

УДК 502.3+658.567

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ ЁМКОСТЕЙ ХРАНЕНИЯ ОДОРАНТА ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2012 Д.А. Неретин¹, К.Ю. Шабанов¹, В.А. Субботин¹, П.Е. Красников²,
А.А. Пименов², Д.Е. Быков²

¹ ООО «Газпром трансгаз Самара»

² Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 05.10.2012

Накопление выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта – одна из проблем, остро стоящих в газораспределительной системе страны. Абсолютное большинство газораспределительных станций применяют в своей работе одорант СПМ – смесь низших природных меркаптанов. Разработан экологически безопасный метод утилизации выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта. Обезвреживание ёмкостей производится путём окисления остатка одоранта природного газа в процессе обработки озоном в водном растворе. В результате обезвреживания класс опасности отхода – ёмкости хранения одоранта, понижается со второго до четвёртого.

Ключевые слова: ёмкость хранения одоранта, одорант, смесь природных меркаптанов, диалкилдисульфиды, донный шлам, коррозия, озонирование

Период эксплуатации рабочих ёмкостей хранения одоранта составляет более 20 лет. В настоящее время только на предприятии ООО «Газпром трансгаз Самара» имеется более 100 ёмкостей хранения одоранта, объёмом от 1 м³ до 5 м³, выведенных из эксплуатации или с истекающим сроком эксплуатации. В большинстве случаев ёмкости для хранения одоранта изготовлены из не стойких к коррозии материалов, а утилизация отходов остатков одоранта и вышедших из строя узлов и сосудов, связанных с процессом одоризации, требует систематизации и совершенствования [1]. Существующие методы утилизации выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения и рабочих ёмкостей одоранта предполагают заполнение ёмкости разбавленным раствором сильного окислителя, например, перманганата калия, хлорной извести, гипохлорита натрия или перекиси водорода. Окисление остатка одоранта должно происходить полностью, что определяют по исчезновению характерного сигнального (меркаптанового) запаха одоранта. Однако при реализации указанной в [2] методики, а именно при попытке утилизации ёмкости путём заполнения её 10% по массе раствором гипохлорита натрия и длительном выдерживании, не

наблюдалось исчезновение характерного запаха раствора. Повторное, согласно [2], заполнение ёмкости раствором данного окислителя, также не привело к полной дезодорации. Таким образом, было показано, что реагенты, предлагаемые в [2], не эффективны в отношении застарелых отходов и остатков одоранта, длительно находящихся в ёмкостях по причине того, что остаток одоранта в отработанных ёмкостях хранения существенно более устойчив к действию всех доступных окислителей, чем чистый одорант СПМ. Одной из основных проблем данной работы является исследование возможности утилизации донного шлама отработанных ёмкостей хранения одоранта, относящегося, как показано расчётным методом, к отходам 3 класса опасности.

Известно, что низшие меркаптаны взаимодействуют с железом и его окислами, образуя склонные к самовозгоранию меркаптиды железа. Также сероводород, находящийся в транспортируемом газе, действуя на железо и его окислы, образуют коррозионные отложения, обладающие пиррофорными свойствами, т.е. способные самовозгораться даже при невысоких температурах. Эти отложения состоят в основном из продуктов коррозии – сульфидов железа с общей формулой Fe_xS_y [3]. Сульфид железа, как известно, имеет рыхлую структуру и хорошо смачивается водой, так как его поверхность обладает гидрофильными свойствами. Во влажной среде он способен под действием кислорода окисляться до сульфата железа, который смывается со стенок ёмкости конденсатом, растворяется в его водной части и накапливается на дне ёмкостей, способствуя увеличению электропроводности среды и усилению коррозии металла [4]. Так в продуктах коррозии обнаруживается до 20% сульфата железа. Окисление сульфидов железа, можно объяснить согласно реакции:

Неретин Денис Анатольевич, начальник отдела охраны окружающей среды и ресурсосбережения. E-mail: d.neretin@samaratransgaz.gazprom.ru

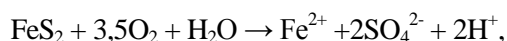
Шабанов Константин Юрьевич, начальник технического отдела. E-mail: samstg@samaratransgaz.gazprom.ru

Субботин Владимир Анатольевич, генеральный директор. E-mail: samstg@samaratransgaz.gazprom.ru

Красников Павел Евгеньевич, инженер кафедры химической технологии и промышленной экологии. E-mail: krasnikovre@gmail.com

Пименов Андрей Александрович, кандидат химических наук, директор Научно-аналитического центра промышленной экологии. E-mail: andpimenov@yandex.ru

Быков Дмитрий Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, ректор. E-mail: rector@samgtu.ru



при этом накапливающиеся в водном слое ионы водорода придают ему кислый характер с pH в пределах 2-4 единиц [3].

Цель работы: разработка комплексного экологически безопасного метода утилизации ёмкостей хранения одоранта, как недавно выведенных из эксплуатации, так и длительное время находящихся на консервации.

Экспериментальная часть.

Оборудование и приборы. Хроматографическое исследование застарелого остатка одоранта проведено на хромато-масс-спектрометре Finnigan Trace DSQ GC/MS при непосредственном введении образца и энергии ионизирующих электронов в 70 эВ. Разделение проводили на капиллярной колонке с неполярной полисилоксановой фазой ZB5-MS длиной 30 м, диаметром 0,32 мм и толщиной фазы 0,25 мм. Скорость подъема температуры колонки 10°C/мин от 40°C. Определение элементного состава проводилось методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФ), основанного на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции определяемого химического элемента, возбуждаемой с помощью рентгеновской трубки, от его содержания в пробе. Градуировка рентгенофлуоресцентного спектрометра проводится по стандартным образцам. Влияние состава пробы на результаты анализа учитывается с помощью нормирования интенсивности линии определяемого элемента на интенсивность линии когерентного рассеяния излучения родиевой трубки. Применяемый спектрометр SHIMADZU EDX-900, зарегистрирован в Государственном Реестре средств измерений под №25909-03. Все измерения проводят при напряжении на трубку 40 кВ, токе 100 мА с

использованием автоматического учёта фона и при экспозиции 720 с. Следует отметить, что метод РСФ имеет свои ограничения, так, невозможно определить содержание легких атомов кислорода, азота и углерода. Однако, результаты, получаемые этим методом, дают усредненный элементный состав по всему объему образца.

Подготовка проб к анализу. Образец, отобранный из ёмкости хранения, представляет собой трёхфазную систему собственно остатка одоранта, воды и продуктов коррозии. Подготовку пробы к анализу проводили путём фильтрования продуктов коррозии на фильтре Шотта и отстаивания фильтра. После расслоения верхний слой остатка одоранта декантировали и сушили сульфатом натрия. Подготовку образца донного шлама осуществляли следующим образом. Осадок шлама на фильтре тщательно промывали ацетоном и петролевым эфиром и высушивали на воздухе.

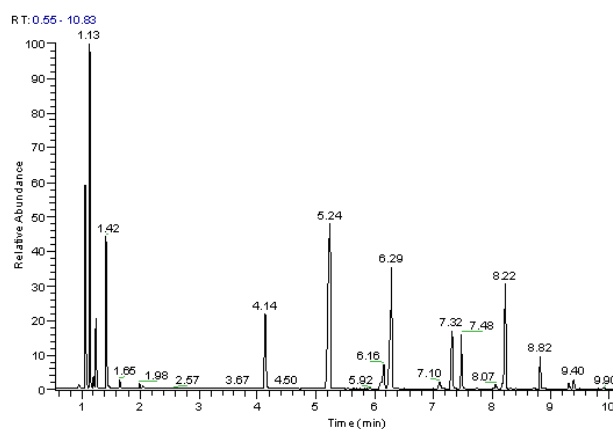


Рис. 1. Хроматограмма анализа остатков одоранта

Таблица 1. Времена удерживания и содержание компонентов в образце застарелого остатка одоранта

№	Название компонента	Время удерживания, мин	Содержание, %	Молекулярный ион, m/z	Брутто-формула
1	этантиол	1,07	8,48	62	C ₂ H ₆ S
2	2-пропантиол	1,13	15,63	76	C ₃ H ₈ S
3	трет-бутилмеркаптан	1,20	0,56	90	C ₄ H ₁₀ S
4	1-пропантиол	1,24	2,92	76	C ₃ H ₈ S
5	2-бутантиол	1,42	6,88	90	C ₄ H ₁₀ S
6	пентантиолы	1,65	0,54	104	C ₅ H ₁₂ S
7		1,98	0,23	104	C ₅ H ₁₂ S
8	диэтилдисульфид	4,14	5,88	122	C ₄ H ₁₀ S ₂
9	этилизопропилдисульфид	5,24	21,25	136	C ₅ H ₁₂ S ₂
10	этилпропилдисульфид	6,16	3,19	136	C ₅ H ₁₂ S ₂
11	диизопропилдисульфид	6,29	14,45	150	C ₆ H ₁₄ S ₂
12	-	7,10	0,80	164	C ₇ H ₁₆ S ₂
13	-	7,32	4,57	150	C ₆ H ₁₄ S ₂
14	-	7,48	4,03	150	C ₆ H ₁₄ S ₂
15	-	8,07	0,55	164	C ₇ H ₁₆ S ₂
16	-	8,22	7,11	164	C ₇ H ₁₆ S ₂
17	-	8,82	1,79	164	C ₇ H ₁₆ S ₂
18	-	9,31	0,54	178	C ₈ H ₁₈ S ₂
19	-	9,40	0,60	178	C ₈ H ₁₈ S ₂

Таблица 2. Результаты моделирования процесса окисления застарелого остатка одоранта

Окислитель, его концентрация	Результат эксперимента (запах присутствует – «прис.», отсутствует – «отс.») спустя время экспозиции, час				
	4	8	16	24	48
известь хлорная по ГОСТ 1692 10%-ный раствор	прис.	прис.	прис.	прис.	прис.
гипохлорит натрия по ГОСТ 11086 10%-ный раствор	прис.	прис.	прис.	прис.	прис.
проксид водорода (40% технический) по ГОСТ 177 - 3%-ный р-р	прис.	прис.	прис.	прис.	прис.
перманганат калия по ГОСТ 20490 5%-ный раствор	прис.	прис.	прис.	прис.	прис.
гипохлорит кальция по ГОСТ 25263 - 10%-ный раствор	прис.	прис.	прис.	прис.	прис.

Анализ образцов остатка одоранта. Объем пробы, вводимой в хроматограф, 0,1 мкл в чистом виде или в виде раствора в *n*-гексане. Результат хроматографического анализа представлен на рис. 1, а содержание компонентов приведено в табл. 1.

Анализ образцов донного шлама. Подготовку пробы шлама проводили путем высушивания при 115°C и истирания в агатовой ступке до фракции 200 меш (71 мкм). Из подготовленной пробы отбирали две аналитические пробы, каждую из которых насыпали в кювету, таким образом, чтобы толщина слоя была не менее 3 мм. Результаты анализа образцов донного шлама приведены в таблице 2, а соответствующие спектрограммы на рис. 2а и 3а.

Поисковые исследования и моделирование. Нами были смоделированы условия утилизации ёмкостей с применением реагентов, предлагаемых в СТО [2], результаты приведены в табл. 2. Во всех случаях фиксировался сильный запах одоранта даже по истечении двух и более суток. Следует отметить, что представленные окислительные системы вполне эффективны в отношении чистого одоранта СПМ, не содержащего дисульфидов.

В процессе поиска оптимальной окислительной системы нами варьировались концентрации указанных в СТО [2] реагентов, а так же была исследована окислительная активность в отношении остатка одоранта: органических надкислот, азотной кислоты и озона. По совокупности критериев экологической безопасности образующихся в процессе озонирования отходов и технологичности проведения процесса утилизации нами, в качестве оптимального окислителя, был выбран озон. В целях исследования возможности обезвреживания донного шлама была проведена серия экспериментов по изучению взаимодействия указанного шлама с озоном в водной и водно-щелочной среде. Ожидаемым результатом явилось резкое падение содержания серы в образцах. Озонирование донного шлама проводили в опытной лабораторной установке совместно с застарелым остатком одоранта. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 3. На рис. 2 а,б и 3 а,б представлены спектры рентгеновской флуоресценции образцов продуктов коррозии до и после обработки озоном в рамках апробации разрабатываемого метода обезвреживания выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта природного газа.

Таблица 3. Условия и результаты экспериментов по озонированию образцов донного шлама

Образец	Содержание серы, % масс.(по результатам РСФ анализа)		Водородный показатель среды, pH	Условия проведения процесса
	до обработки озоном	после обработки озоном		
отложения на внутренней поверхности ёмкости хранения одоранта	4,063	2,161	4,3	водная среда
	4,063	0,643	9,4	раствор K₂CO₃ 2% по массе (рис. 1)
донный шлам ёмкости хранения одоранта	8,414	3,863	4,5	водная среда (рис. 2)

Моделирование процесса озонирования застарелого остатка одоранта и донного шлама показало, что:

- озон быстро окисляет все компоненты остатка одоранта и донного шлама и необратимо дезодорирует технологический раствор;

- наиболее эффективно озонирование проходит в слабощелочном растворе (pH > 8);

- образующийся после процесса озонирования технологический раствор практически не содержит растворённого железа, относится к веществам

Процесс утилизации протекает следующим образом. Утилизируемую ёмкость заполняют технологическим раствором непосредственно через эжектор и подают озон только после полного заполнения. Озоно-воздушная смесь засасывается эжектором и нагнетается в ёмкость, где она циркулирует и эффективно смешивается с дезактивируемым раствором. Также происходит взаимодействие озона с донным сульфидсодержащим шламом и активное перемешивание реакционной массы. Затем смесь поступает самотёком в циклонный сепаратор, где разделяется на газовую фазу, поступающую в фильтр -озоноразрушитель, и жидкостную, которая, в свою очередь, засасывается насосом и снова нагнетается в ёмкость. Главной особенностью этой схемы является то, что основной реакционной камерой здесь является сама ёмкость хранения одоранта. Такое техническое решение позволяет значительно сократить количество необходимого оборудования и исключить из процесса

промежуточные напорные ёмкости, а так же ограничиться только одним насосом.

Для постановки модельных экспериментов была сконструирована опытная лабораторная установка утилизации отработанных ёмкостей хранения одоранта, рис. 5. Опытная установка моделирует геометрические размеры и конструктивные особенности реальных ёмкостей подлежащих утилизации.

В настоящее время значительное количество ёмкостей хранения одоранта, выведенных из эксплуатации много лет назад, создают реальную угрозу локальных экологических катастроф. Разрабатываемый в рамках данной работы экологически безопасный метод утилизации ёмкостей хранения и рабочих ёмкостей одоранта, путем озонирования остатка одоранта и донного шлама непосредственно в самой утилизируемой ёмкости, призван решить проблему накопления данного вида отходов и предотвратить загрязнение отходами одоранта почвы, водного и воздушного бассейнов.



Рис. 5. Опытная лабораторная установка утилизации отработанных ёмкостей хранения одоранта

Выводы:

1. Методы утилизации ёмкостей хранения и рабочих ёмкостей одоранта, предложенные в СТО [2], эффективны только для обезвреживания свежих остатков одоранта природного газа, не содержащих диалкилдисульфидов. Однако, практика вывода ёмкостей из эксплуатации показывает, что между демонтажем ёмкости и началом мероприятий по её утилизации проходит значительный период времени, за который в массе остатка одоранта за счёт протекания процессов окисления меркаптанов продуктами коррозии ёмкости и поступающим через неплотности соединений кислородом воздуха накапливается до 65% дисульфидной составляющей.

2. В результате экспериментов показано, что остаток одоранта в отработанных ёмкостях его хранения существенно более устойчив к действию всех доступных окислителей, чем одорант СПМ. Причиной высокой химической устойчивости является преобладание в его составе продуктов окислительной конденсации меркаптанов – диалкилдисульфидов.

3. В результате экспериментов показано, что снижение содержания серы в образцах продуктов коррозии при озонировании в нейтральной среде в течение 4 часов составляет не менее 2 раз, а в случае применения водно-щелочного раствора превышает 6 раз. Поэтому после обработки озоном

донный шлам полностью утрачивает пирофорные свойства.

4. Разработан альтернативный существующим метод утилизации ёмкостей хранения и рабочих ёмкостей одоранта. Метод заключается в озонировании остатка одоранта и донного шлама непосредственно в самой утилизируемой ёмкости. Это позволяет значительно сократить количество необходимого оборудования и создать мобильный комплекс утилизации.

5. В результате озонирования образуются отходы четвёртого класса опасности, при этом

технологический раствор можно использовать неоднократно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. URL: http://www.gazprommash.ru/factory/vestnik/vestnik1/vestnik_st6/.
2. Утилизация ёмкостей хранения и рабочих ёмкостей одоранта на ГРС, очистка контейнеров на пункте заправки // СТО Газпром 2-3.5-187-2008. Офиц. изд. – М.: ИРЦ Газпром, 2008, III, 17 с.
3. Гоник, А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1966. 167 с.
4. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Сииг. – М.: Мир, 1970. 407 с.

ECOLOGICALLY SAFE METHOD OF UTILIZATION THE STORAGE RESERVOIRS FOR NATURAL GAS ODORANT

© 2012 D.A. Neretin¹, K.Yu. Shabanov¹, V.A. Subbotin¹, P.E. Krasnikov²,
A.A. Pimenov², D.E. Bykov²

¹JSC “Gazprom transgaz Samara”

²Samara State Technical University

Accumulation of storage reservoirs for odorant taken out of service – one of the problems which are sharply standing in gas-distributing system of the country. Absolute majority of gas-distributing stations apply in the work MNM odorant – mixture of the lowest natural mercaptans. Ecologically safe method of utilization the storage reservoirs for odorant taken out of service is developed. Neutralization of reservoirs is made by oxidation the rest of natural gas odorant of natural gas in course of processing by ozone in water solution. As a result of neutralization the class of danger waste – reservoirs for storage of odorant, goes down from the second to the fourth.

Key words: *storage reservoirs for odorant, odorant, mixture of natural mercaptans, dialkyl disulfides, bottom sludge, corrosion, ozonation*

Denis Neretin, Chief of the Department of Environment Protection and Resource Saving. E-mail: d.neretin@samaratransgaz.gazprom.ru

Konstanton Shabanov, Chief of the Technical Department. E-mail: samstg@samaratransgaz.gazprom.ru

Vladimir Subbotin, General Director. E-mail: samstg@samaratransgaz.gazprom.ru

Pavel Krasilnikov, Engineer at the Department of Chemical Technology and Industrial Ecology. E-mail: krasnikovpe@gmail.com

Andrey Pimenov, Candidate of Chemistry, Director of the Scientific and Analytical Center of Industrial Ecology. E-mail: andpimenov@yandex.ru

Dmitriy Bykov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Rector. E-mail: rector@samgtu.ru