышленности включает комплекс технических средств и методов, нормативно-технических документов и организационную структуру, обеспечивающие измерение и слежение за выбросами с технологических объектов газовой промышленности, а также объектов со-



циально-бытовой и производственной инфраструктуры, как во время строительства, так и при эксплуатации. Различные виды мониторинга связаны друг с другом. В данном случае термин "промышленный экологический мониторинг" тесно связан с терминами "импактный мониторинг" и "мониторинг окружающей среды".

Для решения возникающих экологических проблем необходимо создание системы экологического менеджмента на различных уровнях (общегосударственном, региональном, городском и т.д.). Управление окружающей средой заключается в воздействии на объекты таким образом, чтобы характеристики качества сред приближались к эталону.

Цели такой системы:

- поддержание состояния окружающей среды на некотором, заранее заданном уровне;
- создание экологической обстановки, способствующей улучшению здоровья.

Комплексный подход к решению проблемы повышения уровня экологической безопасности производства по переработке углеводородных систем позволяет подойти к разработке системы экологического менеджмента в аспекте общей системы управления, которая включает:

- организационную структуру;
- деятельность по планированию;
- распределение ответственности;
- внедрение процедур управления процессами и ресурсами для разработки, внедрения, достижения целей и оценки достигнутого и рассматривается как часть систем управления производством и технологическими процессами.

Общая структура системы экологического менеджмента представлена на рис.4. Система содержит три типа сред: воздух, вода, почва, объекты двух видов и управляющее звено.

В общем случае объекты первого вида (промышленные предприятия,

топливно-энергетические станции и др.) используют элементы окружающей среды (воздух, вода, почва) в технологических процессах и возвращают их в измененном виде. Объекты второго вида не изымают воздух и воду из окружающей среды (гидроэлектростанции, свалки и т.п.).

Объекты и среды соединены стрелками, показывающими тип используемых ресурсов и направление выбросов. Управляющие воздействия показаны утолщенными стрелками. Каждой связи объекта со средой сопоставляется набор показателей качества используемых ресурсов и выбросов (характеристика связи). Мониторинг должен состоять из сети измерения характеристик сред (мониторинг среды — МС) и сети измерения выбросов (мониторинг выбросов — МВ). Обе сети мониторинга являются необходимыми и существенно отличаются друг от друга методиками проведения измерений, характеристиками приборов, составом программного обеспечения. Каждому типу сред сопоставляется набор показателей качества (характеристика качества среды).

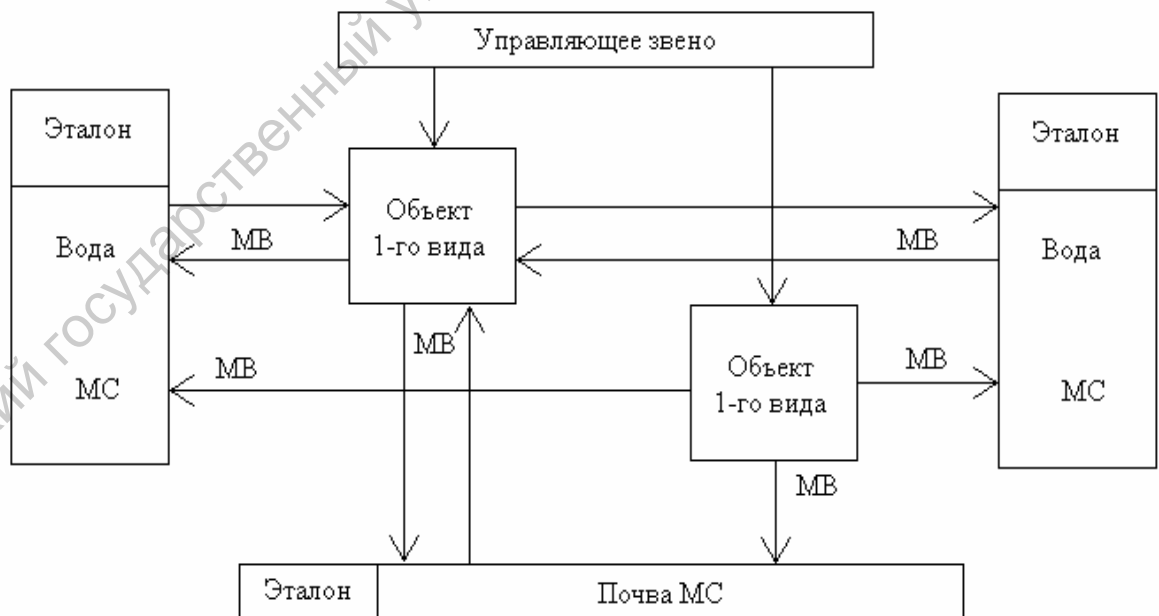


Рис.4. Общая структура системы экологического менеджмента (МС – мониторинг среды, МВ – мониторинг выбросов)

Для каждой среды известен эталон качества (ПДК и т.д.). Характери-

стики эталонов сред определяются ведомственными службами на основании научных исследований.

Одним из основных принципов функционирования системы управления качеством окружающей среды является принцип, по которому организация осуществляет мониторинг окружающей среды и оценивает ее параметры. Мониторинг окружающей среды позволяют удостовериться, что предприятие действует в соответствии с принятой программой по охране окружающей среды и экологической безопасности.

Приоритетные природоохранные мероприятия внедряются на основе использования разнообразных систем контроля. Это в основном мониторинг окружающей среды, организованный на различном уровне, который ведется соответствующими службами. Типичной является следующая структура контроля:

- местный мониторинг, выполняемый самими промышленными предприятиями;
- санитарный мониторинг, выполняемый государственной санитарно-эпидемиологической службой;
- мониторинг, выполняемый государственной инспекцией охраны окружающей среды;
- система государственного статистического учета, собирающая данные об эмиссии загрязнителей окружающей среды.

Вопросы охраны окружающей среды для предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности являются все более актуальными. Интенсификация технологии приводит к критическим значениям параметров давления, температуры, содержания опасных веществ, появлению новых, иногда трудно утилизируемых отходов; объемы производства опережают совершенствование природоохранных мероприятий. Это указывает на возросшую экологическую опасность данных предприятий.

Рациональное использование природных ресурсов и охрана окру-

жающей среды от загрязнения - одна из наиболее важных проблем современности, от решения которой зависит здоровье и благосостояние людей. В Законе РФ "Об охране окружающей среды" сформулированы жесткие требования к технологическим процессам и оборудованию, а также регламентирован комплекс вопросов, связанных с нормированием и сокращением вредных выбросов и сбросов и ответственностью за недопустимое загрязнение воздушного бассейна и водных потоков.

Существующие региональные и городские системы мониторинга рассматривают промышленные предприятия как точечные (и очень часто, близко расположенные) источники, что не позволяет определить вклад каждого из них в загрязнение окружающей среды и оценить влияние источников выбросов вредных веществ, расположенных внутри промышленных объектов. Для решения этих вопросов необходимо создание локальных систем мониторинга окружающей среды на уровне промышленных предприятий.

На зарубежных предприятиях широко используются автоматизированные системы контроля качества атмосферы, которые обеспечивают оперативный текущий контроль за источниками выбросов и дают возможность прогнозировать экологические ситуации на больших территориях. Такие системы включают, как правило, несколько стационарных или передвижных станций контроля; результаты измерений передаются в центр обработки информации по каналам радио и телефонной связи.

Как отмечалось выше, в России в настоящее время автоматизированные системы мониторинга окружающей среды за редким исключением отсутствуют и контроль загрязнения окружающей среды осуществляется лабораторными методами с предварительным отбором проб. Поэтому актуальна задача разработки автоматизированных систем мониторинга.

Таким образом, решение задачи снижения экологической напряженности на опасных предприятиях возможно путем создания систем мониторинга окружающей среды, а полученные с помощью этих систем результа-

ты в комплексе с технологическими мероприятиями по повышению экологичности производства позволят эффективно управлять качеством окружающей среды. Все системы мониторинга действуют на единых принципах, позволяющих провести комплексный анализ и сделать обобщения по данным полученных измерений, дать оценку и прогноз происходящих изменений в экосистемах.

## **2.2. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ МОНИТОРИНГА ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА, ОСОБЕННОСТИ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ**

Необходимость и значимость мониторинга воздушного бассейна предприятий по переработке углеводородных систем связаны с насыщенностью источниками выделения и опасностью выбрасываемых в атмосферу вредных веществ. Напомним, что к вредным веществам относят те вещества, которые при контакте с организмом человека вызывают профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами. При этом учитываются воздействия этих веществ в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. К основным целям мониторинга воздушного бассейна следует отнести:

- наблюдение за известными источниками поступления вредных веществ в воздушный бассейн;
- выявление источников и факторов загрязнения, а также степени их воздействия;
- оценку фактического состояния атмосферного воздуха;
- прогноз загрязнения атмосферного воздуха и пути улучшения ситуации;
- определение приоритетных загрязнителей воздушного бассейна с использованием результатов прошлых наблюдений и данных об уровнях фонового загрязнения.

Данные мониторинга, полученные в результате прямых и косвенных (расчетные методики) измерений, используются для решения таких задач, как:

- проверка соответствия нормам экологического законодательства;
- оценка эффективности технологических процессов;
- экспертиза новых технологий контроля за загрязнением атмосферы и водного бассейна;
- создание баз данных по выбросам всех типов технологических процессов;
- установление коэффициентов эмиссии загрязнителей;
- оценка влияния источника выброса на качество воздуха в регионе с использованием моделей рассеивания;
- разработка целенаправленной экологической политики предприятия.

На опасных объектах целесообразно использовать следующие способы получения результатов аналитических измерений о состоянии окружающей среды:

- предварительный отбор проб в заранее определенных точках отбора с последующим анализом в лаборатории (лабораторная сеть наблюдений);
- отбор проб и проведение анализа в точке отбора с помощью специально предназначенных для этого приборов (инструментальный контроль);
- отбор проб, проведение анализа на стационарных постах и передача полученной информации в автоматическом режиме в центр сбора и обработки информации (автоматизированные системы мониторинга).

Использование методов дистанционного мониторинга оказывается чрезвычайно дорогим. Основными недостатками лабораторной сети наблюдений за состоянием загрязнения окружающей среды является ее неоперативность и периодичность. Запаздывание получения результата от момента отбора проб составляет в среднем 5-6 часов. При такой системе

отсутствует постоянная достоверная информация о состоянии атмосферы промышленной и санитарно-защитной зон и нет возможности в полной мере реализовывать цели и задачи, предъявляемые к мониторингу окружающей среды.

Решением данной проблемы является создание автоматизированных систем мониторинга окружающей среды (СМОС), которые позволяют увязать все наблюдения за состоянием загрязнения атмосферы, водного бассейна, почвы и станут необходимым звеном системы экологического менеджмента (СЭМ). Внедрение СМОС в качестве подсистемы в интегрированную информационную управляющую систему (ИИУС) предприятия обеспечит в перспективе объединение с информационной системой городского или регионального уровня. СМОС заводов по переработке УВС станут элементами отраслевых подсистем ЕГСЭМ. Одним из наиболее важных элементов систем мониторинга окружающей среды будет система управления базами данных, работающая в режиме реального времени.

Для создания, внедрения и функционирования данных систем необходимо рассмотреть и решить следующие вопросы:

- общие требования к системе;
- размещение и количество постов наблюдений;
- программу и сроки наблюдений;
- определение перечня веществ, подлежащих наблюдению, и соответствующего ему аппаратурного оформления;
- организацию метеорологических наблюдений и анализ проб.

Степень загрязнения воздушной среды зависит от применяемой техники и технологии, а также от масштабов переработки углеводородных систем. Предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности оказывают заметное негативное влияние на состояние окружающей среды, и, прежде всего, на атмосферный воздух, что обусловлено их деятельностью и сжиганием продуктов переработки нефти (моторных, котельных топлив и др. продукции).

По загрязнению воздушного бассейна нефтепереработка и нефтехимия занимают четвертое место среди других отраслей промышленности. В состав продуктов сгорания топлива входят такие загрязняющие вещества, как оксиды: азота, серы и углерода, технический углерод, углеводороды, сероводород.

В процессах переработки углеводородных систем в атмосферу выбрасывается более 1500 тыс. т/год вредных веществ. Из них (%): углеводородов — 78,8; оксидов серы — 15,5; оксидов азота — 1,8; оксидов углерода — 17,46; твердых веществ — 9,3. Выбросы твердых веществ, диоксида серы, оксида углерода, оксидов азота составляют до 98% суммарных выбросов от промышленных предприятий. Как показывает анализ состояния атмосферы, именно выбросы этих веществ в большинстве промышленных городов создают повышенный фон загрязнения. Удельные выбросы токсичных веществ в воздушный бассейн в целом по заводам данной отрасли составляют (кг/т нефти): углеводороды — 3,83; оксиды серы — 0,79; оксиды азота — 0,09; оксиды углерода — 0,41. Выбросы в атмосферный воздух специфических веществ (аммиака, ацетона, фенола, ксилола, толуола, бензола) составляют -2%. На предприятиях нефтепереработки и нефтехимии улавливается около 46,2% от общего количества выбросов от всех стационарных источников выделения вредных веществ, причем, количество утилизируемых вредных веществ составляет 56,7% (от улавливаемых). Прежде всего, это углеводороды (25-70%). В табл.2.1 представлена структура выбрасываемых, улавливаемых и утилизируемых веществ предприятиями нефтепереработки и нефтехимии.

Величина безвозвратных потерь для отечественных предприятий составляет в среднем 1% от объема переработанной нефти. Безвозвратные потери нефти и нефтепродуктов по различным источникам на заводах с глубокой переработкой нефти составляют (в %):

- потери углеводородов (включая сернистые соединения) за счет испарения — 63, в том числе: из резервуаров и емкостей для хранения нефти



и нефтепродуктов (открытого типа с шатровой крышей) — 40; с поверхности сточной жидкости в нефтеловушках и различных прудах, с сооружений биологической очистки сточных вод, включая испарение из канализационных колодцев и открытых градирен — 19; при наливе в цистерны и при товарных операциях (на эстакадах открытого типа) — 1,3; прочие источники испарения, утечки через неплотности, пропуски через клапаны и воздушники на аппаратах, не подключенных к факельной линии и др. — 2,7;

- потери на факелах (при отсутствии газгольдеров для улавливания факельного газа) — 17;

- потери при сжигании кокса с катализаторов, от разливов и утечек в грунт, с газами разложения на АВТ и битумных установках, со шламами, глинами и т.д. — 19;

- потери со сточными водами (до биологической очистки при содержании в них 75 мг/л нефтепродуктов) — 1.

Таблица 2.1

**Структура выбрасываемых, улавливаемых и утилизируемых веществ на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии**

| Вещество         | Структура выбросов, % | Структура улавливаемых, % | Структура утилизируемых, % |
|------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|
| Углеводороды     | 72,06                 | 69,38                     | 63,04                      |
| Диоксид серы     | 14,26                 | 0,40                      | 0,03                       |
| Оксид углерода   | 8,85                  | 3,40                      | 0,38                       |
| Оксиды азота     | 1,58                  | 0,31                      | 0,34                       |
| Сероводород      | 0,41                  | 2,78                      | 1,83                       |
| Аммиак           | 0,47                  | 2,45                      | -                          |
| Фенол            | 0,06                  | 0,01                      | 0,01                       |
| Твердые вещества | 0,90                  | 9,73                      | 15,15                      |
| Прочие           | 1,41                  | 11,54                     | 10,05                      |

Показатели валовых выбросов вредных веществ от различных источников не могут полностью характеризовать степень опасности их для окружающей среды. Например, специфические вещества (ацетон, аммиак, фенол, толуол, бензол и др.) имеют высокий класс опасности и низкие значения предельно допустимых концентраций (ПДК) и, несмотря на малотоннажный выброс, могут представлять большую опасность для жизнедеятельности человека. Поэтому для оценки степени загрязнения атмосферы

используются единичные усредненные показатели загрязнения атмосферы, нормированные на ПДК соответствующего периода усреднения. Нормированные на ПДК единичные усредненные и разовые показатели загрязнения атмосферы называются единичными индексами загрязнения атмосферы (I).

Лимитирующий показатель вредности характеризует направленность биологического действия вещества: рефлекторное и резорбтивное. Под рефлекторным действием понимают реакцию со стороны рецепторов верхних дыхательных путей — ощущение запаха, раздражение слизистых оболочек, задержку дыхания и т.п. Указанные эффекты возникают при кратковременном воздействии вредных веществ, поэтому, рефлекторное действие лежит в основе установления максимальной разовой ПДК (ПДКм.р.). Под резорбтивным действием понимают возможность развития общетоксических, мутагенных, канцерогенных и других эффектов, возникновение которых зависит не только от концентрации вещества в воздухе, но и от длительности его вдыхания. С целью предупреждения развития резорбтивного действия устанавливается среднесуточная ПДК (ПДКс.с.).

При установлении ПДК загрязняющего вещества в атмосферном воздухе исходят из следующих основных принципов:

- любой химический загрязнитель имеет порог действия. Безвредными являются дозы загрязнителей на уровне подпороговых концентраций;
- величина ПДК должна защищать от неблагоприятного воздействия нормируемого загрязняющего вещества каждого члена общества, а не "среднего" человека. В связи с этим нормирование ведется в расчете на наиболее ранимые группы населения, к которым относят детей, лиц старших возрастов или ослабленных болезнями;
- в основе нормирования загрязняющих веществ лежат натурные наблюдения за населением и животными. Величину ПДК обычно устанавливают в 3-10 раз ниже пороговой концепт рации;
- при оценке порогового уровня необходимо учитывать функциональные неспецифические изменения в организме и отдаленные последст-

вия, а не только очевидные патологические изменения.

Как указывалось выше, к основным загрязнителям атмосферного воздуха, определяющим увеличение трансграничных загрязнений, выпадение кислотных дождей, разрушение озонового слоя, накопление в атмосфере токсичных и химически активных веществ относятся: диоксиды серы и азота, оксид углерода, углеводороды, твердые вещества.

В табл.2.2 в качестве примера представлены данные о выделении в атмосферу вредных веществ на трех НПЗ разной мощности:

Для оценки значимости среднегодовых выбросов различных вредных веществ как для отдельных производств, так и для отрасли в целом предложены различные показатели:

- коэффициент токсичности вредного вещества  $\Gamma_1$ .

$$\Gamma_1 = M_R / \text{ПДК}_{\text{м.р.}} (\text{Т} \cdot \text{М}^3) / (\text{ГОД} \cdot \text{МГ}) \quad (3.1)$$

Где  $M_R$  — суммарный выброс вредного вещества за год, т/год;

$\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$  — максимальная разовая ПДК, мг/м<sup>3</sup>;

- индекс суммарной токсичности:

$$\Gamma_3 = \sum_{i=1}^N \Gamma_{1i} \quad (3.2)$$

где  $N$  — количество вредных веществ.

- показатель

$$\Pi_d = M / (\text{ПДК} \cdot 10^3), \text{ м}^3/\text{с},$$

где  $M$  - выброс вредного вещества (г/с);

- другие параметры, учитывающие высоту источника, долю организованных источников в общих выбросах, мощность производства по сырью и др.

Если в показателях не учитывается класс опасности вредных веществ, последний определяется по самому опасному ингредиенту.

С учетом коэффициента токсичности приоритетный перечень вред-

ных выбросов для предприятий по переработке углеводородных систем представлен в табл. 2.3.

Приоритетный перечень вредных веществ для конкретного предприятия может отличаться от отраслевого, поэтому при разработке природоохранных мероприятий необходимо составление приоритетных перечней вредных веществ для каждого предприятия. В первую очередь, следует обращать внимание на мероприятия по сокращению и обезвреживанию выбросов тех вредных веществ, которые имеют приоритетный номер.

Таблица 2.2

**Содержание твердых веществ  
в выбросах НПЗ различных мощностей**

| Вредные вещества          | Концентрация вредных веществ в газовых выбросах объектов разной мощности (в % к мощности НПЗ №1, принятой за 100%) |                   |                   |
|---------------------------|--|-------------------|-------------------|
|                           | НПЗ №1 (100%)  | НПЗ № 2 (86%)     | НПЗ № 3 (57%)     |
| Углеводороды (сумма)      | 31,0/(3,3-254,0)   | 30,5/(8,3-201,0)  | 15,0/(3,2-81,7)   |
| Непредельные углеводороды | 10,6/(0,1-118,8)   | 11,9/(2,5-130,1)  | 6,4/(2,5-61,0)    |
| Сероводород               | 0,057/(0,001-1,2)  | 0,03/(0,002-0,9)  | 0,011/(0,001-0,5) |
| Диоксид серы              | 0,79/(0,01-11,1)   | 0,67/(0,01-9,5)   | 0,05/(0,01-1,0)   |
| Оксид углерода            | 11,3/(0,6-66,5)  | 14,2/(0,8-54,0)   | 5,0 (0,2-24,0)    |
| Фенол                     | 0,24/(0,01-10,0)   | 0,45/(0,01-15,8)  | -                 |
| Бензол                    | 0,03/(0,002-0,23)  | 0,08/(0,001-0,34) | -                 |

Примечание. В числителе – средние значения концентрации, в знаменателе – минимальные и максимальные значения концентрации вредных веществ (в мг/м<sup>3</sup>).

Таблица 2.3

**Приоритетный список вредных выбросов  
для предприятий нефтеперерабатывающей отрасли**

| Приоритетный номер | Вредное вещество | $\Gamma_1$ , (т·м <sup>3</sup> )/(год·мг) | Относительная токсичность вредного вещества, $\Gamma_2^* = \Gamma_{1i} / \sum \Gamma_{1i} \cdot 100\%$ |
|--------------------|------------------|---|--|
| 1                  | Сероводород      | 1732500                                   | 41,4   |
| 2                  | Диоксид серы     | 827200                                    | 19,8   |
| 3                  | Фенол            | 548000                                    | 13,1   |
| 4                  | Углеводороды     | 493319                                    | 11,8   |
| 5                  | Оксиды азота     | 373270                                    | 8,9  |
| 6                  | Оксид углерода   | 153062                                    | 3,7  |
| 7                  | Пыль нетоксичная | 52606                                     | 1,3  |

\*Г<sub>2</sub>- относительная токсичность вредного вещества, определенная относительно общей массы выбросов.

### 2.3. МОНИТОРИНГ ВОДНОГО БАССЕЙНА

Цели и задачи мониторинга водного бассейна опасного производства аналогичны целям и задачам мониторинга воздушного бассейна и включают:

- оценку состояния водных потоков;
- проверку соответствия качества воды внутризаводским стандартам и нормам, устанавливаемым вышестоящими организациями;
- контроль эффективности природоохранных мероприятий и ведения технологических процессов;
- создание баз данных по сбросам всех типов технологических процессов;
- оценку влияния источника сброса на качество воды.

Кроме углеводородных систем загрязнителями воды могут быть такие высокотоксичные продукты, как нафтеновые кислоты и их соли, деэмульгаторы, смолы, фенолы. Углеводородные загрязнители включают бензол, толуол, полициклические соединения и другие вещества. При разработке технологий водоочистки следует учитывать содержание суспензий твердых частиц, а также щелочей, кислот и их солей.

Вещества, загрязняющие водный бассейн, как и загрязнители воздуха, по степени воздействия на организм человека делят на четыре класса опасности: 1 — чрезвычайно опасные, 2 — высокоопасные, 3 — умеренноопасные, 4 — малоопасные. В основу классификации положены показатели, характеризующие различную степень опасности для человека химических соединений, загрязняющих воду, в зависимости от токсичности, кумулятивности, способности вызывать отдаленные эффекты, лимитирующего показателя вредности. Лимитирующие показатели вредности делят на санитарно-токсикологический, общесанитарный, органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств во-

ды.

Классы опасности веществ учитывают:

- при выборе соединений, подлежащих первоочередному контролю в воде в качестве индикаторных веществ;
- при установлении последовательности водоохраных мероприятий, для которых требуются дополнительные капиталовложения;
- при обосновании рекомендаций о замене в технологических процессах высокоопасных веществ на менее опасные;
- при определении очередности в разработке чувствительных методов аналитического определения в воде.

Для оценки токсичности водных выбросов используются специальные индексы. При этом учитывается токсичность каждого данного вещества. При оценке загрязнения учитываются среднегодовые значения концентрации вредных веществ к их ПДК в воде. Согласно нормативным документам, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования понятие ПДК определяется как максимальная концентрация вещества в воде, которая при поступлении в организм в течение всей жизни не должна оказывать прямого или опосредованного влияния на здоровье населения в настоящем и последующих поколениях, в том числе в отдаленные сроки жизни, а также не ухудшать гигиенические условия водопользования.

Соответствующие индексы рассчитывают по следующим формулам:

$$I_i = C_{\text{ср},i} / \text{ПДК}_i$$

где  $I_i$  – индекс загрязнения воды отдельной примесью;

$C_{\text{ср},i}$  – среднегодовое значение концентрации вредного вещества в сточной воде ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ).

- суммарный индекс загрязнения воды приоритетными веществами.

В каждом случае, при расчете  $I_i$  используется нормализация к нормам сброса в соответствующий объект. Например, при расчете  $I_i$  для Мос-

ковского НПЗ используется нормализация к нормам сброса на Курьяновскую станцию аэрации (КСА), так как предприятие не производит сброс в открытые водоемы. Расчет статистических величин проводился для веществ, среднегодовые концентрации которых превышают нормы сброса на КСА. К этим веществам относятся нефтепродукты, фенол, сероводород, аммонийный азот.

Результаты расчета индексов загрязнения воды  $I_i$  и  $I_1$  вредными веществами по содержанию вредных веществ в сточной воде за последние годы представлены в табл. 2.4.

Значение  $I_{H_2S}$  рассчитать невозможно, поскольку норма сброса сероводорода со сточной водой на станцию аэрации — отсутствие. Основной вклад в величину  $I_1$  вносит фенол.

Вклад каждого из веществ в индекс загрязнения воды приоритетными веществами (в % масс.) представлен в табл. 2.5. При расчете не учитывался вклад, вносимый сероводородом, так как он весьма значителен.

Таблица 2.4

**Результаты  
расчета индексов загрязнения воды  $I_i$  и  $I_1$  вредными веществами**

| Годы | $I_i$         |       |          |      | $I_1$  |
|------|---------------|-------|----------|------|--------|
|      | Нефтепродукты | Фенол | $NH_4^+$ | СГ   |        |
| 1    | 1,55          | 97,3  | 2,07     | 1,29 | 102,21 |
| 2    | 1,42          | 41,6  | 1,52     | 1,41 | 45,95  |
| 3    | 1,35          | 163,3 | 1,48     | 1,37 | 167,5  |

Таблица 2.5

**Вклад отдельных веществ в индекс загрязнения воды**

| Годы | $I_i$         |       |          |     |
|------|---------------|-------|----------|-----|
|      | Нефтепродукты | Фенол | $NH_4^+$ | СГ  |
| 1    | 1             | 96    | 2        | 1   |
| 2    | 3,3           | 90    | 3,4      | 3,3 |
| 3    | 0,8           | 97,4  | 1        | 0,8 |

Мониторинг водных потоков и исследования качества различных типов воды, циркулирующей в технологических цепочках производства, позволяют определить основные источники загрязнения и проводить необходимые мероприятия по снижению загрязнения водного бассейна.

## 2.4. ЗАГРЯЗНЕНИЕ И МОНИТОРИНГ ЛИТОСФЕРЫ

Технологическое загрязнение почвы нефтью и нефтепродуктами является крайне опасным явлением, угрожающим флоре, фауне и здоровью населения. Кроме того, существует пожароопасность твердых нефтесодержащих отходов. В результате эксплуатации предприятий происходит загрязнение грунтов и подземных вод. Это приводит к безвозвратным потерям дорогостоящих дефицитных нефтепродуктов. Попадая в грунтовые воды, нефтепродукты могут совместно с ними выходить на поверхность и стать причиной опасной ситуации.

На типовом предприятии, перерабатывающем 15-16 тыс.т. нефти в сутки, только в технологических процессах глубокого обезвоживания и обессоливания нефти выделяется около 26-30 т. твердых солей и твердых механических примесей в виде нефтешламов, содержащих в своем составе до 30% углеводородных систем — нефти и нефтепродуктов и 30~50% воды. Таким образом, НПЗ "поставляет" более 100 т. в сутки (около 4000 т. в год) твердых или пастообразных нефтесодержащих пожароопасных отходов.

К числу твердых отходов на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, загрязняющих литосферу, в том числе пожароопасными компонентами, относятся: различные химические продукты; адсорбенты, не подлежащие регенерации; зола и твердые продукты, получающиеся при термической обработке сточных вод; различные осадки; смолы; пыль, образующаяся при очистке выбросов, и др.

Самая простая их утилизация (если это допустимо) — уничтожение сжиганием в печах различных типов. Образовавшуюся золу и шлак иногда можно использовать в качестве наполнителя в производстве строительных материалов, в качестве удобрения или как сырье для выделения отдельных компонентов нефтепродуктов. При невозможности использования золу, шлак и горючие твердые отходы производства направляют на хранение в отвалы.



В нефтеперерабатывающей промышленности одними из основных твердых отходов являются кислые гудроны, образующиеся в процессах сернокислотной очистки ряда нефтепродуктов (масел, парафинов, керосиногазойлевых фракций и др.), а также при производстве сульфонатных присадок, синтетических моющих средств и др. В России ежегодно получают около 300 тыс. т. кислых гудронов. Степень их использования не превышает 25%.

Кислые гудроны обычно разделяют на следующие виды: с большим содержанием кислоты и с высоким содержанием органической массы, что определяет их использование. Они могут быть переработаны в сульфат аммония, использованы в виде топлива (непосредственно или после отмывки содержащейся в них кислоты) или в качестве агента для очистки нефтепродуктов. Однако сложность технологии получения сульфата аммония на базе кислых гудронов и необходимость больших затрат на очистку выбросов (газов и жидких отходов) при использовании кислых гудронов в качестве топлива и агента очистки нефтепродуктов являются существенными препятствиями для широкой промышленной реализации этого процесса.

Перспективными представляются использование гудронов с высоким содержанием кислоты в качестве сульфорирующего агента для производства сульфонатных присадок и их переработка с целью получения диоксида серы, высокосернистых коксов, битумов и некоторых других продуктов. Так, при переработке кислых гудронов в диоксид серы с целью получения серной кислоты к ним обычно добавляют жидкие производственные отходы — растворы отработанной серной кислоты, выход которых в стране составляет более 350 тыс. т/год. Термическое расщепление смеси кислых гудронов и отработанной серной кислоты проводят в печах сжигания при 800-1200°C. В этих условиях происходит образование диоксида серы и полное сжигание органических веществ.

Органическая часть кислых гудронов включает различные сернистые

соединения, смолы, твердые асфальтобетонные вещества — асфальтены, карбены, карбоиды и другие компоненты нефтепродуктов, что позволяет перерабатывать их в битумы, широко используемые в качестве дорожно-строительных материалов. С целью получения гомогенной битумной массы переработку кислых гудронов ведут в смеси с прямогонными гудронами (смолистые массы, получающиеся после отгона от нефти топливных и масляных фракций).

Способность кислых гудронов легко разлагаться при температуре  $\sim 350^{\circ}\text{C}$  с образованием диоксида серы и высокосернистого кокса используют в промышленности для получения этих продуктов.

Твердые примеси, присутствующие в перерабатываемых и вспомогательных материалах на заводах нефтеперерабатывающей промышленности, приводят к образованию такого распространенного вида отходов, как нефтяные шламы, выход которых составляет около 7 кг/т. перерабатываемой нефти, что приводит к скоплению огромных количеств этих отходов. Такие шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем 10-56% нефтепродуктов, 30-85% воды и 1,3-46% твердых примесей. При хранении в шламонакопителях отходы расслаиваются с образованием верхнего слоя, в основном состоящего из водной эмульсии нефтепродуктов, среднего слоя, включающего загрязненную нефтепродуктами и взвешенными частицами воду, и нижнего слоя, около 3/4 которого приходится на влажную твердую фазу, пропитанную нефтепродуктами.

Рациональное использование шламов требует понижения устойчивости эмульсий и суспензий. В частности, при обезвоживании и сушке этих отходов возможен возврат их в производство с целью последующей переработки в целевые продукты. При использовании нефтяных шламов для получения горючего газа вода, равномерно распределенная в нефтепродуктах и тесно с ними связанная, служит активной химической средой. Промышленная реализация процесса газификации требует больших капитальных затрат, что сдерживает его широкое применение.

Самым распространенным способом утилизации и обезвреживания нефтяных шламов является их сжигание в печах различной конструкции (камерных, кипящего слоя, барабанных и др.). Для сжигания таких отходов, содержащих не более 20% твердых примесей, широко используются печи кипящего слоя. При сжигании нефтяных шламов, содержащих до 70% примесей, большое распространение получили вращающиеся печи барабанного типа, позволяющие сжигать отходы различного гранулометрического состава. Производительность установки составляет 1,3-3,0 т/ч нефтяных шламов, что в 2-4 раза превышает производительность установки с печью кипящего слоя.

Разработан ряд технологий переработки нефтешламов, основными направлениями которых явились: обработка стойких ловушечных эмульсий с повышенным содержанием механических примесей, позволяющая выделять из нефтяной фазы механические примеси; разжижение и предварительная очистка многолетних отложившихся нефтешламов, замазученного грунта от твердых включений и травяного мусора; переработка высоковязких нефтешламов по комбинированной технологии с использованием пресс-фильтров непрерывного действия; разработка технологии применения выделенных на пресс-фильтрах концентрированных остатков в качестве сырья для получения сверхлегкого керамзита и керамзит-бетона, а также технологии применения воды, выделенной в процессе переработки шламов, для закачки в нефтяные пласты при разработке нефтяных месторождений.

Производства по переработке углеводородных систем загрязняют грунтовые воды. Так, инженерно-геологические и гидрогеологические исследования почвы центральной части промплощадки Московского НПЗ выявили залегающий на поверхности горизонта грунтовых вод слой нефтепродуктов, толщина которого колеблется от пленки на северо-восточной части до 0,51 м на юго-западной границе. Нефтепродукты (в пределах исследованного участка) обнаружены на глубине от 0,38 до 1,67 м. Причиной

выхода нефтепродуктов на поверхность водного рельефа является сезонное повышение уровня грунтовых вод, амплитуда колебания которого составляет 1-1,5 м. Источниками загрязнений подземных вод обследованной территории могут быть проливы нефтепродуктов на сливно-наливной эстакаде, отходы товарно-сырьевого парка и бывшего производства уксусной кислоты. Результаты анализа нефтепродуктов в подземных водах представлены в табл. 2.6.

Борьба с загрязнением промышленной территории сводится к устранению источников загрязнения или к устройству дренажа

Таблица 2.6

**Результаты анализа нефтепродуктов в подземных водах представлены**

| № пробы | Плотность г/см <sup>3</sup> | Т <sub>н.к</sub> , °С | Фракционный состав, °С |    |    |    |     |     |     |     |     | Фр до 200°С | г I <sub>2</sub> /100 гр. фр. до 200°С |
|---------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------|--|
|         |                             |                       | %                      |    |    |    |     |     |     |     |     |             |  |
|         |                             |                       | 10                     | 20 | 30 | 40 | 50  | 60  | 70  | 80  | 90  |             |  |
| 1       | 0,7374                      | 55                    | 74                     | 81 | 80 | 95 | 103 | 12  | 26  | 175 | 307 | 82          | 0,46                                   |
| 2       | 0,7354                      | 50                    | 73                     | 80 | 88 | 94 | 102 | 110 | 123 | 153 | 299 | 84          |  |
| 3       | 0,7334                      | 59                    | 86                     | 91 | 96 | 03 | 109 | 117 | 35  | 81  | 308 | 81          |  |

с перехватом нефтепродуктов и отводом их на очистные сооружения, а также с использованием микроорганизмов.

Очистка почвы от нефтепродуктов представляет собой сложную проблему как при проектировании, так и при эксплуатации. Результаты научно-исследовательских работ в этой области противоречивы и указывают на необходимость высоких капитальных и эксплуатационных затрат для ее решения. При обезвреживании загрязненных грунтов различными методами полностью выделить нефтепродукты не удастся. Оставшаяся фаза после обработки содержит 3-5% нефтепродуктов, вследствие чего ее нельзя сбрасывать в отвал. Кроме того, для выделения нефтепродуктов часто требуется сложное дорогостоящее оборудование. Выделенные из почвы нефтепродукты зачастую непригодны для повторного использова-

ния, так как в них высоко содержание механических примесей и окисленных веществ. Наиболее распространенный метод — сжигание, однако и он не позволяет полностью утилизировать почвенные отходы из-за несовершенства применяемого оборудования; кроме того, при сжигании атмосфера загрязняется токсичными продуктами сгорания.

В сложившейся ситуации наиболее эффективным методом обезвреживания попавших в сточную воду и почву нефтепродуктов являются биотехнологии, которые основаны на окислении нефтепродуктов микроорганизмами, способными использовать нефтепродукты как источник энергии. Таким образом, осуществляется биологический круговорот: расщепление углеводов, загрязняющих почву, микроорганизмами, то есть их минерализация с последующей гумификацией. Созданная система биоокисления, адаптированная к конкретному нефтебазовому хозяйству, способствует восстановлению нарушенного экологического равновесия. Однако ключевым моментом при выборе способа очистки и необходимого оборудования является экологический мониторинг окружающей среды, включая комплексный анализ загрязнений от технологических установок производства. Поэтому поиск новых технологий защиты литосферы от углеводородного загрязнения является жизненно необходимым.

## **2.5. БИОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.**

Исследования изменения состояния биологических объектов под влиянием воздействий различных процессов переработки углеводородных систем — сравнительно новое направление в системе мониторинга окружающей среды. Биологический мониторинг экологических систем и объектов, получил особое распространение в последние годы. Сущность биомониторинга заключается в оценке наличия или отсутствия биологической активности вещества (тест-реакция) проверяемого объекта по сравнению с действием контрольной среды на специальные тест-организмы.

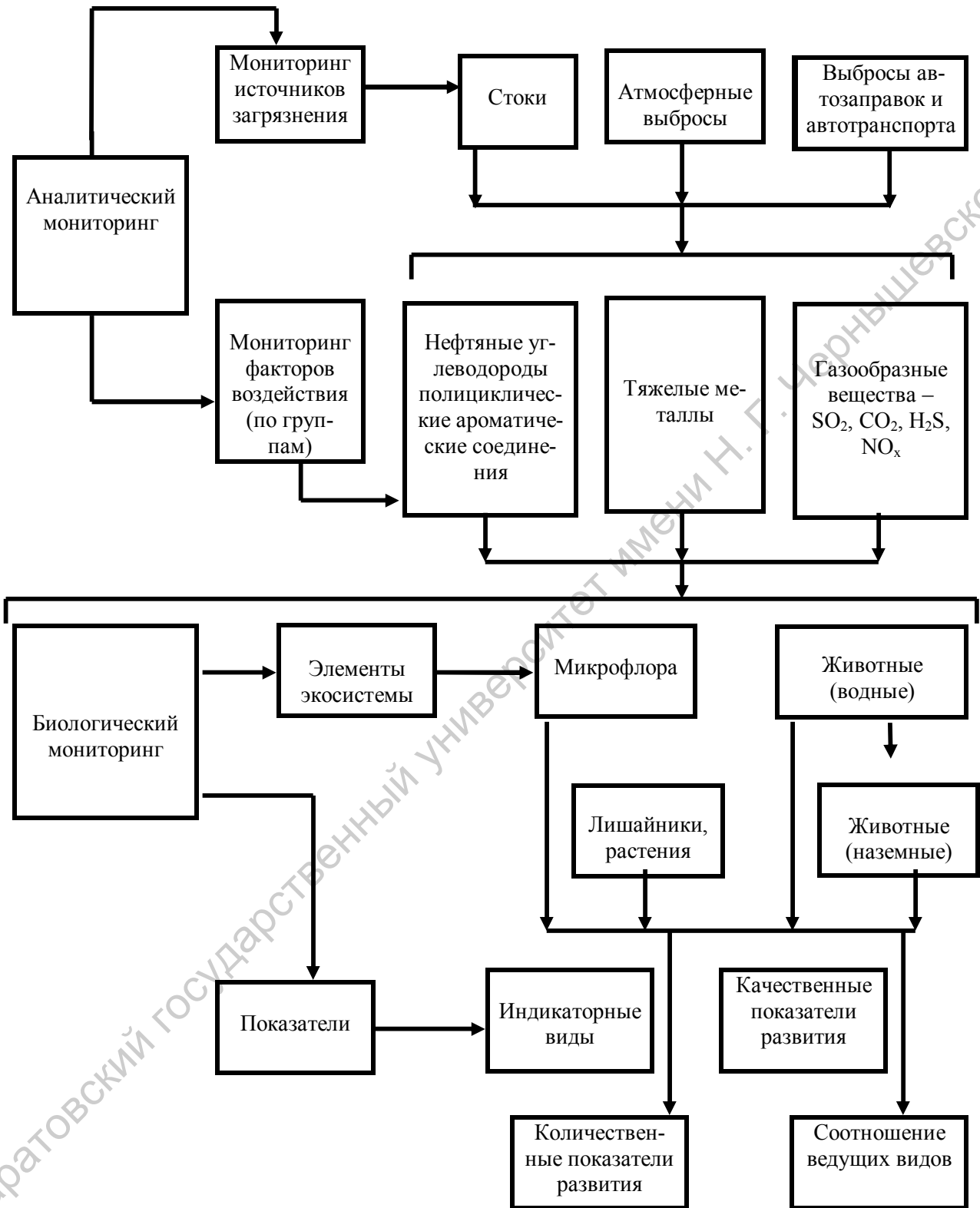


Рис. 5. Схема биомониторинга санитарной зоны и региона, прилегающего к предприятию, его связь с подсистемами мониторинга.

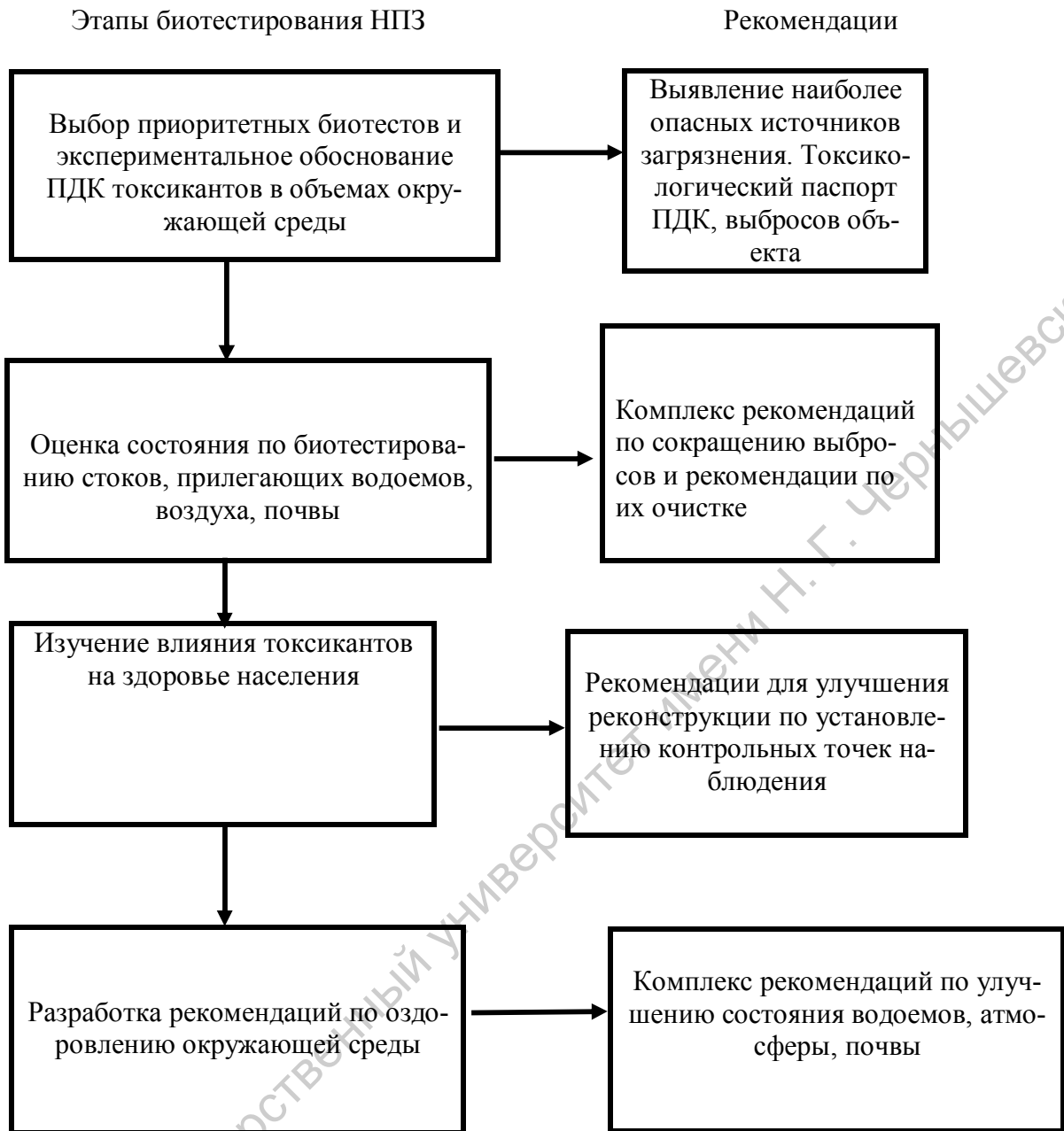


Рис. 6. Поэтапная схема комплексных исследований по биотестированию предприятия.

В качестве биотестов используются различные виды животных и растений или микроорганизмы. Биологический мониторинг проводится на популяционном и индивидуальном уровне. В качестве основных индикаторов могут использоваться морфологические показатели:

- этологические — характер поведения организмов в зависимости от условий среды;
- биохимические — состав биологических сред, активность фермен-

тов и т. д.;

- физиологические — потребление пищи, выделение продуктов метаболизма, выделение кислорода растениями и др.;

- генетические — скорость мутаций и т. д.

На популяционном уровне определяют численность биомассы, число и состав видов и т. д.

- контроле интегрального воздействия всей среды на тест-организмы;

- определении скорости и направления неблагоприятных изменений в окружающей среде.

Преимущества биомониторинга заключаются в следующем:

- выявлении более широкого круга веществ-загрязнителей;

- возможности определения совместного действия на живые организмы различных загрязнителей;

- оценке мутагенности и биологической активности веществ;

Биомониторинг водного бассейна, атмосферы и почвы выявляет необходимость принятия первоочередных мер по оздоровлению экосистемы и наличие опасных по загрязненности территорий внутри и вне предприятий по переработке углеводородных систем.

Для оценки влияния производств по переработке углеводородных систем на окружающую среду важен гидробиологический мониторинг состояния загрязнения биоресурсов рыбохозяйственных водоемов, прилегающих к предприятиям, и среды их обитания. В частности, проводится синхронный мониторинг среды обитания промысловых видов рыб, который специфичен и совершенно необходим для контроля загрязнения водного бассейна. На площадях, непосредственно прилегающих к опасным объектам, важен мониторинг биоразнообразия. Например, изменение биоразнообразия сообществ микроорганизмов может служить ранним сигналом о любых неблагоприятных воздействиях на территорию. Серьезное внимание должно уделяться мониторингу растительного и животного мира, принадлежащих к санитарной зоне объектов по переработке углеводо-



родных систем и прилегающих территорий. На рис. 5 и 6 приведены схемы биомониторинга санитарной зоны предприятия и прилегающих территорий. Учитывается загрязнение вод промышленными стоками, газовые выбросы в атмосферу. Исследование содержания свинца позволяет оценить вклад автотранспорта в загрязнение воды, воздуха и почвы.

При создании независимой автоматизированной сети мониторинга опасных объектов следует учитывать данные биомониторинга и использовать опыт, накопленный в этой области международными организациями по созданию баз данных.

Общие недостатки применяемых методик биомониторинга экологических систем:

- каждая из них предназначена для оценки веществ только по какой-либо одной биологической характеристике (например, токсичности или бактерицидной, фунгицидной, стимулирующей активности),

- требуется длительное время (от нескольких часов до нескольких суток), в качестве тест-организмов для каждой операции используются отдельные культуры специальных микроорганизмов.

- низкая селективность и чувствительность биотестов по сравнению с физико-химическими методами анализа.

Безусловно, создание системы биомониторинга не заменяет традиционные физико-химические методы контроля, но позволяет обеспечить единую комплексную методическую основу информационного обслуживания всех ведомств, участвующих в решении задач сохранения и рационального использования биоресурсов.

### ГЛАВА 3

## ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность является основным источником углеводородных систем, в том числе топлив и нефтепродуктов. Цель данной главы — изучение направлений повышения качества топлив и совершенствования процессов переработки углеводородных систем с точки зрения снижения экологической нагрузки на окружающую среду. Рациональные пути переработки углеводородных систем будут представлены на примере переработки газообразных бутан-бутиленовых и пропан-пропиленовых фракций. Из многообразия процессов переработки остаточных фракций рассмотрены некоторые аспекты процесса гидрообессеривания и производства битумов.

### 3.1. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Нефтяные топлива относятся к основным источникам загрязнения окружающей среды. Так, с продуктами сгорания топлив в атмосферу ежегодно выбрасывается (млн.т.): около 80 — оксидов серы, 30-50 — оксидов азота, 300 — оксида углерода, 10-15 млрд.т. — углекислого газа. Принятие новых экологических норм настолько сильно влияет на состояние многих отраслей промышленности, что требует существенных изменений технологии производства моторных топлив.

Рост загрязнения окружающей среды от автомобильного транспорта и рост численности автопарка явились причиной ужесточения требований к качественным экологическим характеристикам продукции нефтеперерабатывающей промышленности.

Основным потребителем моторных топлив (наиболее массовый вид нефтепродуктов) является автомобильный транспорт.

Дифференциация загрязнителей, выбрасываемых различными ви-

дами транспорта в странах Европейского содружества, представлена в табл. 3.1. и табл. 3.2.

В России из 35 млн.т. вредных выбросов различных транспортных средств 89% приходится на автомобили, 8% — на железные дороги, 2% — на авиатранспорт и 1% — на водный транспорт.

Несмотря на постоянное совершенствование двигателей и существенное уменьшение удельного расхода топлив (почти в 2 раза), потребление моторных топлив за последние двадцать лет возросло более чем в 1,8 раза.

Последствия загрязнения воздуха газовыми выбросами автомобилей проявляются в первую очередь на местном локальном уровне. Это связано с тем, что автотранспорт является специфическим источником загрязнения, который характеризуется следующими особенностями:

- малой высотой выброса вредных веществ, что приводит к непосредственному контакту и прямому воздействию на человека;
- относительно низкой степенью рассеивания и удаления вредных веществ от источника;
- большей степенью локализации и концентрации загрязняющих веществ, чем от других источников;
- нахождением в районах с высокой плотностью населения и степенью концентрации промышленного производства;
- многокомпонентностью и высокой токсичностью выбросов;

Таблица 3.1

**Количество загрязнителей, выбрасываемых пассажирским (г/чел-км) и грузовым (г/т-км) транспортом**

| Наименование               | SO <sub>x</sub> | NO <sub>x</sub> | Твердые частицы | CO    | CH    | CO <sub>2</sub> |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-----------------|
| Пассажирский транспорт     |                 |                 |                 |       |       |                 |
| Железные дороги            | 0,27            | 0,15            | 0,09            | 0,009 | 0,005 | 60,9            |
| Скоростные железные дороги | 0,16            | 0,09            | 0,05            | 0,005 | 0,003 | 35,8            |
| Автотранспорт              | 0,14            | 3,35            | 0,07            | 5,01  | 0,77  | 160,3           |
| Авиатранспорт              | 0,09            | 0,66            | 0,03            | 1,42  | 0,23  | 234,1           |

| Грузовой транспорт |   |      |      |      |      |   |
|--------------------|---|------|------|------|------|---|
| Железные дороги    | - | 0,40 | 0,08 | 0,06 | 0,02 | - |
| Автотранспорт      | - | 1,96 | 0,04 | 2,20 | 0,97 | - |
| Водный транспорт   | - | 0,58 | 0,04 | 0,20 | 0,08 | - |

Таблица 3.2

**Структура источников загрязнения атмосферы**

| Источник загрязнения       | Доля в общем объеме выбросов, % об. |                 |     |         |        |        |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----|---------|--------|--------|
|                            | США                                 | Велико-британия | ФРГ | Франция | Италия | Япония |
| Промышленность             | 17                                  | 13              | 35  | 35      | 30     | 40     |
| Транспорт                  | 60                                  | 60              | 50  | 23      | 25     | 35     |
| Теплоэнергетика            | 14                                  | 12              | 12  | 23      | 15     | 20     |
| Установки сжигания топлива | 3-5                                 | 1-2             | 1-3 | 1-2     | 2-5    | 1-2    |
| Другие                     | 6-4                                 | 14-13           | 2   | 18-17   | 28-25  | 4-3    |

- мобильностью, усложняющей и усиливающей эффект воздействия токсичных веществ;

- зависимостью состава газовых выбросов не только от качества топлива, режима работы двигателя, но и от параметров окружающей среды (температуры воздуха, высоты над уровнем моря);

- возможностью трансформирования компонентов выбросов и образования вторичных, более токсичных продуктов.

С промышленными источниками выбросов относительно легче бороться, так как они являются стационарными, характеризуются высокой концентрацией вредных веществ и малым количеством устройств, посредством которых осуществляется вывод вредных веществ в окружающую среду. Это позволяет провести более эффективные мероприятия по уменьшению и нейтрализации выбросов, чем от многочисленных мобильных источников. В результате этого доля автотранспорта в загрязнении приземного слоя атмосферного воздуха — наиболее важного компонента биосферы — существенно выше, чем от других источников. Источниками токсичных веществ, поступающих в атмосферный воздух из агрегатов и систем автомобиля, являются отработанные картерные газы и топливные испарения. Состав токсичных выбросов от различных источников, использующих нефтяные топлива, представлен в табл. 3.3.

Основная масса загрязнителей (за исключением оксидов серы) выбрасывается при работе двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Состав отработанных газов ДВС приведен в табл. 3.4.

Таблица 3.3

**Выбросы от различных источников, использующих нефтяные топлива, кг/т топлива**

| Наименование                          | Карбюраторные двигатели | Дизельные двигатели | Тепловые станции |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------|------------------|
| CO                                    | 40                      | 9                   | 0,05             |
| NO <sub>x</sub> (на NO <sub>2</sub> ) | 20                      | 33                  | 14               |
| SO <sub>x</sub> (на S)                | 1,5                     | 6                   | 21               |
| Углеводороды                          | 24                      | 20                  | 0,4              |
| Альдегиды, органические кислоты       | 1,4                     | 6                   | 0,08             |
| Твердые частицы (ТЧ)                  | 2                       | 16                  | 1,3              |

Таблица 3.4

**Состав отработанных газов ДВС, % об.**

| Компоненты                     | Бензиновый двигатель | Дизельный двигатель |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|
| Азот                           | 74-77                | 76-78               |
| Кислород                       | 0,3-8                | 2-18                |
| Вода                           | 3,55                 | 0,5-4               |
| Углекислый газ                 | 5-12                 | 1-10                |
| CO                             | 1-10                 | 0,01-0,5            |
| NO <sub>x</sub>                | 0,1-0,5              | 0,001-0,4           |
| CO <sub>x</sub>                | 0-0,002              | 0-0,03              |
| Углеводороды                   | 0,01-0,1             | 0,01-0,5            |
| Альдегиды                      | 0-0,2                | 0-0,009             |
| Сажа, г/м <sup>3</sup>         | 0-0,04               | 0,01-1,1            |
| Бенз(а)пирен, г/м <sup>3</sup> | до 0,00002           | до 0,00001          |

Одним из наиболее массовых компонентов газовых выбросов автотранспорта являются оксиды азота. На их долю, например, в крупных городах развитых стран, приходится 48~63% общего объема выбросов от всех имеющихся источников. Оксиды азота представляют особую опасность: разрушают озоновый слой в верхних слоях атмосферы, оказывают сильное токсическое действие на все живое, вместе с углеводородами участвуют в образовании фотохимического смога. Кроме того, кислотные оксиды в приземном слое воздуха являются сильными окислителями, отрицательно влияющими на дыхательную систему живых организмов и рост растений, вызывают кислотные дожди. Так, ежегодный ущерб сельскому

хозяйству США от повышенных концентраций оксидов оценивается в 1,9-4,3 млрд. долл. Более 30% кислотных дождей Великобритании обусловлено присутствием в них азотной кислоты. Поэтому в большинстве развитых стран выбросы этих соединений ограничивают и строго следят за их уменьшением. Сокращение выбросов оксидов азота достигается главным образом за счет совершенствования конструкции камер сгорания, уменьшения степени сжатия и коэффициента избытка воздуха, оптимизации состава топлива путем снижения в нем содержания ароматических соединений.

Другим, не менее опасным и наиболее массовым компонентом газовых выбросов автомобилей является оксид углерода. Так, в большинстве крупных городов США на долю автотранспорта приходится 85-97% всех выбросов оксида углерода, а его концентрация в газовых выбросах автомобилей составляет 7%. Повышение выбросов оксида углерода наблюдается при уменьшении коэффициента избытка воздуха, малой скорости и холостом ходе двигателей, увеличении доли тяжелых фракций в составе моторных топлив.

Наиболее многочисленными, массовыми и опасными компонентами газовых выбросов автомобилей являются углеводороды, которых насчитывается более 200; при этом > 32% составляют предельные; ~27% — непредельные, до 4% — ароматические углеводороды; ~2% — альдегиды. Вещества, не относящиеся к ароматическим углеводородам, оказывают в основном раздражающее действие на организм, а ароматические углеводороды являются канцерогенами. Углеводороды попадают в окружающую среду в результате испарения и неполного сгорания топлива и в процессе образования новых соединений при сгорании топлива.

Образование некоторых из них, например, полициклических, ароматических, в большей степени зависит от следующих факторов:

- характеристик и режима работы двигателей;
- объема потребляемого топлива;

- параметров среды,
- вида и качества используемого топлива.
- испарения и попадания в зону горения топлив смазочных масел.

Так, при использовании свежего масла выбросы 1-нитропирена составляют 10 мг/км, а отработанного (9000 км) — 16 мг/км.

Ароматические углеводороды (например, бензол) содержатся в топливе и могут образовываться как при испарении топлива, так и при работе двигателя.

Суммарные выбросы углеводородов автомобильным транспортом составляют значительную часть загрязнения во многих странах мира. На их долю приходится 55~75% общего объема углеводородов, поступающих от различных источников в атмосферу. В странах Западной Европы этот показатель составляет 35%. С целью уменьшения выбросов углеводородов в некоторых странах разработаны программы по снижению летучести бензинов. В США, например, с 1989 г. этот показатель был снижен на 9%, с 1992 г. — дополнительно на 14% и далее — на 22,6%, а в Западной Европе с 1990 г. — на 14,2%. Для уменьшения выбросов ароматических углеводородов идут по пути снижения их содержания в используемом топливе.

Особую опасность для человека и окружающей среды представляют свинец и его соединения, содержащиеся в газовых выбросах автомобилей. Соединения свинца, главным образом тетраэтил-свинец (ТЭС), добавляют в бензины с целью повышения октановых характеристик. Свинец и его соединения, попадая в организм, вызывают самые тяжелые заболевания (умственную отсталость, изменение поведенческих функций организма и др.). С газовыми выбросами автотранспорта в атмосферу поступает 37-85% свинца и его соединений, содержащихся в этилированных бензинах, а их концентрация в выбросах составляет 50-1000 мкг/м<sup>3</sup>. Значительное количество этих соединений попадает в окружающую среду в результате испарения бензинов. Суммарная доля соединений свинца и оксида углерода в газовых выбросах автомобилей превышает 75%. Установлено также, что при

полном удалении свинца выбросы углеводородов и оксидов азота снижаются на 30%. Поэтому удаление свинца из состава товарных бензинов позволило продвинуться в решении проблемы загрязнения окружающей среды и существенно увеличить срок службы двигателей.

Для оценки токсичности (наряду с оценкой по значениям ПДК) используют индекс концентрации — безразмерную величину, учитывающую количество вредного выброса и степень его токсичности. Численно индекс концентрации равен кратности разбавления отработанных газов (ОГ), содержащих вредный компонент, воздухом до достижения ПДК (табл. 3.5).

В табл. 3.6 приведены наиболее опасные с экологической точки зрения последствия для человека и природы, вызываемые некоторыми продуктами сгорания топлив. Качество топлив оказывает существенное влияние на формирование вредных выбросов. Нежелательным является наличие в топливах больших количеств олефиновых и ароматических углеводородов, серы, зольных компонентов.

В табл. 3.7, 3.8 приведены данные по влиянию содержания ароматических углеводородов (АУ) в бензине на выбросы альдегидов и бенз(а)пирена. Ароматические и олефиновые углеводороды

Таблица 3.5

**Распределение средних индексов концентрации отработанных газов дизелей**

| Нагрузка номинала режима работы двигателей, % | Индекс концентрации, усл. ед. |    |           |                 | Доля компонента, % |     |           |                 |
|---|-------------------------------|----|-----------|-----------------|--------------------|-----|-----------|-----------------|
|   | CO <sub>2</sub>               | CO | Альдегиды | NO <sub>x</sub> | CO <sub>2</sub>    | CO  | Альдегиды | NO <sub>x</sub> |
| 0   | 3                             | 8  | 6         | 75              | 3,3                | 8,7 | 6,5       | 41,5            |
| 25  | 5                             | 5  | 4         | 150             | 3,0                | 3,0 | 2,4       | 91,6            |
| 50  | 8                             | 7  | 3         | 340             | 2,2                | 2,0 | 0,8       | 95,0            |
| 75  | 11                            | 7  | 4         | 400             | 2,6                | 1,7 | 0,9       | 94,8            |
| 100   | 14                            | 9  | 6         | 400             | 3,3                | 2,1 | 1,4       | 93,2            |

Таблица 3.6

**Продукты сгорания топлив и их экологически вредное действие**

| Наименование   | Экологически вредные последствия             | Технические решения                             |
|----------------|--|---|
| Оксид углерода | Токсическое действие на человека и животных. | Оптимизация процесса горения топлив. Применение |



|                                     |  |   |
|-------------------------------------|--|---|
| Оксид серы                          | Раздражение органов дыхания; образование кислотных дождей; разрушение каталитических нейтрализаторов.                    | присадок.<br>Разработка топлив с пониженным содержанием серы.                                 |
| Оксид азота                         | Раздражение органов дыхания; образование кислотных дождей и смога; участие в разрушение озонового экрана.                | Каталитическое восстановление оксидов азота в продуктах сгорания.                             |
| Углеводороды                        | Канцерогенное действие; участие в создании парникового эффекта, образовании озона и смога.                               | Снижение давления насыщенных паров топлив, оптимизация процесса горения, применение присадок. |
| Озон                                | Токсическое действие на флору и фауну; участие в образовании смога.  | Уменьшение эмиссии, озonoобразующих веществ: углеводородов и оксидов азота.                   |
| Альдегиды                           | Раздражающее действие на организмы; участие в образовании смога.   | Улучшение процесса горения.   |
| Соединения свинца и других металлов | Токсическое действие на флору и фауну; нарушение баланса микроэлементов в воде и почве; отравление катализаторов дожига. | Разработка топлив, не содержащих соединений металлов.   |
| Твердые частицы и сажа              | Канцерогенное действие, участие в образовании смога и кислотных дождей.  | Уменьшение зольности топлив, снижение содержания серы и ароматических углеводородов           |

Таблица 3.7

**Влияние ароматических углеводородов на вредные выбросы**

| Концентрация АУ, % | Альдегиды, % в ОГ | Бенз(а)пирен, г/л топлива |
|--------------------|-------------------|---------------------------|
| 25                 | 0                 | 200-235                   |
| 35                 | 10                | -                         |
| 42                 | -                 | 457-502                   |
| 48                 | -                 | 530-542                   |
| 51                 | 70                | -                         |

Таблица 3.8

**Влияние углеводородов на содержание бенз(а)пирена ( $\text{млн}^{-1}$ ) в ОГ при различном коэффициенте избытка воздуха**

| Углеводороды | Избыток воздуха |     |     |
|--------------|-----------------|-----|-----|
|              | 1,15            | 2,0 | 2,5 |
| Бензол       | 28,6            | 429 | 335 |
| Циклогексан  | 1,1             | 33  | 54  |
| Гексен-1     | 1,0             | 32  | 31  |
| Гексан       | 1,0             | 24  | 17  |

приводят к образованию нагара в камере сгорания, что сказывается на увеличении выбросов продуктов неполного сгорания топлива. При сгорании серы с топливами образуется преимущественно  $\text{SO}_2$ . При содержании зольных элементов (например, металлсодержащие присадки) часть серы переходит в сульфаты и выбрасывается в виде твердых частиц. В экологическом отношении также очень важны такие свойства топлив, как вязкость, плотность и другие физические параметры. Экологическая значимость основных технических характеристик топлив представлена в табл. 3.9. Отклонения от оптимальных значений вызывают ухудшение процесса сгорания, увеличение токсичности ОГ, перерасход топлива. До 1987 г. действовали различные национальные спецификации на топлива. В 1987 г. был разработан первый европейский стандарт EN228 на неэтилированный бензин. Европейский комитет по стандартизации (CEN) утвердил спецификации EN228 (обычный и премиальный бензины), EN590 (дизельное топливо)

Таблица 3.9

## Экологическая значимость технических характеристик топлива

| Характеристики   | Экологические свойства, определяемые параметром  |
|--|--|
| Воспламеняемость:<br>октановое число<br>цетановое число  | Полнота сгорания топлива, к.п.д. двигателя.<br>Полнота сгорания топлива, к.п.д. двигателя, дымность ОГ, пусковые свойства  |
| Фракционный состав<br>начало кипения (н.к.)<br><br>конец кипения (к.к.)                              | Потери при испарении, антиобледенительные свойства, пусковые свойства.<br>Полнота сгорания топлива, образование отложений, физическая стабильность (коллоидно-химическое состояние).   |
| Вязкость   | Эффективность смесеобразования, расход топлива, дымность ОГ, цикловая подача.  |
| Содержание:<br>Серы<br><br>ароматических углеводородов<br><br>фактических смол<br>олефинов<br>свинца | Выбросы SO <sub>x</sub> , твердых частиц, образование отложений.<br>Выбросы ПАУ, твердых частиц; образование отложений в камере сгорания.<br>Образование отложений в топливной системе.<br>Образование отложений в топливной системе.<br>Токсичность топлив, выбросы соединений свинца, образование отложений в камере сгорания. |
| Период индукции и другие показатели, характеризующие химическую стабильность.                        | Образование осадков при хранении топлива и образование отложений на деталях двигателя и топливной аппаратуры.  |
| Иодное число   | Содержание непредельных соединений, снижающих химическую стабильность.   |
| Давление насыщенных паров  | Потери при испарении.  |
| Температура вспышки  | Пожароопасность.   |
| Диэлектрические свойства   | Пожароопасность.   |
| Зольность  | Выбросы твердых частиц, теплоотдача, к.п.д. котлов и турбин.   |
| Плотность  | Количество подаваемого топлива.  |
| Температура застывания и помутнения  | Пусковые свойства, подача топлива и прогрев двигателя.   |

и EN589 (сжиженный газ). Принятый в 1995 г. стандарт EN228 включал

следующие требования:

|  |                      |
|--|----------------------|
| - ОЧ(иссл.)/ОЧ(мот.)/(и.м. + м.м.)/2     | 91.01/82.5-98,0/88,0 |
| - стабильность против окисления, мин     | 360                  |
| - содержание свинца, г/л, не более       | 0,013                |
| - содержание серы, % масс, не более      | 0,05                 |
| - содержание кислорода, % масс, не более | 2,8                  |
| - содержание бензола, % об., не более    | 5                    |
| - конечная температура кипения, °С       | 215                  |
| - плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>  | 725-780              |
| - содержание олефинов                    | не регламентируется  |
| - содержание "ароматики"                 | не регламентируется  |

Европейской программой по эмиссии топлива, технологии двигателей и качеству воздуха (ЕРЕФЕ), созданной организациями АСЕА (Ассоциация европейских автомобилестроителей), ЕUРОРЈА (Европейская нефтепромышленная организация) и комиссией Министерства охраны окружающей среды ЕС разработаны новые требования по качеству бензинов, включающие:

|   |      |
|---|------|
| - упругость паров по Рейду, кПа, не более | 60   |
| - содержание:                             |      |
| ароматических соединений, % об., не более | 45   |
| бензола, % об., не более                  | 2.0  |
| олефинов, % об., не более                 | 18   |
| серы, % масс, не более                    | 0.02 |

Министерством охраны окружающей среды ЕС было рекомендовано содержание (% об.): ароматических соединений — 42, бензола — 1, серы — 0,015. Однако Европейский парламент не одобрил это предложение и ужесточил требования по содержанию ароматических соединений до 35% об. В России так же наметилась тенденция к ужесточению стандартов на

моторное топливо, о чем свидетельствует, например, ГОСТ Р 51105-97.

### 3.2. ПРОИЗВОДСТВО БЕНЗИНОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

По своему составу бензины являются углеводородными системами, которые образуются в результате различных технологических процессов переработки: атмосферно-вакуумной перегонки нефти, каталитических процессов (крекинга, гидрокрекинга, риформинга) и других. В составе бензинового фонда России доля компонентов каталитического риформинга достигает 50%. Одной из основных задач в улучшении экологических характеристик автомобильных бензинов является сокращение применения бензинов, содержащих ТЭС в качестве антидетонатора. Эта задача пока решена в Японии, США и Канаде. В некоторых странах: Голландии, Австрии, Дании, Бельгии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Норвегии и Германии разрешено вводить этиловую жидкость только в специальные высокооктановые сорта.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60-90% другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом. Кроме того, в этом случае возможно поддержание состава топливно-воздушной смеси, близкое к стехиометрическому, что обеспечивает такие оптимальные характеристики бензина, как плотность, вязкость, испаряемость, углеводородный состав, которые практически не влияют на токсичность отходящих газов. Но отказ от этилирования

Таблица 3.10

**Основные свойства неэтилированных автомобильных бензинов западноевропейских стран**

| Страна | Марка | Октановое число | Перегоняется, %, при | Ос- | Плот- | Со-дер- |
|--------|-------|-----------------|----------------------|-----|-------|---------|
|        |       |                 |                      |     |       |         |

|                          |             | и.м. | м.м. | 70 <sup>0</sup> С | 100 <sup>0</sup> С | 180 <sup>0</sup><br>С,<br>не<br>ме-<br>нее | та-<br>ток,<br>%<br>об.,<br>не<br>бо-<br>лее | ность,<br>кг/м <sup>3</sup> | жа-<br>ние<br>се-<br>ры,<br>%<br>масс.<br>, не<br>бо-<br>лее |
|--------------------------|-------------|------|------|-------------------|--------------------|--|--|-----------------------------|--|
| Бельгия                  | Премиальный | 90,0 | 85,0 | -                 | -                  | -  | -  | -                           | -  |
|                          | Регулярный  | 95,0 | 80,0 | 15-45             | 40-70              | 90   | 2  | 700-790                     | 0,1  |
| Велико-<br>брита-<br>ния | Премиальный | 95,0 | 85,0 | -                 | -                  | -  | -  | -                           | -  |
|                          | Регулярный  | 90,0 | 80,0 | 10-15             | 36-70              | 90   | 2  | 720                         | 0,1  |
| Испания                  | Премиальный | 95,0 | 85,0 | 10-45             | 30-70              | 80   | 2  | 735-785                     | 0,1  |
|                          | Премиальный | 95,0 | 85,0 | 10-45             | 30-70              | 85   | 2  | 725-775                     | 0,1  |
| Италия                   | Премиальный | 95,0 | 85,0 | 10-45             | 35-70              | 85   | 2  | 735-785                     | 0,1  |
|                          | Премиальный | 95,0 | 85,0 | 10-47             | 40-70              | 85   | 2  | 730-780                     | 0,1  |
| Порту-<br>галия          | Премиальный | 95,0 | 85,0 | 15-42             | 40-65              | 85   | 2  | 735-785                     | 0,1  |
|                          | Регулярный  | 91,0 | 82,5 | 20-47             | 42-70              | -  | -  | 720-770                     | -  |
| Франция                  |             |      |      |                   |                    |  |  |                             |  |
| ФРГ                      |             |      |      |                   |                    |  |  |                             |  |

влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина.

Первоначально этилированные сорта заменялись регулярными бензинами с относительно низким октановым числом (82-86 м.м.). Это было связано с отставанием темпов наращивания мощностей производства высокооктановых компонентов от требований по снижению норм этилирования. Однако дефицит высокооктановых неэтилированных бензинов был временным. Доля этилированных бензинов на протяжении 80-х годов ежегодно снижалась в среднем на 5-6%. В 1995 г. доля неэтилированных бензинов достигла 65% от общего потребления, а к 2000 г. — более 90%. Основным видом неэтилированных бензинов должен стать премиальный бензин "европремиум" (табл. 3.10, 3.11).

Таблица 3.11

**Требования к автомобильным бензинам, предусмотренные Законом о чистоте воздушного бассейна США и Европейским комитетом стандартов**

| Основные показатели | Требования закона США | Общеввропейские нормы на неэтилированный премиальный бензин |
|---------------------|-----------------------|---|
| Октановое число:    |                       |   |

|   |                |                                       |
|---|----------------|---------------------------------------|
| м.м.  | -              | Не ниже 85                            |
| и.м.  | -              | Не ниже 95                            |
| Давление насыщенных паров по Рейду (летний сорт), кПа       | 62,1           | Менее 68                              |
| Содержание бензола, %                                       | 1 (максимум)   | Не более 5                            |
| Содержание других ароматических углеводородов, %            | 25             | Нормируется национальными стандартами |
| Содержание летучих олефиновых углеводородов, %              | 1 (максимум)   | То же                                 |
| Суммарное содержание олефиновых углеводородов, %            | 5 (максимум)   | -                                     |
| Содержание кислорода, %                                     | 2 (минимум)    | Нормируется национальными стандартами |
| Содержание свинца   | Отсутствие     | 0,013                                 |
| Содержание серы   | Менее 0,03     | 0,1                                   |
| Фракционный состав:<br>96% перегоняется при температуре, °С | 134 (максимум) | -                                     |

Известно, что США — признанный лидер в области требований к экологической чистоте топлив. Рост числа автомобилей предопределяет ужесточение национальных стандартов, ограничивающих вредное воздействие ОГ. В соответствии с новыми дополнениями к Закону о чистоте воздушного бассейна основными отличиями качества автомобильных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками, называемыми также реформулированными, модифицированными, "зелеными", экологически чистыми и т.п., являются:

- низкая летучесть (давление насыщенных паров);
- пониженное содержание ароматических (особенно бензола) и олефиновых углеводородов, участвующих в образовании смога;
- обязательное использование кислородсодержащих компонентов и моющих присадок для предотвращения образования отложений в системах подачи топлива в двигателе;

- отсутствие свинца, марганца и других тяжелых металлов.

Испарение бензинов — основная причина естественных потерь и выбросов в окружающую среду токсичных углеводородов. При транспортировке, хранении и заправке автомобилей бензином потери от испарения достигают 1,5-2%. Снижение содержания свинца и изменение состава автомобильных бензинов привели к другой проблеме — увеличению показателя летучести товарных бензинов. Показатели летучести автомобильных бензинов (упругость паров по Рейду) для легких сортов бензинов повысились с 609 до 714, для зимних — с 798 до 931 г/см<sup>2</sup>. Углеводороды, содержащиеся в парах бензинов, представляют опасность не только как токсичные вещества, но, участвуя в фотохимических реакциях под действием солнечного света, приводят к образованию различного смога. Все это вызывает необходимость снижения давления насыщенных паров бензинов, что, в свою очередь, понижает их ресурсы и детонационную стойкость. Максимальное давление насыщенных паров для бензинов с улучшенными экологическими свойствами — не выше 79,9 кПа.

В нефтеперерабатывающей промышленности принят ряд изменений в технологии производства бензинов. Так, большинство нефтеперерабатывающих компаний пошло по пути снижения содержания в бензинах компонентов с высоким показателем летучести. К последним относятся *n*-бутан, кислородсодержащие соединения, легкий прямогонный бензин и легкие продукты различных процессов, доля которых возрастает с ростом жесткости режимов работы установок. Суммарная доля таких компонентов может достигать 40% от общего объема товарных бензинов. Успешному решению проблемы способствовал ввод в эксплуатацию дополнительных мощностей процессов, таких, как алкилирование, каталитическая полимеризация и димеризация, а также снижение давления на установках процесса риформинга, переход к процессам с непрерывной регенерацией катализатора. Изменения в компонентном составе продукции в структуре технологического парка нефтепереработки сопровождались также увеличением



содержания в бензинах ароматических углеводородов и изопарафинов, снижением доли низкооктановых *n*-парафинов.

С целью повышения октановых характеристик товарных бензинов расширялось применение спиртов и эфиров в качестве компонентов. Углеводородный состав бензина с улучшенными экологическими характеристиками нормируется по содержанию ароматических соединений, бензола и олефинов. Содержание бензола в бензине США составляет не более 3%, в новых спецификациях на экологически чистые бензины — не более 1%. Ограничение содержания ароматических соединений до 20-25% (вместо ранее принятых 35-50%) приводит к удорожанию бензина. Выбор экономичной схемы снижения содержания бензола в бензине зависит от многих факторов, среди которых преобладает модернизация установок каталитического риформинга. Олефины — наиболее фотохимически активные компоненты бензина, поэтому их содержание ограничивают 5-10%, в том числе легких олефинов (до C<sub>5</sub>) — не более 1%. Основное количество олефинов поступает в бензиновый фонд вместе с бензинами каталитического крекинга. Изменяя жесткость режима работы установки и подбирая соответствующий катализатор процесса, можно регулировать их содержание и при максимальных выходах направлять на получение высокооктановых компонентов.

Содержание серы в моторных топливах относится к показателям, непосредственно связанным с выбросом токсичных веществ (оксидов серы) в атмосферу, поэтому ужесточается норма на содержание общей серы в бензинах (не более 0,05%) и вводится показатель "содержание меркаптановой серы" (не более 0,001%).

К числу наиболее серьезных изменений в композиционном составе экологически чистого бензина относится высокая доля кислородсодержащих соединений типа МТБЭ, что способствует уменьшению выбросов окиси углерода, снижению отношения воздух/топливо, повышению октанового числа и позволяет вывести из состава бензинового фонда канцеро-

генный бензол. Эти соединения фотохимически менее активны, чем углеводороды, и, следовательно, имеют более низкую смогообразующую активность. МТБЭ и другие эфиры могут входить в состав экологически чистого бензина в количестве до 15%.

Европейским комитетом стандартов также разрабатываются новые нормативы на предельно допустимые значения плотности бензинов и упругости паров. Следует отметить, что в целом по странам Западной Европы и в Японии этот показатель несколько ниже, чем в американских стандартах. С целью снижения потерь бензина от испарения новые машины в европейских странах снабжаются специальным конденсационным баком с поглотителем. Предусмотрены также защитные меры по уменьшению потерь в системе распределения бензина. Рассматривается вопрос о снижении предельно допустимой концентрации бензола в неэтилированном бензине, составляющей около 5% об. Однако использование катализаторов дожигания и специальных баков приводит к резкому сокращению выбросов бензола в атмосферу.

Невысокое качество отечественных автомобильных бензинов связано с недостаточным количеством установок, производящих высокооктановые компоненты, — каталитического риформинга, каталитического крекинга, алкилирования и практическим отсутствием установок изомеризации и получения высокооктановых диалкиловых эфиров. Сложившаяся к настоящему времени компонентная структура бензинового фонда в России существенно отличается от существующей в США и Западной Европе. Отличительной особенностью суммарного фонда бензинов США является высокое содержание в нем алкилбензина и кислородсодержащих добавок, особенно в реформулированном топливе. В отечественных бензинах доля прямогонных фракций по сравнению с зарубежными существенно выше. Такие же низкооктановые компоненты, как рафинат, в США и ФРГ в бензины вовсе не вовлекаются. Однако при этом общее и среднее содержание бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в отечественных

бензинах не выше, чем в других странах (табл. 3.12).

Новые нормативы Европейского Комитета стандартов на предельно допустимые плотности бензинов и упругость паров при одновременно высоких требованиях на октановые характеристики способствуют существенному изменению компонентного состава суммарного бензинового фонда (СБФ) европейских стран. Обращают на себя внимание следующие особенности формирования перспективного бензинового фонда западноевропейских НПЗ: значительное увеличение доли бензина каталитико-крекингowego флюида (ККФ), подвергаемого облагораживанию на установках каталитического риформинга, и значительный рост использования высокооктановых кислородсодержащих соединений, особенно МТБЭ. Предельно допустимое содержание кислородсодержащих соединений в автомобильных бензинах западноевропейских стран регламентируется (табл. 3.13).

В табл. 3.14 приведены данные по качеству бензина неэтилированного супер, поступающего на европейский рынок.

Рассматривается новая редакция EN 228, в которой ужесточаются требования к автобензинам, в частности, по содержанию бензола и серы. Вводятся нормирование ароматических и олефиновых углеводородов, а также ограничения на содержание различных оксигенатов (по кислороду не более 2,3%) и обязательное применение моющих присадок.

Таблица 3.12

**Оценка бензиновых фондов разных стран по содержанию углеводородов**

| Страны          | Общее количество, млн.т. |     |         | Среднее содержание, % |    |         |
|-----------------|--------------------------|-----|---------|-----------------------|----|---------|
|                 | Бензол                   | АУ  | Олефины | Бензол                | АУ | Олефины |
| Россия          | 0,8                      | 8,5 | 1,4     | 2,7                   | 28 | 9,3     |
| США             | 1,3                      | 30  | 12      | 1,3                   | 30 | 13,0    |
| Западная Европа | 3                        | 39  | 15      | 2,9                   | 38 | 14,5    |

Таблица 3.13

**Оценка бензиновых фондов разных стран по содержанию углеводородов**

| Кислородсодержащие соединения | Содержание, % об. |         |
|-------------------------------|-------------------|---------|
|                               | Сорт А*           | Сорт Б* |
| Меианол**                     | 3                 | 3       |
| Этанол**                      | 5                 | 5       |

|  |     |     |
|--|-----|-----|
| Изопропанол  | 5   | 10  |
| <i>трет</i> -Бутанол   | 7   | 7   |
| Изобутанол   | 7   | 10  |
| Эфиры (с числом углеродных атомов 5), МТБЭ, МТАЭ и др. кислородсодержащие соединения (КСС) | 7   | 10  |
| Смеси КСС (в % масс. кислорода)  | 2,5 | 3,7 |

\* Сорт А — бензин, общие требования к которому обязательны для всех стран ЕЭС; сорт Б — бензин, общие требования к которому определяются в национальных стандартах.

\*\* Необходимо (для этанола — в отдельных случаях) использование добавки, предотвращающей расслоение фаз.

Разработка новых норм EN 228 должна обеспечить выполнение более жестких требований по выбросам вредных веществ автомобильным автотранспортом Евро-3, которые введены с 2000 г., и Евро-4, которые должны вступить в действие с 2005 г. (табл. 3.15).

В табл. 3.16 представлены данные по компонентному составу бензиновых фондов России, США и Западной Европы. Отличительной особенностью бензинового фонда России является то, что в нем низка, доля алкилата, изомеризата и бензина каталитического крекинга. Ввод новых мощностей установок каталитического крекинга позволит увеличить глубину переработки нефти и получить сырье для производства алкилата и кислородсодержащих соединений: метил-*трет*-бутилового и метил-*трет*-амилового эфиров.

Основная трудность производства бензинов, отвечающих требованиям Евро-3 и Евро-4, заключается в обеспечении норм по содержанию серы и бензола, что можно достичь путем замещения в товарных бензинах части риформата изомеризатами и алкилатами, исключения из бензиновых композиций бензинов коксования и термокрекинга.

Интеграция России в мировые экономические процессы и Европейское сообщество привела к разработке новых более жестких с точки зрения экологии стандартов на бензины, например, ГОСТ 51105-97, 51313-99. По содержанию серы и свинца новые стандарты приближаются к европей-

СКИМ.

Таблица 3.14

## Качество неэтилированного бензина супер плюс

| Показатель                              | Метод Испытания | Фактические данные |
|---|-----------------|--------------------|
| Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>   | ASTM D 4052     | 779,9              |
| Октановое число:                        |                 |                    |
| и.м.                                    | ISO 5164        | 99,4               |
| м.м.                                    | ISO 5163        | 88,5               |
| Фракционный состав, % об.:              | ISO 3405        |                    |
| Выкипает до                             |                 |                    |
| 70 °С                                   |                 | 23,0               |
| 100 °С                                  |                 | 40,0               |
| 180 °С                                  |                 | 96,2               |
| к. к., °С                               |                 | 213,0              |
| остаток, % об.                          |                 | 0,6                |
| 90% выкипает при, °С                    |                 | 118                |
| Давление насыщенных паров по Рейду, кПа | EN 12           | 70                 |
| Индекс испаряемости                     |                 |                    |
| Содержание свинца, г/л                  | Расчетный       | 861                |
| Содержание серы, % масс.                | EN 237          | < 0,005            |
| Бензол, % об.                           | ISO 8754        | < 0,01             |
| Оксигенаты, % об.:                      | EN 238          | 2,4                |
| Метил-трет-бутиловый-эфир               | DIN 51413       | < 0,1              |
| Этил-трет-бутиловый-эфир                |                 | < 0,1              |
| Тетраалкилметиловыйэфир                 |                 | < 0,1              |
| Ацетон                                  |                 | < 0,1              |
| Спирт (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) |                 | < 1                |
| Кислород, % масс.                       | DIN 51413       | < 0,3              |
| Окислительная стабильность, мин.        | ISO 7536        | > 360              |
| Коррозия на медной пластинке, класс     | ISO 2160        | IA                 |
| Фактические смолы, мг/100 мл            | DIN EN 26246    | < 1                |
| Фосфор, мг/л                            | ASTM D 3231     | 0                  |
| Вода, мг/кг                             | ASTM D 1744     | 120                |

Таблица 3.15

**Требования к бензинам Европейского союза**

| Показатель  | Евро-2 | Евро-3      | Евро-4      |
|---|--------|-------------|-------------|
| Содержание бензола, %, не более                   | 5,0    | 1,0         | 30          |
| Содержание серы, %, не более                      | 0,05   | 150 ppm     | 30 ppm      |
| Содержание ароматических компонентов, %, не более | -      | 42          | 30          |
| Содержание олифиновых компонентов, %, не более    | -      | 18          | 14          |
| Содержание кислорода, %, не более                 | -      | 2,3         | 2,7         |
| Фракционный состав, %:                            |        |             |             |
| до 100°C перегоняется, не менее                   | -      | 46          | 46          |
| до 150°C перегоняется, не менее                   | -      | 75          | 75          |
| давление насыщенных паров, кПа, не более          | -      | 60          | 60          |
| Наличие моющих присадок                           | -      | Обязательно | Обязательно |

Таблица 3.16

**Компонентный состав бензинового фонда России, США и Западной Европы**

| Наименование компонентов                  | Россия | США  | Западной Европы |
|---|--------|------|-----------------|
| Общий бензиновый фонд, млн. т. в год      | 23,5   | 365  | 125             |
| Компонентный состав, %                    |        |      |                 |
| Бутаны                                    | 2,6    | 5,5  | 5,7             |
| Бензин каталитического риформинга         | 54,3   | 34,6 | 46,9            |
| Бензин каталитического крекинга           | 20,4   | 36,1 | 27,1            |
| Изомеризат                                | 1,9    | 4,7  | 5,0             |
| Алкилат                                   | 0,6    | 13,0 | 5,9             |
| Бензин прямой перегонки                   | 11,2   | 4,0  | 7,6             |
| Бензин термического крекинга и коксования | 4,0    | -    | -               |
| Бензин гидроочистки                       | 3,5    | -    | -               |
| Оксигенаты                                | 1,5    | 2,1  | 1,8             |

Но содержание бензола повышено и не соответствует международным стандартам. Поэтому разработаны новые марки бензинов. Для обеспечения регионов с высокой плотностью автотранспорта, например Москвы, экологически качественными видами топлив разработаны более жесткие стандарты на неэтилированные бензины.

### 3.3. УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ПРИСАДКАМИ

Повышение эксплуатационных и экологических требований к моторным топливам в условиях ухудшения качества нефтей и вовлечения в состав топлива все большего количества нефтепродуктов вторичного происхождения привело к широкому использованию присадок различного назначения. Актуальность применения топливных присадок возрастает в связи с чрезвычайно жесткими ограничениями на содержание токсичных продуктов сгорания в атмосфере. Среди таких разнообразных способов снижения токсичности отработанных газов, как совершенствование конструкции двигателя, использование каталитических конверторов, улучшение качества топлив и введение специальных присадок, именно последний способ является наиболее экономичным. Особенно эффективно сочетание использования присадок с другими методами сокращения вредных воздействий продуктов сгорания.

За рубежом топливные присадки производят многочисленные нефтяные и химические фирмы. К основным зарубежным фирмам-производителям и поставщикам присадок широкого спектра действия относятся: Amoco Petroleum, Additives, Ethyl Corp., BASF, Lubrisol, Texaco, Mobil, Shell, Oranite Additives, Chevron, Paramins (Exxon), BP, IFP, Total, Elf, Nipon Oil и др.

Этапы развития производства топливных присадок представлены ниже (табл. 3.17).

Таблица 3.17

**Развитие производства топливных присадок**

| 1-е поколение | 2-е поколение   | 3-е поколение   | 4-е поколение  |
|---------------|---|---|--|
| Антифриз      | Карбюраторный детергент;<br>коррозийный ингибитор;<br>антифриз;<br>растворитель | Детергент, несущая жидкость; коррозионный ингибитор;<br>деэмульгатор; антифриз; растворитель. | 3-е поколение + повешение и контроль октанового числа; очистка и контроли камеры сгорания от нагара. |

Статистика показывает, что транспортные средства, эксплуатирующиеся на топливе с присадками, более надежны и требуют меньших затрат на ремонт. Кроме того, достигается экономия расхода топлив в среднем на 4%. Объем рынка и потребность в топливных присадках по оценкам фирмы БАСФ составляет 600 млн. долларов США (табл. 3.18).

Таблица 3.18

**Потребление топлива и топливных присадок**

| Страна                         | Потребления топлива, млн. т. | Присадочное топливо, % | Потребление присадок, тыс. т. |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Северная Америка               | 360                          | 90                     | 220                           |
| Западная Европа (без Германии) | 93                           | 50-60                  | 35                            |
| Германия                       | 32                           | 90                     | 24                            |
| Япония                         | 50                           | 20                     | 4                             |
| Другие страны                  | 125                          | 10                     | 6                             |

Таблица 3.19

**Прирост потребления присадок к топливам в США**

| Наименование  | Средний прирост за 10 лет, % в год |
|---|------------------------------------|
| Ингибиторы коррозии   | 3,1                                |
| Антиоксиданты депрессоры и вязкостные присадки                          | 2,9                                |
| Стабилизаторы и диспергенты   | 3,4                                |
| Прочие присадки (антиобледеватели, моющие, деактиваторы металлов и др.) | 1,3                                |

Мировое производство топливных присадок насчитывает сотни тысяч тонн. Причем наиболее быстрыми темпами увеличивается использование присадок, улучшающих химическую и термическую стабильность топлив (табл. 3.19). Предположительный среднегодовой прирост потребления детергентно-диспергирующих присадок к топливам оценивается в 6,7%. По мере ужесточения требований к качеству бензинов ассортимент таких присадок постоянно расширяется. В настоящее время применяются присадки для повышения детонационной стойкости и химической стабильности, улучшения защитных, моющих и противоизносных свойств бензинов, антиобледевательные и биоцидные присадки.

**3.4. РЕАКТИВНОЕ ТОПЛИВО**



В связи с развитием гражданской и военной авиации, авиакосмической техники и систем вооружения различного типа, оснащенных реактивными двигателями, актуальна проблема разработки новых видов реактивных топлив.

В настоящее время авиация использует главным образом воздушно-реактивные двигатели (ВРД). Принцип работы ВРД основан на непрерывной подаче компрессором топлива в смеси с воздухом в камеру сгорания, процесс горения протекает постоянно.

Газообразные продукты сгорания из камеры сгорания поступают в турбину и осуществляют механическую работу, вращая колеса турбины, от вала которого приводится в движение ротор компрессора и соответствующие насосы. Затем продукты сгорания топлива в виде газового потока проходят реактивное сопло и, расширяясь в нем, создают реактивную силу тяги, необходимую для полета самолета.

В ВРД топливо из баков самолета под небольшим давлением (0,02-0,03 МПа) подается подкачивающим насосом через систему фильтров тонкой очистки к основному топливному насосу-регулятору высокого давления (0,8-1,0 МПа).

Топливо, проходя через форсунки, распыляется в камерах сгорания. Это обеспечивает увеличение поверхности испарения топлива и равномерное распределение его паров по всему объему камеры сгорания двигателя. В турбореактивных двигателях топливо, проходя через топливно-масляный радиатор, снижает температуру смазочного масла и выполняет функцию охлаждающей среды. Кроме того, топливо используют для смазывания деталей топливных насосов. Реактивные топлива должны обладать следующими свойствами:

- высокой летучестью для обеспечения полноты сгорания;
- высокой теплотворной способностью, определяющей дальность полета самолета;
- минимальной нагарообразующей способностью;

- хорошей прокачиваемостью и низкотемпературными свойствами;
- химической и термоокислительной стабильностью;
- хорошей совместимостью с материалами — низкими коррозионными свойствами по отношению к металлам и отсутствием воздействия на резиновые технические изделия;
- противоизносными свойствами, обуславливающими небольшое изнашивание деталей ВРД;
- антистатическими свойствами, препятствующими накоплению зарядов статического электричества, что снижает опасность воспламенения топлива при заправке летательных аппаратов.

Вполне понятно, что авиационные бензины, которые в основном используются в поршневых авиационных двигателях для малой авиации не подходят к ВРД. В табл. 3.20 приведены данные по пределам температур кипения топлив для различных летательных аппаратов.

С увеличением скорости летательных аппаратов возрастает температурный интервал кипения топлив и снижается их испаряемость. Для сверхзвуковых аппаратов регламентируются более высокие температуры начала кипения.

Другое важное требование — высокие объемные теплоты сгорания топлив. Объемные теплоты сгорания зависят от массовой теплоты сгорания и плотности. Наибольшая массовая теплота сгорания у парафиновых углеводородов, наименьшая — у ароматических. При переходе к объемным теплотам ситуация противоположная, вследствие больших плотностей ароматических углеводородов их объемная теплота сгорания больше чем у парафинов. С другой стороны, слишком большое количество ароматических соединений в топливе ведет к увеличению нагарообразования, что снижает летные ресурсы двигателей. Основные характеристики современных отечественных и зарубежных реактивных топлив даны в табл. 3.21.

Таблица 3.20

**Основные типы реактивных топлив**

| Летательные аппара- | Топлива | Интервал температур кипения |
|---------------------|---------|-----------------------------|
|---------------------|---------|-----------------------------|

| ты            |                                  | топлива, °С      |
|---------------|----------------------------------|------------------|
| Дозвуковые    | ТС1, РТ, Т1                      | 1369156, 250-280 |
|               | Т2 (бензино-керосиновая фракция) | 60-280           |
| Сверхзвуковые | Т-8В                             | 165-280          |
|               | Т-6                              | 195-315          |

Таблица 3.21

**Основные показатели качества зарубежных топлив**

| Показатель   | ДжетА (А-1)<br>ASTMD-1655 | JP-5    |
|--|---------------------------|---------|
| Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup> , не менее       | 775-840                   | 775-840 |
| Фракционный состав:                                    |                           |         |
| 10% отгоняется при температуре, °С                     | 204                       | 205     |
| 20% отгоняется при температуре, °С                     | 300                       | 300     |
| Высота некопящего пламени, мм, не менее                | 20-25                     | 10      |
| Температура начала кристаллизации, °С, не выше         | -47                       | -46     |
| Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более | 25                        | 25      |
| Массовая доля, %, не более:                            |                           |         |
| общей серы   | 0,3                       | 0,4     |
| меркаптоновой серы                                     | 0,003                     | 0,001   |

Экологичность реактивных топлив определяется содержанием ароматических углеводородов, смол, общей и меркаптановой серы. Современные отечественные топлива по данным показателям не уступают зарубежным. Продукты горения ароматических и сероорганических соединений способствуют возникновению кислотных дождей и попаданию канцерогенных углеводородов в почву, воду и воздух. Кроме того, предполагают, что серосодержащие продукты горения реактивного топлива способствуют разрушению озонового слоя земной атмосферы. Для снижения содержания серы и ароматических углеводородов в реактивных топливах перспективны процессы гидроочистки соответствующих бензинокеросиновых фракций.

Для повышения качества реактивного топлива используют присадки к реактивным топливам, следующих основных типов:

- антистатические;
- антиокислительные;
- противоводокристаллизационные;

- иротивоизносные.

Как правило, перечисленные выше присадки, за исключением противоводокристаллизационных, вводят непосредственно в процессе производства реактивных топлив на НПЗ.

*Антиокислительные присадки.* В качестве антиокислительных присадок используются ингибиторы процесса радикального окисления. Присадки вводятся в гидроочищенные топлива, так как при гидрогенизации из топлив выводятся антиокислители - ароматические и алифатические гетероатомные соединения. В России обычно применяют присадку агидол-1 (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенол) в концентрации 0,003-0,004% масс. Аналогом агидола является присадка ионол, которая не уступает по ингибирующему действию. При применении антиокислительных присадок увеличивается длительность хранения реактивных топлив.

*Электростатические присадки.* Антистатические присадки повышают электропроводность топлив. За счет повышения электропроводности уменьшается накопление статического электричества и обеспечивается безопасность при заправочных и перекачивающих операциях с реактивным топливом.

Эффект действия электростатических присадок проявляется уже при очень малых концентрациях - около 0,0004% масс. За рубежом регламентированы присадки ДЖЕТ А-1 и ДЖЕТ-В. В России допущена к применению в реактивных топливах присадка сигбол. Оптимальное содержание присадки составляет 0,0001-0,0003%. Присадка сохраняет уровень электропроводности, достаточный для сохранения высоких антистатических свойств топлив при длительном транспортировании и хранении.

*Противоизносные присадки.* Противоизносные присадки предназначены для восстановления смазочных свойств топлив. В качестве противоизносной используется присадка сигбол и композиция этой присадки с ПМАМ — присадкой на основе полимет-акрилата. Кроме того, используется еще ряд эффективных присадок, например, присадка марки К, полу-

ченная на основе нафтеновых кислот.

*Противоводокристаллизационные присадки.* Предназначены для предотвращения кристаллизации воды в топливах и используются непосредственно в местах заправки летательных аппаратов. В отечественной авиации рекомендованы присадки на основе этилцеллюлозы (жидкость И), тетрагидрофурфурилового спирта и их смеси с метанолом (И-М, ТГФ-М).

### **3.5. ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Дизельные топлива относятся к углеводородным системам, оказывающим масштабное загрязняющее действие на окружающую среду. Поэтому повышение экологического качества дизельного топлива (ДТ) актуально, так как по существующим прогнозам потребность в ДТ будет расти быстрыми темпами и уже к 2005 г. мировой объем производства увеличится и составит в среднем 30% от объема перерабатываемой нефти. Суммарный спрос на ДТ в мире постоянно растет. В Западной Европе удельный вес ДТ в общем потреблении топлив составляет около 1/3. Потребление экологически чистого ДТ в отдельных странах мира (в % от общего потребления) составляет: Великобритания — 8; Австрия — 30; Германия — 20; Скандинавские страны — 67; Италия — 3; США — 35. В Российской Федерации и странах СНГ объем производства ДТ составляет около 70 млн. т/год, из них около 40% топлива содержит повышенное количество серы.

### **3.6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

Дизельные топлива, газообразные и твердые продукты их сгорания являются одними из главных источников загрязнения окружающей среды. Атмосфера загрязняется оксидами серы, азота, а также твердыми углеводородными системами, в том числе опасными ароматическими углеводородами (АУ). С продуктами сгорания ДТ в России ежегодно выбрасывает-

ся до 500 тыс.т. сернистого ангидрида, около 1,5 млн.т. углеводородов и 1-1,5 млн.т. твердых частиц, основная масса которых приходится на сажу. Суммарный выброс вредных веществ с учетом действующих норм составляет около 14 млн. т/год; по некоторым данным этот показатель на 45-50% выше.

Установлена зависимость между содержанием в дизельном топливе серы (S, %), АУ (А, %), температурой 90%-ной точки перегонки ( $T_{90}$ , °С) и количеством твердых частиц (ТЧ, г/кВт-ч) отработанных газов (ОГ) дизельного двигателя:

$$ТЧ = 10^{-4} [ 18А + 5,6Т_{90} + 5200S + 400 ].$$

Экологическая опасность дизельной сажи увеличивается за счет адсорбции на ее поверхности полициклических ароматических углеводородов, в том числе высококанцерогенных бенз(а)пирена и нитрозоаминов.

Обычно содержание АУ в дизельных топливах, вырабатываемых отечественной промышленностью, колеблется в пределах 20-35%. Установлена общая тенденция, характерная для всех типов двигателей: чем выше общее содержание АУ, тем больше в выхлопе пирена и бенз(а)пирена. Косвенными характеристиками содержания АУ являются такие показатели, как плотность, цетановое число, вязкость. Повышение плотности с 800 до 860-870 кг/м<sup>3</sup> приводит к увеличению количества ТЧ в 2-3 раза, а увеличение содержания АУ с 15 до 27% — в 5 раз. Уменьшение цетанового числа с 52 до 40 ед. приводит к увеличению эмиссии ТЧ примерно в 2 раза.

Наибольшее влияние на выбросы ТЧ оказывают АУ. Так, при увеличении содержания АУ в топливе с 5 до 24% удельные выбросы ТЧ возрастают на 54%. При повышении конца кипения ДТ увеличивается содержание би- и полициклических АУ, причем наиболее значительно для образцов, выкипающих в пределах 180-380 и 180-400°С по ИТК (табл. 3.22), что, в свою очередь, приводит к повышению дымности.

Из гетероорганических соединений, входящих в состав ДТ, наиболее опасным воздействием на окружающую среду отличаются сернистые и азотистые соединения. Сернистые соединения сгорают в дизельных двигателях в основном до диоксида серы и частично до триоксида (1-2%). Эти вещества вызывают коррозию металлов, разрушение металлоконструкций и дорог, кислотные дожди. В России вырабатывается более 40 млн. т/год ДТ. Как уже отмечалось, выпуск малосернистых ДТ (содержание серы менее 0,2% масс.) составляет до 60%, остальные содержат серу до 0,2-0,5% масс. За рубежом проблема производства малосернистых топлив не менее актуальна, что учтено в последних европейских и американских национальных и международных стандартах.

Таблица 3.22

**Влияние температуры кипения дизельного топлива на содержание и состав ароматических углеводородов**

| Показатель                 | Конец кипения по ИТК, °С* |        |        |        |        |        |
|----------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 300                       | 320    | 340    | 360    | 380    | 400    |
| Фракционный состав, °С:    |                           |        |        |        |        |        |
| 10%                        | 226                       | 230    | 237    | 238    | 242    | 245    |
| 50%                        | 253                       | 264    | 277    | 287    | 294    | 305    |
| 90%                        | 279                       | 294    | 317    | 336    | 353    | -      |
| к. к./выход, %             | 293/99                    | 308/98 | 332/98 | 352/98 | 360/95 | 360/85 |
| содержание АУ, %, в т. ч.: |                           |        |        |        |        |        |
| мотоциклические            | 34,1                      | 24,2   | 24,2   | 30,5   | 29,1   | 30,5   |
| бициклические              | 25,1                      | 14,0   | 14,0   | 19,8   | 15,6   | 18,1   |
| полициклические            | 8,7                       | 8,7    | 8,7    | 8,8    | 10,9   | 9,3    |
|                            | 0,33                      | 1,50   | 1,50   | 1,90   | 2,60   | 3,10   |

### 3.7. КОТЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ограниченность нефтяных ресурсов и рост перспективной потребности в моторных топливах определяют в качестве основного направления развития нефтеперерабатывающей отрасли до 2010 г. глубокую переработку нефтяных остатков. Продукты горения котельных топлив являются мощным источником загрязнения окружающей среды оксидами серы, азота, тяжелых металлов.

Поэтому намечена тенденция к снижению объемов производства и

потребления остаточных котельных топлив для нужд энергетики и к замене их альтернативными энергоносителями — природным газом, углем, ядерной энергией и нетрадиционными источниками. Таким образом, производство наиболее крупнотоннажного остаточного нефтяного топлива — котельного в перспективный период будет постоянно снижаться. Несмотря на эти тенденции, доля мазута в общем расходе топлива в тепло- и электроэнергетике России по оценкам специалистов сохранится в 2000-2010 гг. на уровне 7-8%.

Производство малосернистых котельных топлив базируется главным образом на использовании малосернистых нефтей, а также на применении процессов прямого и косвенного гидрообессеривания. Косвенный метод заключается в разделении мазута на вакуумный дистиллят и гудрон с последующим гидрообессериванием дистиллята по стандартной технологии при давлении 5-10 МПа. Смешением гидроочищенного дистиллята с гудроном получают котельное топливо с содержанием серы менее 1%. При этом в зависимости от качества мазута достигаемая глубина обессеривания составляет от 30 до 40%.

В конце 60-х годов косвенный метод гидрообессеривания получил распространение в Японии и США, где потребление высокосернистых котельных топлив в плотнонаселенных и промышленно развитых районах обусловило особую актуальность сероочистки котельных топлив.

Получение малосернистого (с содержанием серы менее 1%) котельного топлива из любых, включая высокосернистые, нефтей возможно только в процессе прямого каталитического гидрообессеривания всего остатка. Основные отличия прямого обессеривания от косвенного заключаются в следующем:

- повышенный расход водорода — в 5-10 раз выше, чем при гидроочистке средних дистиллятов. Следствием этого является необходимость ввода установки по производству водорода;
- быстрое отравление катализатора примесями, содержащимися в ос-



татках в больших концентрациях, чем в дистиллятном сырье, поэтому необходима более частая замена отработанного катализатора;

- более жесткие технологические условия;
- плохой массообмен, вследствие протекания процесса в двухфазной системе жидкое сырье-газообразный водород;
- необходимость использования реакторов из высококачественных материалов.

Косвенный способ гидрообессеривания мазута по сравнению с прямым требует меньшего расхода водорода. Однако при выборе варианта получения котельного топлива следует учитывать наличие установок вакуумной перегонки и другие технико-экономические условия. Косвенный метод относительно легче осуществлять в условиях существующих схем НПЗ.

В 70-е годы в большинстве стран мира наметилась тенденция к вовлечению в переработку тяжелых нефтей, что привело к резкому увеличению выхода остатков. Одновременно с этим увеличивался спрос на дистиллятные топлива — бензин и дизельное. В связи с этим процессам гидропереработки остатков отводилась новая роль предварительной подготовки тяжелого сырья для последующих деструктивных процессов. Наибольшее распространение нашло комбинирование процесса гидрообессеривания остатков и каталитического крекинга или коксования.

Основными зарубежными лицензиарами процессов гидрообессеривания остатков с технологией в стационарном, движущемся и кипящем слое катализатора являются фирмы: "Галф", "Шеврон", ЮОП, "Эксон", "Юникал" — стационарный слой; "Шелл" — движущийся слой; "Луммус", "Хайдрокарбон рисерч" — кипящий слой.

Итогом многолетних исследований различных фирм в области гидрооблагораживания тяжелого сырья явилось создание различных модификаций промышленных процессов гидрообессеривания мазута и гудрона на основе технологии со стационарным, движущимся и кипящим слоями.

Наибольшее распространение ввиду относительной простоты аппаратного оформления и относительной дешевизны получили, процессы со стационарным слоем катализатора. Установки гидрообессеривания в движущемся и кипящем слоях, как правило, эксплуатируются в режиме гидрокрекинга и предназначены для конверсии наиболее неблагоприятного сырья — тяжелых и синтетических нефтей, а также остатков, полученных из этих нефтей, в светлые нефтепродукты.

За рубежом выпускается значительное число марок промышленных катализаторов для процессов гидрометаллизации, гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидроконверсии остатков. Широкий спектр свойств этих катализаторов служит основой для создания эффективных многослойных каталитических систем, с помощью которых подбором оптимальных по размеру и форме частиц катализаторов с соответствующей пористой структурой, активностью и селективностью достигается глубокая очистка исходного сырья при минимальном снижении давления в реакторе и максимально возможном сроке службы каталитической системы в целом.

Значительный интерес представляют процессы гидрообессеривания остатков в стационарном слое. Процессы гидрообессеривания остатков в стационарном слое катализатора получили наибольшее распространение вследствие относительной простоты технологического и аппаратного оформления. Принципиальные схемы всех модификаций процессов гидрообессеривания в стационарном слое приблизительно одинаковы, и главные их различия заключаются в использовании каталитических систем. Процессы гидрообессеривания могут проводиться как в одну, так и в несколько ступеней (стадий). Число ступеней зависит от качества исходного сырья и требований к качеству конечных продуктов.

Подбором оптимального соотношения различных катализаторов гидрообессеривания достигается максимальный эффект. При анализе поведения катализаторов гидрообессеривания и гидродеметаллизации становится очевидным, что сочетание катализаторов или ступенчатых катализа-

торных систем будут более эффективны при переработке сырья с высоким содержанием металлов по сравнению с единичным катализатором. При этом необходимо обеспечивать сочетание высокой стойкости катализатора к металлам с хорошей конверсионной активностью, так как диапазон примесей, содержащихся в перерабатываемых остатках, очень широк: содержание серы может изменяться от 0,2 до 6%, металлов — от 20 до 1000 мг/кг.

Длительный опыт эксплуатации промышленных установок гидрообессеривания остатков свидетельствует о том, что в стационарном слое в течение длительного времени можно перерабатывать сырье без предварительной подготовки с содержанием металлов не более 50 мг/кг, а с предварительной подготовкой (деметаллизация, деасфальтизация) — не более 150 мг/кг.

Фирмой "Шелл" накоплен многолетний опыт создания процессов гидропереработки нефтяных остатков в движущемся слое. Для технологии гидрообессеривания и гидрокрекинга в стационарном слое фирмой разработана серия уникальных катализаторов, в том числе деметаллизирующего широкопористого катализатора с высокой емкостью по металлам. Предложен ряд мер для предотвращения слипания катализатора гидрообессеривания остатков:

- двухступенчатое обессоливание исходной нефти,
- фильтрация гидроочищаемого мазута или гудрона,
- очистка циркулирующего водорода,
- установка фильтров над верхним слоем катализатора, которые могут быть заменены без его выгрузки.

Недостаток процесса — ухудшение распределения поступающего в реактор сырья. Аналогичные меры по повышению эффективности гидрообессеривания остатков используются в процессах других фирм.

Осуществление деметаллизации в отдельном реакторе и необходимость его отключения для замены отравленного катализатора деме-

таллизации (при сохранении работоспособности последующих реакторов гидрообессеривания) ускорило создание реакторов с быстрой заменой катализатора бункерного типа.

Созданы реакторы, в которых замена катализатора осуществлялась без остановки реактора. Это система с движущимся слоем, из которой непрерывно выводится отработанный катализатор и вводится свежий. В подобном реакторе с системой непрерывной замены катализатора обеспечивается движение катализатора как монолитной массы так, что он удаляется с низа реактора в том же порядке, в каком вводится сверху.

Дальнейшим этапом развития этой технологии явилось создание комплекса "Хайкон" для переработки тяжелого гудрона. В состав комплекса входила система двух параллельных линий, состоящих из трех бункерных реакторов деметаллизации и двух реакторов гидроконверсии со стационарным слоем катализатора. Комплекс "Хайкон" дает возможность превращать гудрон с высоким содержанием металлов и серы в дистиллятные продукты, а также в малосернистый гудрон с низким содержанием металлов, который направляется в топливную сеть или в суммарный фонд котельного топлива.

Фирма "Хайдрокарбон рисерч" запатентовала способ создания трехфазного кипящего слоя, с помощью которого достигается более совершенный контакт паровой и жидкой фаз за счет их прямоточного движения в реакторе снизу вверх (гидрообессеривание остатков в трехфазном кипящем слое). Частицы катализатора, заполняющие реактор, находятся в движении, образуя расширенный слой, который поддерживается движущимися потоками газа и жидкости.

*Преимущества процесса в кипящем слое:*

- возможность переработки сырья с высоким содержанием металлов (до 500 мг/кг) путем постоянного замещения отработанного катализатора свежим;
- высокое качество продуктов гидрообессеривания;

- изотермичность процесса;
- достижение любой глубины обессеривания сырья, практически любого качества.

Недостатками процесса с кипящим слоем являются:

- большой расход катализатора;
- высокая энергоемкость из-за необходимости затрат энергии на рециркуляцию жидкой фазы;
- наличие сложных по конструкции горячего насоса и устройств по загрузке и выгрузке катализаторов.

При извлечении катализатора в процессе вместе с отработанными катализаторами уходит часть свежего, что дополнительно удорожает процесс. С повышением концентрации металлов в сырье эксплуатационные затраты становятся высокими, и в этих случаях предлагается использовать защитный реактор, заполненный дешевым демультиплицирующим катализатором, в котором удаляется часть отравляющих примесей.

Наибольший выход малосернистого топочного мазута на сырье (до 80%) достигается в схеме с гидрообессериванием мазута. Проблема получения малосернистого котельного топлива с содержанием серы менее 1%, применение которого позволит значительно улучшить экологическую обстановку, может быть решена за счет углубления переработки нефти путем облагораживания гудронов и удаления из них серы.

Комплексная схема процессов, которая предназначается для глубокой переработки сернистого гудрона или мазута с получением малосернистого ДТ, бензина и облагороженного котельного топлива с пониженным содержанием серы и металлов, представлена на рис. 7. При переработке гудрона по такой схеме количество серы в котельном топливе составляет 18—20% масс, от количества серы в исходном гудроне, выбросы диоксида серы при сжигании топлива снижаются в 5,5 раза.

Положительным отличием рассматриваемой схемы является также получение из гудрона до 45% моторных топлив, что позволяет значительно

увеличить глубину переработки нефти.

Анализируемые схемы можно рассматривать как первый этап углубления переработки нефти. В дальнейшем, по мере замещения мазута в энергетическом балансе более экологически чистым газовым

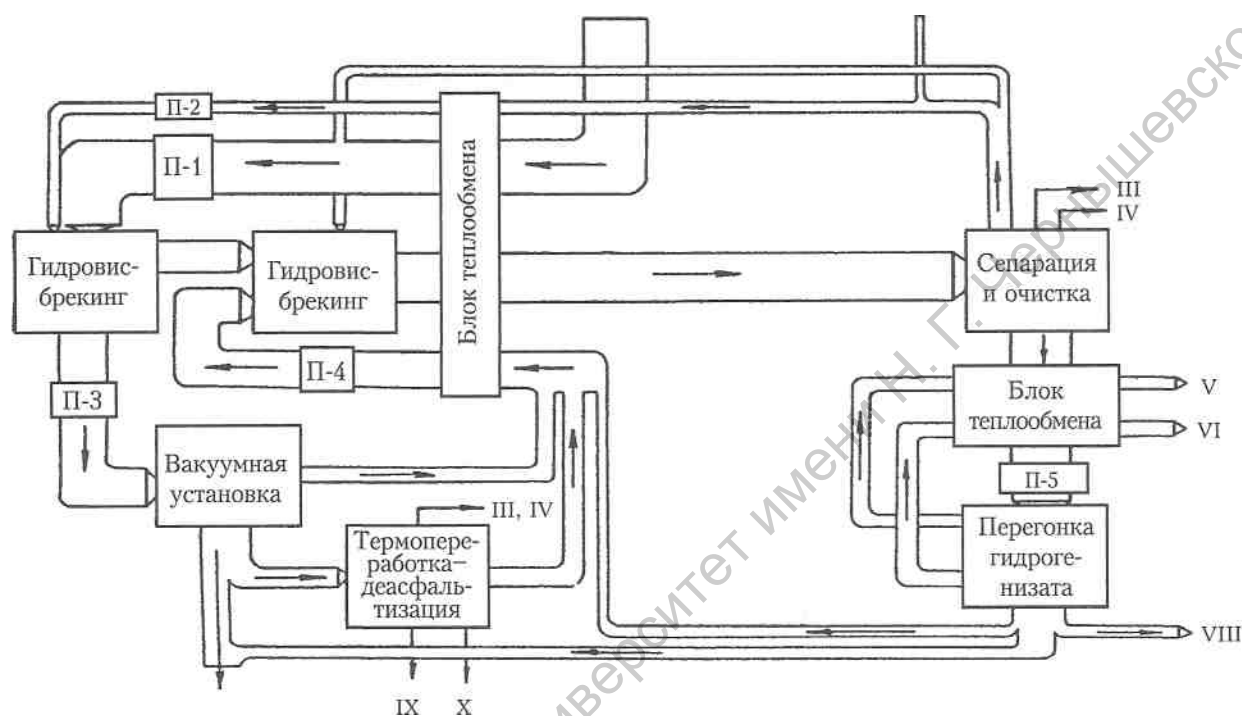


Рис. 7. Схема установки по переработке нефтяных остатков. Потоки: I — сырье; II — водород; III — газ; IV — сероводород; V — бензин; VI — дизельное топливо; VII — фр. 350-500°C; VIII — котельное топливо; IX — остаток; X — выжиг кокса.

топливом, предложенные схемы следует дополнить процессами каталитической и гидрогенизационной переработки вакуумного газойля.

*Улучшение присадками качества котельных топлив.* Ассортимент присадок для котельных топлив менее обширен, чем для моторных. Типы применяемых присадок и их концентрация (мг/кг) приведены ниже.

|  |           |
|--|-----------|
| Депрессорные                                     | 100 - 200 |
| Антикоррозионные                                 | 10- 500   |
| Детергентно-диспергирующие (стабилизирующие)     | 100 - 200 |
| Модификаторы горения (улучшающие горение топлив) |           |
| —Деэмульгаторы                                   | до 0,01%  |

Преобладают *полифункциональные присадки*, представляющие собой композиции соединений, обеспечивающие набор различных свойств, на-

пример, моюще-диспергирующих, антикоррозионных, улучшающих полноту сгорания.

Присадки, улучшающие полноту сгорания остаточных топлив, позволяют получить положительный эффект за счет снижения расхода топлива и уменьшения токсичности продуктов сгорания. По принципу действия их разделяют на катализаторы сгорания, ПАВ, окислители. В остаточных топливах наиболее эффективны соединения, улучшающие поверхностное натяжение топлива. Эффективность действия ПАВ и катализаторов горения увеличивается при их сочетании в различных композициях.

Важное значение для улучшения качества котельных топлив имеют присадки, предотвращающие высокотемпературную коррозию продуктов их сгорания.

Образование серного ангидрида при сгорании котельных топлив уменьшается при введении в сернистое топливо аминов, хотя кислотность сажи при этом не снижается. Более эффективны присадки на основе композиции аминов и оксидов магния. В этом случае при сгорании топлива, содержащего 0,25% азота, уменьшалась не только эмиссия оксидов серы, но и азота.

Для борьбы с химической газовой коррозией выпускают присадки, лучшими из которых являются следующие соединения магния:

- маслорастворимые органические соединения (алкилсульфонаты, магниевая соль окисленного петролатума);
- водорастворимые (соли магния и неорганических кислот);
- дисперсии оксида и гидроксида магния в воде и углеводородах.

Наиболее удобны для введения в топливо маслорастворимые присадки. Перспективны многофункциональные присадки, сочетающие (наряду с антикоррозионными) антидымные и диспергирующие свойства.

*Диспергирующие присадки* добавляются к котельным топливам для улучшения их стабильности при хранении, а также при их распылении при подаче в топку, что увеличивает полноту сгорания.

Для улучшения эксплуатационных свойств тяжелых (судовых, газотурбинных, котельных) топлив помимо присадок, улучшающих полноту сгорания, добавляют также стабилизаторы — дисперсанты, функции которых:

- улучшение стабильности и совместимости компонентов мазутов;
- разрушение водно-мазутных эмульсий;
- предотвращение сернокислотной коррозии поверхностей котлов.

*Деэмульгаторы* — присадки, облегчающие выделение воды из тяжелых топлив, содержащих природные эмульгаторы. Отделение воды осуществляется на центрифугах, при этом часть топлива уходит со шламом и водой в виде устойчивой эмульсии. Потери могут достигать 5%, но их можно уменьшить, применяя деэмульгаторы (поверхностно-активные вещества — ПАВ). На практике обычно применяют неионогенные ПАВ — оксиэтилированные жирные кислоты и амины. Иногда в состав присадки входят ингибиторы и другие компоненты — рекомендуемые концентрации: 0,005-0,01%.

Среднедистиллятные и особенно котельные топлива — сравнительно дешевые нефтепродукты, и применение присадок удорожает их стоимость. Однако преимущества, реализуемые за счет улучшения потребительских свойств и удовлетворения требований по охране окружающей среды, обеспечивают растущий спрос на облагороженные присадками топлива.

### **3.8. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ВИДЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

К альтернативным видам топлив относят: смеси традиционных топлив с кислородсодержащими соединениями, сжатый природный газ (СПГ) и сжиженные нефтяные газы (СНГ), электричество и солнечную энергию. Что касается последних, то их широкое применение на автотранспорте требует значительных объемов производства дешевого водорода и станет, вероятно, возможным в дальнейшем.

Целый ряд проблем позволяет решать использование в качестве мо-



торного топлива СПГ и СНГ, так как они состоят из легких углеводородов и в них отсутствуют соединения, активно участвующие в образования смога и озона. Испытания автомобилей, работающих на газе, показывают значительное снижение выбросов оксида углерода, оксидов азота и углеводородов (табл. 3.23).

Таблица 3.23

**Уменьшение выбросов при использовании альтернативного топлива по сравнению с бензином**

| Альтернативное топливо         | Уменьшение выбросов, % |            |               |
|--------------------------------|------------------------|------------|---------------|
|                                | углеводородов          | монооксида | Оксидов азота |
| М-85 (85% метанол +15% бензин) | 20-50                  | 0          | 0             |
| М-100 (чистый метанол)         | 85-95                  | 30-90      | 0             |
| Сжатый природный газ           | 50-90                  | 50-90      | От -20 до +80 |

Применение СПГ в качестве моторного топлива на существующих моделях автомобилей может обеспечить уменьшение выбросов углеводородов на 50-90%. Выбросы оксида углерода также сокращаются на 30-90%. Однако выбросы оксидов азота не только уменьшаются, но могут возрасти. Применение природного газа имеет и другие недостатки, в том числе высокие затраты при модификации обычных моделей автомобилей и уменьшение мощности двигателя на 7-10%.

Основная трудноразрешимая проблема при широком применении СПГ и СНГ связана с условиями хранения газов. Так, при использовании СПГ необходимы топливные резервуары (баллоны), рассчитанные на давление свыше 21,0 МПа, а при СНГ — не менее 1,75 МПа. В обоих случаях необходимы специальные устройства заправки, а также соблюдение герметичности всех элементов топливной системы. Автомобили, работающие на газе, не полностью отвечают указанным выше требованиям. Поэтому особое внимание уделяется применению кислородсодержащих соединений в смеси и чистом виде.

Этанол традиционно используется в качестве компонента моторных топлив и составляет около 8% об. состава бензинового фонда США, что позволяет повысить октановый индекс на 0,1 пункта. Особый вклад в по-

вышение октанового индекса делает применение так называемого газохолола (смесь бензина с 10% этанола).

В табл. 3.23 представлены октановые числа спиртов — кислородсодержащих

Таблица 3.23

**Октановые числа спиртов – кислородосодержащих добавок в регулярном и премиальном бензинах**

| Добавка        | Регулярный бензин |       | Премиальный бензин |       |
|----------------|-------------------|-------|--------------------|-------|
|                | Октановые числа   |       |                    |       |
|                | и. м.             | м. м. | и. м.              | м. м. |
| Базовый бензин | 91,5              | 82,5  | 98,0               | 188,0 |
| Метанол        | 136,7             | 97,3  | 120,5              | 89,0  |
| Этанол         | 129,5             | 101,3 | 121,6              | 95,0  |
| Изопропанол    | 119,1             | 97,7  | 116,3              | 95,4  |
| n-Пропанол     | 117,9             | 91,3  | 114,2              | 88,2  |
| изобутонол     | 110,0             | 89,4  | 108,0              | 84,0  |
| n- Бутанол     | 95,0              | 78,6  | -                  | -     |
| Изопентанол    | 108,0             | 84,7  | 108,6              | 88,2  |
| Изогексанол    | 96,0              | 81,7  | 100,6              | 89,2  |
| n- Гексанол    | 55,0              | 46,0  | -                  | -     |
| n- Октанол     | 22,4              | 24,3  | -                  | -     |

добавок, применяемых в регулярном и премиальном бензинах США, не содержащих соединений свинца.

Наибольшее октановое число в регулярном бензине имеет метанол, но он обладает рядом существенных недостатков. Это, прежде всего, его способность впитывать в себя воду из воздуха, что приводит к коррозии и высокой испаряемости. Следующим по октановому числу идет этанол, который в качестве добавки широко применяется в США. Более тяжелые спирты также находят применение, однако по мере увеличения углеводородной группы октановое число спиртов падает. Большинство нефтяных компаний смешивают бензин с кислородсодержащими добавками, учитывая специфику районов, где они будут продавать свою продукцию. В районах с повышенным содержанием CO в воздухе количество кислорода в бензине должно составлять не менее 2,7%. В сельскохозяйственных штатах содержание кислорода в бензине должно быть не выше 2,0%, так как

повышение концентрации кислорода в бензине обуславливает предельное количество озона в воздухе.

Кроме спиртов в качестве кислородсодержащих добавок применяются эфиры. Ниже приведены октановые числа эфиров, вводимых в регулярные бензины США: и.м./м.м./(и.м. + м.м.)/2:

|   |               |
|---|---------------|
| Базовый бензин                                | 91,5/82,5/87  |
| Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир (МТБЭ)     | 118/100/109   |
| Этил- <i>трет</i> -бутиловый эфир (ЭТБЭ)      | 118/102/110   |
| Метил- <i>трет</i> -амиловый эфир (МТАЭ)      | 111 /98/104,5 |
| Диизопропиловый эфир                          | 110/99/104,5  |
| Метилфениловый эфир                           | 112/108/110   |
| Метил- <i>трет</i> -гексиловый эфир (МТГЭ)    | 3/85/89       |
| Изопропил- <i>трет</i> -бутиловый эфир (ИТБЭ) | 105/96/100,5  |

Наибольшим октановым числом обладают первые два эфира, однако метил-*трет*-бутиловый эфир имеет наибольшее применение как добавка к бензину вследствие большей дешевизны и более легкого способа получения.

Показатель летучести этанола ниже, чем у метанола, но фотохимическая активность первого несколько выше. У спиртов в целом низкая атмосферная активность, но из-за наличия у них азеотропных свойств (значительное увеличение давления паров в смеси с углеводородами) в последнее время приоритет отдается применению топлив на основе спиртов или их смеси с незначительными количествами традиционно используемых моторных топлив. Так, для чистого метанола показатель летучести составляет  $0,32 \text{ кг/см}^2$ , а в смеси с бензинами в 14 и более раз выше. Поэтому рассматриваются варианты использования в автотранспорте чистых спиртов (марки М-100, Е-100) и их смесей с бензинами в количестве, не превышающем 15% (М-85, Е-85). Но массовое производство и применение указанных топлив в ближайшей перспективе сопряжено с целым рядом проблем, связанных с необходимостью разработки и внедрения новых тех-

нологий, которые бы позволили получать этанол по конкурентной с обычными топливами цене. Поэтому следует ожидать применения данных альтернативных видов топлива только в отдельных, наиболее неблагополучных по экологическим характеристикам районах.

Интерес к кислородсодержащим продуктам вызван, во-первых, возможностью получения жидких топлив не нефтяного происхождения (этанол можно получать брожением зерна, сахарного тростника, древесины, части городских отходов). Однако при брожении расходуется в два раза больше энергии, чем содержится в получаемом этаноле, поэтому такой путь решает не проблему энергии вообще, а проблему нехватки бензина. Для некоторых стран (Бразилия, Филиппины) такое направление считается перспективным. Программа "зеленого бензина" поддерживается также правительством США.

Наиболее универсальным способом получения искусственного жидкого топлива является превращение углеводородного газа и твердых углеводородных материалов (уголь, сланец, древесины, городские отходы) в синтез-газ и затем в спирты.

Более отработана технология получения метанола, но при необходимости можно получать и остальные спирты. Некоторые технические трудности при использовании спиртов в чистом виде или в смеси с бензинами вполне преодолимы.

Разработаны также методы превращения метанола в обычный бензин (процесс мобил) на сверхвысококремнеземных цеолитах. Следует все же отметить, что в процессе мобил метанол с ОЧ 110 и.м. превращается в бензин с ОЧ 93 и.м., причем со значительными дополнительными затратами. Производство компонентов синтетических моторных топлив схематически приведено на рис.8.

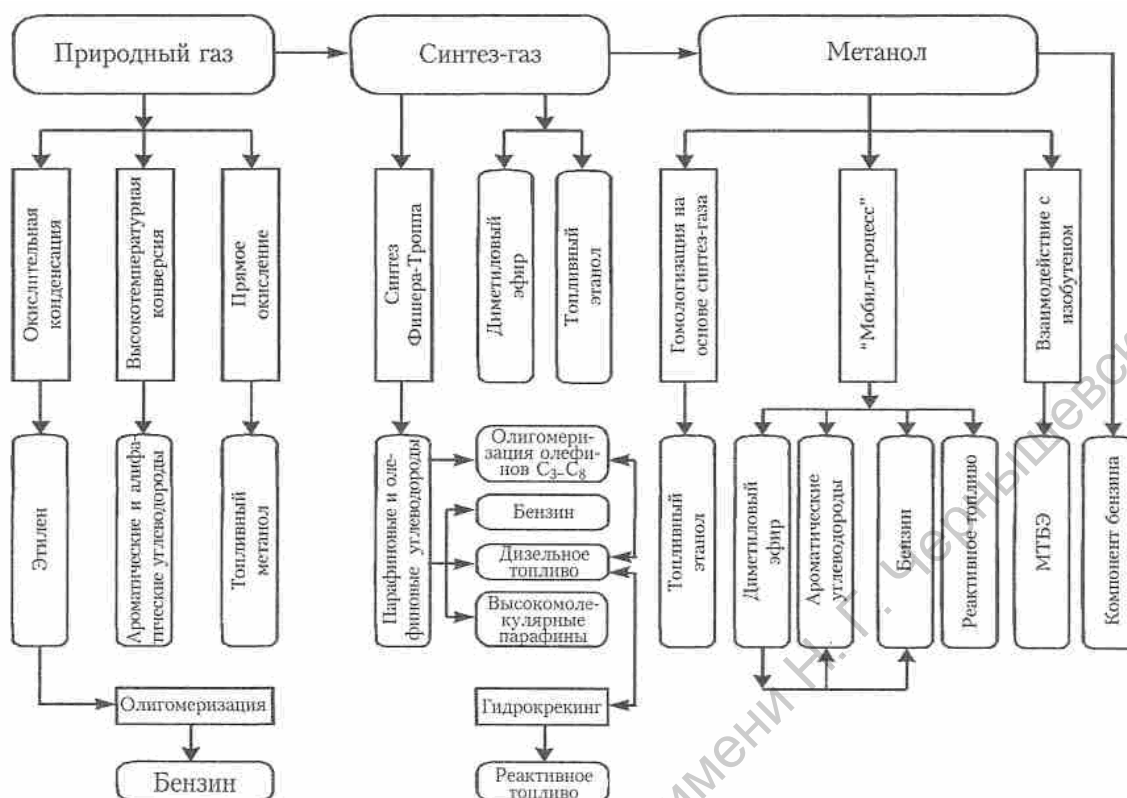


Рис. 8. Схема получения синтетических моторных топлив и их компонентов из природного газа

Использование альтернативных видов топлив требует решения многих технических проблем. Так, при применении спиртов и эфиров необходимо повышение степени сжатия в двигателе. Кроме того, имеются также трудности в обеспечении безопасности перевозок альтернативных топлив. Но главной проблемой широкого применения последних на автотранспорте является отсутствие достаточно надежных данных об экологических последствиях их массового потребления.

Мировое производство топливных присадок насчитывает сотни тысяч тонн. Причем наиболее быстрыми темпами увеличивается использование присадок, улучшающих химическую и термическую стабильность топлив (табл. 3.19). Предположительный среднегодовой прирост потребления детергентно-диспергирующих присадок к топливам оценивается в 6,7%.

По мере ужесточения требований к качеству бензинов ассортимент таких присадок постоянно расширяется. В настоящее время применяются присадки для повышения детонационной стойкости и химической ста-

бильности, улучшения защитных, моющих и противоизносных свойств бензинов, антиобледенительные и биоцидные присадки.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

### Список рекомендуемой литературы

1. *Абросимов А.А.* Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002.
2. *Абросимов А.А., Ерохин Ю.Ю.* Экологический мониторинг окружающей среды НПЗ (ч.1) // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим. 1997. - № 11. – С.44-45.
3. *Аксенов И.И.* Человек и природа. М.: Знание. 1979.
4. *Андреев Е.С., Андреев С. С.* Промышленная экология. С.-П.: Гидрометеиздат, 2005.
5. *Ахметов С.А.* Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. Пособие. Ч. 2. – Уфа: Изд. – ВО УГН ТУЭ, 1997.–307 с.
6. *Башкатова С.Т.* Присадки к дизельным топливам. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
7. *Вишнякова Т.П. и др.* Антидымные присадки к дизельным топливам (тематический обзор). – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1990. – 56 с.
8. *Грищенко А. И., Акопов Г. С., Максимов В. М.* Экология нефти и газа. М.: Недра, 1997.
9. *Гуреев А.А., Азев В.С.* Автомобильные бензины. – М.: Нефть и газ, 1996. – 444 с.
10. *Данилов А.М.* Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. –М.: Химия, 1996. – 232 с.
11. *Доломатов М.Ю., Юсупов Э.А., Пестряков С.В., Александрова С.А.* Асфальто-смолистые олигомеры. Получение и физико-химические свойства. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1992. – 72 с.
12. *Истамов Н.Х., Савельев И.Н.* Комплексная биологическая система экологического мониторинга предприятий (тематический обзор). – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1993. - № 2. – 51 с.

13. *Калабеков А.Л.* Проблемы экологии. Об эффективности оценок загрязнения городской среды. – М.: Прима – Пресс – М, 1999. – 84 с.
14. *Каминский Э.Ф., Кавкин В.А., Пуринг М.Н., Курзанов В.М., Прокопюк А.С.* Перспективы технологии производства автомобильных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками (тематический обзор). – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1995. – 54 с.
15. *Коротова В.В., Осипов Ю.С., Роцин А.Г. и др.* // Проблемы экологии Москвы: Сб. – М.: Гидрометеиздат, 1992. – 198 с.
16. *Лыков О.П.* Производство моторных топлив из природного газа. // Химия и технология топлив и масел. – 1996. - №3. – С.15
17. *Магарил Е.Р.* Экологические свойства моторных топлив. – Тюмень: Изд. ВО ТГНУ, 2000. – 171 с.
18. *Майстренко В.Н., Хамитов Ф.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супер токсикантов. – М.: Химия, 1996. -319 с.
19. *Маньрин В., Позднышев Г.* Кладбище нефтяных отходов. – Неудел Россия // Нефть России. – 1997. - №10. – С.12.
20. *Панов Г. Е., Петрянин Л. Ф., Лысяный Г. Н.* Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности. М.: Недра, 1986..
21. *Шицкова А. П., Новиков Ю. В., Гувич Л. С.* Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1980.