

НОВЫЙ ПОДХОД К НОРМИРОВАНИЮ ВЫБРОСОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.Е. Запольный, канд. хим. наук
ООО «Экопроект-М»
А.В.Белогуб
ООО «Экоплюс»

В связи с исключением из гигиенических нормативов ОБУВ для углеводородов C₁–C₅ и C₆–C₁₀ предлагается нормировать выбросы загрязняющих веществ от технологических операций с сепарированной нефтью, используя имеющиеся гигиенические нормативы для бензина нефтяного, сольвент-нафта, уайт-спирита, керосина и углеводородов C₁₂–C₁₉ на основании фракционного анализа нефти по ГОСТ 2177-99.

С 1 марта 2008 г. Роспотребнадзор ввел в действие ГН 2.1.6.2309-07 [1], из которых были исключены ОБУВ для углеводородов C₁–C₅ и C₆–C₁₀. Кроме того, руководителем Роспотребнадзора было издано письмо [2], в котором предлагается при нормировании выбросов загрязняющих веществ от нефтей и нефтепродуктов использовать установленные гигиенические нормативы для основных продуктов нефтепереработки: бензин (нефтяной, малосернистый), сольвент нафта, керосин, уайт-спирит, минеральное масло, а также углеводороды предельные C₁₂–C₁₉ и др.

Вместе с тем до сих пор нет утверждённых методических указаний о делении нефтей и нефтепродуктов на вышеуказанные вещества. В Методических указаниях [3] и дополнении к ним [4] предлагается осуществлять нормирование паров

нефти по следующим загрязняющим веществам:

- ♦ углеводороды предельные C₁–C₅ (код 0415);
- ♦ углеводороды предельные C₆–C₁₀ (код 0416);
- ♦ бензол (код 0602);
- ♦ толуол (код 0621);
- ♦ этилбензол (код 0627);
- ♦ ксилолы (код 0616);
- ♦ сероводород (код 0333).

При этом в указаниях [3, 4] даётся процентная разбивка компонентов в парах, не учитывающая индивидуальных особенностей конкретных нефтей. Вместе с тем в химическом отношении нефть – сложная смесь углеводородов и углеродистых соединений. В нефтях выделяют следующие части: углеводородную, асфальто-смолистую, порфирины, серу и зольную. Также в пластовой нефти содержится растворённый газ, который отделяется в процессе



подготовки товарной нефти. Сочетание этих составных частей может сильно различаться не только у сырья различных месторождений, но и на территории одного месторождения у нефтей, добываемых из различных геологических пластов, что не может не отражаться на качественном и количественном составе выделяющихся загрязняющих веществ.

Фракционный состав нефти (oil composition) – это продукты, получаемые из нефти в результате её перегонки, различающиеся температурой кипения, плотностью и другими свойствами: бензин, лигроин, керосин, смазочные масла, остаточный гудрон, фракции, получаемые в заводских условиях при разгонке (дистилляции) нефти в соответствии с требованиями промышленности и качеством сырья (бензиновая, керосиновая, различных масел и другие широкие фракции), а

также более узкие фракции, получаемые при углублённой перегонке нефти и нефтепродуктов. Относительное содержание различных фракций нефти обычно определяется по интервалам температур начала и конца кипения фракции: авиационный бензин – 40–180°C, автомобильный бензин – 40–205°C, керосин – 200–300°C, лигроин – 270–350°C, мазут – 350–500°C, гудрон – выше 500°C.

Для анализа фракционного состава нефтепродуктов широко используется ГОСТ 2177-99 [6]. Суть метода анализа состоит в определении объёмов отогнанных фракций при постепенном повышении температуры от значения начала кипения образца ($T_{нк}$) до 350–360°C.

Для построения фракционного ряда были проанализированы стандарты на наиболее распространенные нефтяные фракции [7–12].

Температура
кипения фракции



Наименование
фракции

Данные исследования по признаку начала и окончания кипения фракции представлены на рисунке.

Принималось положение, что все части нефтей, кипящие при нагревании свыше 350°C, относятся также к мазутной фракции. При этом учитывалось, что при разгонке используется нефть, отсепарированная от попутного газа, поэтому в выбросах отсутствуют газообразные сернистые соединения (сероводород, меркап-

Распределение основных фракций нефти по температурам начала и конца кипения

таны). Таким образом, по температурному признаку можно выстроить следующий непрерывный ряд загрязняющих веществ, имеющих утверждённые ПДК и ОБУВ (по возрастанию температурного интервала кипения):

- ♦ бензин нефтяной, код 2704 (интервал

Таблица 1

Результаты анализа двух разных нефтей

	Ед. изм.	Бензин нефтяной	Сольвент нефти	Уайт-спирит	Керосин	Дизельное топливо	Мазут	Углеводороды предельные С12–С19 (сумма граф 7 и 8)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пример 1	% объёма	12,25	4,75	10	9	30	34	64
	% по массе	10,62	4,72	9,13	8,32	29,48	37,73	67,2
Пример 2	% объёма	8,5	3,5	7	10	31,5	39,5	71
	% по массе	7,28	3,44	6,31	9,13	30,56	43,28	73,84

Расчёт содержания компонентов нефтей, г/с

Вещество	Пример 1	Пример 2
Бензин нефтяной	0,005	0,00339
Керосин	0,00444	0,00481
Сольвент нафта	0,00255	0,00183
Уайт-спирит	0,00453	0,00309
Углеводороды предельные C12-C19	0,03848	0,04188
Итого	0,055	0,055

от Тнк до 130°С);

- ♦ сольвент нафта, код 2750 (интервал 130-150°С);
- ♦ уайт-спирит, код 2752 (интервал 150-200°С);
- ♦ керосин, код 2732 (интервал 200-250°С);
- ♦ углеводороды предельные C12-C19, код 2754 (интервал 250-350°С для дизтоплива);
- ♦ углеводороды предельные C12-C19, код 2754 (интервал свыше 350°С для мазута).

По ГОСТ 2177-99 фракционный состав нефти и нефтепродукта по температуре кипения определяется в процентах от объёма взятого образца. Поскольку при расчётах выбросов загрязняющих веществ оперируют процентами массы, была применена следующая формула перехода процентов объёма в проценты массы через отношение массы определённой фракции к общей суммарной массе всех фракций:

$$C_i = \frac{V_i * \rho_i * 100}{\sum V_i * \rho_i},$$

где C_i – содержание i-го вещества в нефти, нефтепродукте, % по массе;

V_i – объёмный процент i-го вещества, измеряемый при перегонке по ГОСТ 2177-99;

ρ_i – плотность i-го вещества, т/м³;

100 – переводной коэффициент из размерности в долях единицы к процентам.

Для проверки применимости предлагаемого метода были взяты паспорта качества нефти и нефтепродуктов, находящиеся в свободном доступе на сайте www.nge.ru. Для пересчёта применялись следующие плотности компонентов, т/м³: бензин нефтяной – 0,75, сольвент нафта – 0,86, уайт-спирит – 0,79, керосин – 0,8, дизельное топливо – 0,85, мазут – 0,96. Полученные результаты анализа фракционного состава двух разных нефтей представлены в табл. 1.

Выбор данных нефтей в качестве примера обусловлен лишь более подробным по сравнению с другими нефтями, представленными на сайте, анализом компонентного состава по ГОСТ 2177-99.

В примере 1 рассматривается нефть сырая производства «Сургутнефтегаз» (протокол анализа лаборатории ФАУ «25ГосНИИ химмотологии Минобороны России» № 237ХИ/07-09, проба № 1); в примере 2 – нефть для нефтеперерабатывающих предприятий производства ООО «Иркутская нефтяная компания» (паспорт качества от 11.10.2006 № 851, выданный ФГУ НПП «Иркутскгеофизика», лаборатория органической геохимии ВостСибНИИГТМС).

Далее полученные значения процентного содержания загрязняющих веществ применялись к утверждённым методикам расчёта выбросов загрязняющих веществ для проверки возможности прикладного использования данных. Был произведён расчёт максимального разового

выброса (г/с) по Методике РД-39-142-00 [5]. Расчёт по валовому выбросу не производился, поскольку отличается от расчёта максимального разового выброса лишь умножением последнего на время работы оборудования. Выбор методики был обусловлен простотой её расчётных формул и малым количеством вводных данных и в связи с этим доступностью проверки полученных результатов. Использовались следующие условия: поток легких углеводородов, 10 000 фланцевых соединений, 5% соединений, потерявших герметичность (приложение 1 методики [5]).

В первом случае разбивка общей массы выброса производилась по данным приложения 14 дополнения к методике [4], строка «сырая нефть», г/с:

- смесь углеводородов предельных C_1-C_5 – 0,03985;
- смесь углеводородов предельных C_6-C_{10} – 0,01474;
- бензол – 0,00019;
- ксилолы – 0,00006;
- толуол – 0,00012;
- сероводород – 0,00003.

Итого – 0,055 г/с.

После этого были произведены расчёты по процентному содержанию компонентов из табл. 1 для примеров 1 и 2 (табл. 2).

Как видим из рассчитанных данных, суммарная масса выброса совпадает, внутренняя же разбивка по компонентному составу изменяется в соответствии с качественным составом нефти.

Таким образом, предлагаемый способ деления выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух обладает следующими преимуществами:

- ♦ простотой получения исходных данных по объёмному содержанию нефтяных фракций (по ГОСТ 2177-99);
- ♦ простотой пересчёта содержания фракций в массовый процент;
- ♦ наличием непрерывного ряда загрязняющих веществ с действующими ПДК и ОБУВ;
- ♦ учётом индивидуального компонентного состава различных нефтей при нормировании выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух.

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. ГН 2.1.6.2309-07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест.
2. Письмо руководителя Роспотребнадзора от 13.07.2009 № 01/9793-9-32 «О нормировании углеводородов в атмосферном воздухе».
3. Методические указания по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров. Новополоцк, 1997 (кроме приложения 4).
4. Дополнение к Методическим указаниям по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров (Новополоцк, 1997). СПб, 1999.
5. РД-39-142-00. Методика расчётов выбросов в окружающую среду от неорганизованных источников нефтегазового оборудования (АООТ НИП ИГАЗ, 2000).
6. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
7. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные.
8. ГОСТ 10214-78. Сольвент нефтяной.
9. ГОСТ 3134-78. Уайт-спирит.
10. ГОСТ 10227-86. Топлива для реактивных двигателей.
11. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное.
12. ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное.