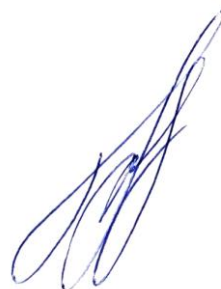


На правах рукописи



ДЕГТЯРЕВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

**ПЫЛЕГАЗОВЫЙ РЕЖИМ РАБОЧИХ ЗОН
ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

Специальность 05.26.01 – Охрана труда
(в нефтяной и газовой промышленности)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Ухта – 2012

Работа выполнена на кафедре промышленной безопасности и охраны окружающей среды Ухтинского государственного технического университета.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Цхадая Николай Денисович

Официальные
оппоненты: Глебова Елена Витальевна,
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой промышленной безопасности
и охраны окружающей среды
ФГБОУ ВПО «Российский государственный
университет Нефти и Газа имени И. М. Губкина»

Новосельцева Татьяна Андреевна,
кандидат технических наук, доцент,
профессор кафедры теплотехники,
теплогазоснабжения и вентиляции
ФГБОУ ВПО «Ухтинский государственный
технический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»

Защита состоится «26» марта 2012 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.291.03 при ФГБОУ ВПО «Ухтинский государственный технический университет» по адресу: 169300, г. Ухта, Республика Коми, ул. Первомайская, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ухтинского государственного технического университета.

Автореферат разослан «21» февраля 2012 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ю.Г. Смирнов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Производство технического углерода связано с необходимостью предотвращения многочисленных опасностей. Эти опасности определяются использованием в качестве исходного сырья природного газа, продукта крайне взрыво- и пожароопасного. По этой причине особенно опасными являются устройства и установки для очистки природного газа, насосные для перекачки сырья, где возможно воспламенение газа либо взрыв газовой смеси в случае утечки сырья через повреждения и неплотности аппаратуры. Крайне опасными являются и установки получения сажи, обработки, охлаждения сажегазовой смеси, которая также является взрывоопасной. Опасность представляет и продукт производства – технический углерод, длительное вдыхание которого может привести к поражению дыхательных путей и развитию антракоза. Существенную опасность для персонала предприятия представляют и газообразные продукты, сопровождающие процесс сажеобразования, прежде всего оксид углерода, который может вызвать тяжелые отравления. Поэтому исследования, направленные на изучение этих опасных факторов и имеющие целью создать комфортную атмосферу на рабочих местах производства технического углерода, являются актуальными.

Цель работы

Исследование пылегазового режима рабочих зон производства технического углерода и разработка мероприятий по повышению его комфортности.

Задачи исследований

1. Исследование уровня загазованности рабочих зон производства технического углерода.
2. Исследование уровня запыленности рабочих зон производства технического углерода.
3. Исследование содержания примесей в составе сажевых частиц.
4. Выявление локализации вредных примесей на территориях участков получения технического углерода и разработка мероприятий по улучшению качества атмосферы рабочих зон.

Научная новизна

1. Впервые установлено, что процесс получения газовой сажи сопровождается образованием углеводородов с большим числом углеродных атомов, и предложена схема этих процессов.
2. Установлено, что сажевые частицы содержат в своей поверхности и объеме глубокосорбированные углеводороды, и термогазохроматографическим методом определен их качественный и количественный состав.

3. Количественно определены летучие кислоты, обуславливающие кислотность поверхности сажевых частиц.

4. Исследован количественный состав смолистых полимерных веществ в составе сажевых частиц и предложен механизм их образования одновременно с летучими кислотами.

Защищаемые положения

1. Газообразным загрязнителем воздуха рабочих зон является комплекс веществ, основное из которых – оксид углерода преобладает на участках улавливания сажи.
2. Основным твердым загрязнителем воздуха рабочих зон является углеродная пыль, концентрация которой максимальна на участках охлаждения и упаковки сажи.
3. В объеме и на поверхности сажевых частиц содержатся летучие вещества, смолообразные продукты, летучие органические кислоты и глубокосорбированные легкие углеводороды, образовавшиеся в ходе процессов гидрирования и окисления, протекающих при транспортировке первичной углеродогазовой смеси.
4. В распределении загрязнений по территории предприятия наблюдаются закономерности только локального характера.

Практическая значимость

1. Полученные данные определения загазованности и запыленности рабочих зон и класса опасности рабочих мест являются основой для установления льгот и компенсационных выплат работникам, занятым в производстве технического углерода, войдя составной частью в результаты аттестации рабочих мест на предприятии.

2. Сведения по содержанию в атмосфере газообразных и твердых вредных веществ необходимы для проектирования вентиляционных установок, работающих на участках производства технического углерода, и для оптимизации работы печных агрегатов и газогенераторов.

3. Данные анализов атмосферы на рабочих местах и состава отходящих газов электрофильтров, топки и пиролиза предоставляются контролирующим организациям для оценки экологической обстановки на предприятии и на окружающей территории.

4. Работы использовались в учебном процессе, входя составной частью в курсы дисциплин «Производственная санитария и гигиена труда», «Промышленная экология», а также при разработке раздела «Безопасность и экологичность проекта» дипломных работ студентов УГТУ специальности 280102 «Безопасность технологических процессов и производств».

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на международной научно-технической конференции «Севергеоэкотех-2011» (г. Ухта, УГТУ), на научно-технических конференциях преподавателей и сотрудников УГТУ (2010, 2011 гг.)

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, библиографического списка из 110 наименований и 5 приложений, содержит 135 страниц текста, включая 24 рисунка и 35 таблиц.

Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 9 статьях, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель исследований, изложены научная новизна и защищаемые положения.

В первой главе изложены основные сведения о методах получения технического углерода из газового и жидкого сырья, приведены характеристики различных видов газовых саж, производящихся в России, проанализировано влияние структуры различных саж на возможности их практического использования.

Следует отметить, что производство технического углерода длительное время было одной из наиболее успешно развивающихся отраслей промышленности, что, в свою очередь, стимулировало развитие научных исследований процессов его получения. В двух крупнейших научно-исследовательских коллективах – НИИ шинной промышленности и ВНИИ технического углерода было проведено подробное изучение физико-химических процессов образования сажи при использовании печного, термического, канального, лампового, форсуночного методов, исследованы состав, структура и свойства сажевых частиц, влияние катализаторов на скорость и качество получаемого технического углерода. Выдающиеся специалисты в области производства технического углерода Н. А. Пирожков, Т. Г. Гюльмисарян, В. П. Зуев, В. В. Михайлов, Л. П. Гилязетдинов, Н. И. Лежнев, В. Ф. Суровикин, В. Ю. Орлов, П. А. Теснер, И. Д. Балан опубликовали большое количество оригинальных и обзорных работ по всем аспектам технологии получения технического углерода, а также ряд монографий по этой теме. В главе приведены основные сведения по технологическому регламенту производства печного и технического углерода на Сосногорском газоперерабатывающем заводе, где и были проведены основные

исследования и изложены основные опасности сажевого производства. По итогам литературного обзора сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй, краткой методической главе изложены применяемые в работе методики исследования газового режима рабочих зон, а также различных примесей в составе пылевых частиц – сорбированных газов, смолистых веществ, кислых веществ, летучих кислот и т.п.

В третьей главе приводятся результаты исследования газового режима рабочих зон производства технического углерода.

Известно, что основным загрязняющим атмосферу газом при производстве сажи является оксид углерода, поэтому его содержание в воздухе жестко нормируется.

В таблице 1 приведены усредненные величины содержания СО на участках, определяемых как основные при аттестации рабочих мест.

Таблица 1. Состояние газового режима на рабочих местах участка производства печного технического углерода

Оксид углерода, мг/м ³ (ПДК 20 мг/м ³)			
Место измерения	Уровень фактора	Место измерения	Уровень фактора
Печное отделение № 1 Реакторы №№ 1-7	18,0	Питатели-шлюзовики грануляционных барабанов	12,1
Печное отделение № 2 Реакторы №№ 8-14	15,0	Турбокомпрессоры аспирации	12,1
Подфильтровые шнеки электрофильтров отделения улавливания уч. № 1 и уч. № 2	19,6	Фильтры аспирации	12,1
Скрубберы №№ 1-7	16,2	Ловушки участка № 1	16,2
Скрубберы №№ 8-14	19,6	Ловушки участка № 2	19,6
Сборные шнеки и наклонный шnek отделения доулавливания № 2	19,6	Диспетчерская отделения грануляции	12,1
Приборы КИПиА электрофильтров СГ-14 уч. 1	56,0	Внутреннее пространство электрофильтров СГ-14 уч. 1	30,8
Приборы КИПиА электрофильтров СГ-15 уч. 1	30,0	Дымовые трубы отделения доулавливания уч. 32	30,0
Грануляционные барабаны АСА-1 и БАС-20	12,1	Винтовые транспортеры	12,1
Ленточные транспортеры	19,6	Электрофильтр № 3	75,7
Склады готовой продукции № 1 и № 2	1,0	Электрофильтр № 4	44,3
Электрофильтр № 9	52,3	Электрофильтр № 6	28,6
Электрофильтр № 11	93,7	Электрофильтр № 8	62,3
Электрофильтр № 12	78,7	Электрофильтр № 10	53,7

- **Содержание углеводородов в воздухе рабочих зон**

Углеводородное загрязнение атмосферы при сажевом производстве считается пренебрежимо малым, в связи с чем его контроль не предусмотрен. Поскольку же он был включен в программу исследований, было решено оценить уровень углеводородного загрязнения, исходя из анализа отходящих газов, сопоставления его состава с качеством воздуха в точках отбора проб, и последующих несложных расчетов. Дело в том, что отходящие газы электрофильтров, т.е. вся газовая смесь после отделения технического углерода частично просачивается в воздух рабочих зон, изменяя его состав в худшую сторону. Это очевидно, поскольку в противном случае в воздухе отсутствовал бы строго нормируемый оксид углерода.

Пробы отходящих газов отбирались из электрофильтров, параллельно с пробами воздуха рабочей зоны вблизи точек отбора.

В таблице 2 приведены отдельные данные по составу отходящих газов в сопоставлении с анализами содержания оксида углерода в воздухе рабочей зоны в точках отбора.

Таблица 2. Состав отходящих газов электрофильтров (расчет на сухой газ)

Дата	№ п/а	% объемные									Воздух рабочей зоны
		CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CH ₄	CO	CO, мг/м ³ (в точках отбора)
06.12.10	1	4,01	0,15	0,21	17,42	0,86	0,79	66,32	1,32	8,94	81,3
	3	3,94	0,12	0,15	16,78	0,96	0,80	67,09	1,13	9,02	50,7
	4	4,03	0,09	0,18	17,34	1,02	0,79	66,44	1,39	8,72	56,3
	5	4,25	0,15	0,21	16,96	0,90	0,79	66,36	1,51	8,88	49,7
	6	3,80	0,07	0,25	17,71	1,20	0,78	65,79	1,61	8,79	54,7
	8	4,17	0,06	0,10	15,57	1,90	0,81	68,29	0,80	8,31	61,0
	10	3,76	0,07	0,13	15,22	1,99	0,83	69,69	0,99	7,33	49,0
	11	3,95	0,12	0,23	17,54	1,17	0,78	66,19	1,69	8,33	74,3
	12	3,85	0,09	0,17	16,38	1,95	0,80	67,80	1,34	7,62	38,0
	13	3,75	0,10	0,20	16,65	1,95	0,80	67,12	1,41	8,03	71,7

Расчет показывает, что концентрация оксида углерода в 1000-2000 раз меньше в воздухе рабочей зоны, нежели в отходящих газах, т.е. при просачивании в атмосферу оксид углерода разбавляется в такой же пропорции. Отсюда легко рассчитать концентрации других газов из числа отходящих в воздухе рабочих зон. В частности, «прибавка» концентрации CO₂ составляет приблизительно 0,003% объемных, что вдесятеро меньше его содержания в чистом атмосферном воздухе. Таким образом, действительно газы, в частности предельные и непредельные углеводороды (CH₄, C₂H₄, C₂H₂), содержание которых в отходящих газах составляет доли процента, не оказывают заметного влияния на качество воздуха рабочих зон.

- **Микропримеси в воздухе рабочих зон**

Вредными микропримесями, фиксируемыми в отдельных рабочих зонах, являются серная кислота, используемая в аккумуляторах, хлор, соединения которого используются при обработке санузлов, а также целый комплекс веществ, выделяющихся в воздух при сварке. К ним относятся оксиды азота и аэрозоли металлов. В таблице 3 приведены усредненные значения их содержания в воздухе некоторых рабочих зон.

Таблица 3. Содержание вредных примесей (мг/м³) в воздухе рабочих зон производства печного техуглерода

Фактор	Рабочее место	Уровень фактора, мг/м ³	ПДК, мг/м ³
Серная кислота	Помещение зарядки электропогрузчиков	0,25	1,0
Диоксид азота	Сварочные посты	1,6	2,0
Оксид азота	Сварочные посты	1,8	5,0
Железо	Сварочные посты Объекты цеха	4,0 32 ± 6,4	6,0
Марганец	Сварочные посты Объекты цеха	0,15 1 ± 0,2	0,2
Титан	Сварочные посты Объекты цеха	5,0 4,2	10,0
Хлор	Санузлы	0,4	1,0

- Газовый режим рабочих зон производства термического технического углерода

В таблице 4 приведены средние значения концентраций оксида углерода на наиболее посещаемых участках производства термического техуглерода.

Таблица 4. Содержание оксида углерода в воздухе рабочих зон (ПДК 20 мг/м³)

Место измерения	Уровень фактора, мг/м ³	Место измерения	Уровень фактора, мг/м ³
Пирометрическая	19,0	Отметка 0,000 м ФРПГи-161	28,0
Помещение приводов шнеков у/о 1 блок	6,0	Циклонное отделение 1 блок	12,0
Помещение приводов шнеков у/о 2 блок	22,0	Циклонное отделение 2 блок	19,0

- **Содержание углеводородов в воздухе рабочих зон**

Для оценки концентрации посторонних углеводородных газов в атмосфере пробы отходящих газов топки и пиролиза отбирались из всех газогенераторов. Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5. Состав отходящего газа пиролиза

№ г/г	% объемные							
	CO ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO
1	0,05	89,08	0,16	4,76	2,30	0,36	0,88	2,42
2	0,03	91,86	0,07	3,07	1,97	0,44	1,07	1,48
3	0,04	86,72	0,16	9,03	2,13	0,43	0,80	0,70
4	0,04	81,71	0,00	5,38	10,56	0,42	0,89	1,01
5	0,11	86,40	0,11	7,10	2,74	0,41	0,86	2,27
6	0,03	88,65	0,27	6,07	2,08	0,50	1,24	1,16
7	0,03	90,70	0,06	4,62	1,74	0,49	1,11	1,26
8	0,03	91,03	0,15	3,62	2,09	0,44	1,13	1,52

Сопоставление концентрации CO и углеводородов (CH₄, C₂H₄, C₂H₂) в отходящих газах и в атмосфере рабочих зон показывает, что степень разбавления углеводородов, просачивающихся в атмосферу, такова, что исключает какую-либо опасность для персонала.

В четвертой главе приведены данные исследования пылевого режима рабочих зон производства технического углерода.

Усредненные значения фактора на основных участках производства печного и термического технического углерода приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6. Содержание углеродной пыли в воздухе рабочих зон (печной техуглерод) (ПДК 4 мг/м³)

Место измерения	C, мг/м ³	Место измерения	C, мг/м ³
Склад готовой продукции участка № 1	0,66	Винтовые транспортеры	0,35
Склад готовой продукции участка № 2	0,66	Питатели-шлюзовики грануляционных барабанов	1,3
Подфильтровые шнеки электрофильтров отделения улавливания уч. № 1 и уч. № 2	15,4	Ленточные транспортеры	15,4
Скрубберы №№ 1-7	11,43	Пакетоформирующая машина	0,55
Скрубберы №№ 8-14	16,2	Наклонные шнеки отделения доулавливания уч. № 1 и уч. № 2	15,4
Ловушки уч. № 1 и уч. № 2	15,4	Коробки системы встряхивания СГ-14 и СГ-15 уч. № 1	68,0
Коробки системы встряхивания СГ-14 уч. № 2	68,0	Упаковочная	1,28
Грануляционные барабаны АСА-1 и БАС-20	10,9	Отделение охлаждения уч. № 1	0,92
Внутреннее пространство барабанов БАС-20	18,2	Стол аппаратчика отделения охлаждения уч. № 1	1,20
Турбокомпрессоры аспирации	15,4	Ловушки пневмотранспорта отделения охлаждения уч. № 1	1,62

Продолжение таблицы 6

Фильтры аспирации	0,79	Стол аппаратчика отделения охлаждения уч. № 2	1,07
Сборные шнеки отделения доулавливания уч. № 1 и уч. № 2	15,4	Ловушки пневмотранспорта отделения охлаждения уч. № 2	1,68
Отделение грануляции: 1 этаж	0,99	Отделение охлаждения уч. № 2	0,82
2 этаж	1,11		
3 этаж	0,99		
Помещение грануляционного барабана	3,10	Площадка погрузки вагонов-хопперов	2,50

Таблица 7. Содержание углеродной пыли в воздухе рабочих зон (ПДК 4 мг/м³)

Место измерения	С, мг/м ³	Место измерения	С, мг/м ³
Склад готовой продукции участка №1	2,7	Площадка воздуходувок пневмотранспорта №№ 1, 2	2,8
Склад готовой продукции участка №1	3,0	Установка затаривания мягких контейнеров	2,9
Помещение приводов шнеков у/о 1 блок	2,8	Установка пылеудаления	1,6
Помещение приводов шнеков у/о 2 блок	3,1	Установка пакетирования мешков	1,3
Циклонное отделение 1 блок	2,2	Отметка 0,000 ФРПГи-161	3,5
Циклонное отделение 2 блок	2,8	Установка затаривания клапанных мешков	2,8
Шнековый коридор участка № 1	2,8	Привод барабана №4	5,6
Площадка ремонта и обслуживания рассевов	3,4	ФРПГи-161 площадка обслуживания и ремонта	28,0
Площадка отметки 0,000 м под рассевами	2,8	Площадка под рассевами	1,9
Площадка загрузочного шнека барабана № 4	38,9	Упаковочная	3,7
Классификатор (отсев)	6,1	Обратный шнек	1,6
ФВРИ-180 и площадки обслуживания и ремонта	2,2	Шнековый коридор (площадка винтовых конвейеров)	2,5

• **Смолистые вещества в составе сажевых частиц**

Результаты исследования запыленности рабочих зон показывают, что она лишь в отдельных местах является запредельной, на большинстве же участков она далека от ПДК, хотя в некоторых случаях и приближается к ней. Но реальная ситуация не определяется лишь формальной величиной содержания углеродной пыли в атмосфере рабочих зон. Дело в том, что, обладая хорошо развитой поверхностью, сажевые частицы способны сорбировать значительные количества углеводородов, которые могут образовываться в процессе сажеобразования из природного газа. Разумеется, процессы образования углеводородов с большой молекулярной массой не могут быть

слишком значительными, однако вклад процессов конденсации, приводящий к образованию тяжелых углеводородов вплоть до смолистых продуктов, не является пренебрежимо малым. На это обстоятельство указывают анализы толуольных экстрактов технического углерода, которые зачастую фиксируют близкое к нулю светопропускание – прямое доказательство наличия смол на поверхности и в объеме сажевых частиц.

Для выяснения возможного количества сорбированных сажевыми частицами тяжелых углеводородов было проведено гравиметрическое определение смолистых веществ, содержащихся на поверхности и в объеме углеродной пыли. Для этого были отобраны образцы печной и термической сажи различного гранулометрического состава, но с примерно одинаковым коэффициентом светопропускания толуольного экстракта, то есть содержащие близкие количества темноокрашенных полимерных веществ. Для этих анализов отбирались образцы сажи с одного потока, но как прошедшие грануляцию, т.е. после выхода из грануляционных барабанов, так и негранулированные, т.е. непосредственно с электрофильтров в случае печной сажи и с углеродоосадителей в опытах с термической сажой (примеры в таблице 8).

Таблица 8. Содержание смолистых веществ в техническом углероде

Марка сажи	Светопропускание, %	Размер гранул, мм	Навеска, г	Масса смол, г	Выход смол, % масс.
Печная	28-30	1,4	2,1565	0,00109	0,0505
		1,0	2,3340	0,00136	0,0583
		0,250	2,0872	0,00128	0,0613
		<0,125	2,3773	0,00158	0,0664
		негранул.	2,3020	0,00194	0,0843
Печная	1-2	1,4	2,1544	0,00156	0,0724
		1,0	2,2822	0,00191	0,0837
		0,250	2,1760	0,00195	0,0896
		<0,125	2,1907	0,00206	0,0940
		негранул.	2,4010	0,00290	0,1209
Т-900	58-60	1,0	2,3706	0,00059	0,0249
		0,425	2,2810	0,00061	0,0267
		0,250	2,1773	0,00061	0,0280
		<0,125	2,2940	0,00069	0,0301
		негранул.	2,2323	0,00098	0,0439
Т-900	21-22	1,0	2,4231	0,00122	0,0503
		0,425	2,1812	0,00120	0,0550
		0,250	2,1376	0,00119	0,0557
		<0,125	2,3890	0,00147	0,0615
		негранул.	2,2406	0,00209	0,0933

Анализ полученных данных показывает, что содержание смол, перешедших в толуольный экстракт, возрастает по мере увеличения дисперсности сажи, хотя и не

слишком значительно. По-видимому, это связано с тем, что растворитель отмывает не всю сорбированную смолу, а только находящуюся вблизи поверхности сажевой частицы, и далеко не всю, находящуюся ближе к ее центру. С другой стороны, видна четкая зависимость между содержанием смол и коэффициентом светопропускания толуольного экстракта. Эту зависимость можно отразить графически, причем график (рис. 1) позволяет оценивать с большой точностью смолистость сажи только по величине светопропускания толуольного экстракта.

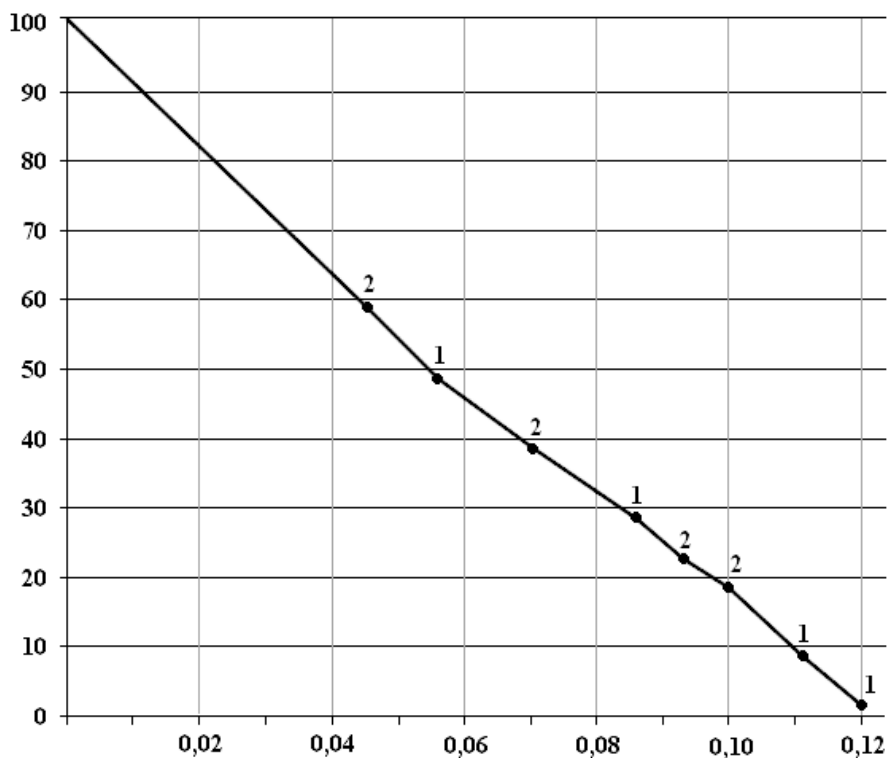


Рисунок 1 – Зависимость между содержанием смол и коэффициентом светопропускания толуольного экстракта.

1 – печная; 2 – Т 900.

График 1 построен для негранулированной сажи. Аналогичные графики для сажи различного гранулометрического состава не имели бы смысла, поскольку показывали бы не истинное содержание смол, а только степень их отмыва толуолом в условиях конкретного опыта.

- **Летучие вещества в составе сажевых частиц**

Под термином «летучие вещества» подразумевают те из них, которые сопровождают формирование сажевых частиц на всех стадиях с самого начала и поэтому содержатся в любой точке их объема. Это, как известно, оксид углерода,

углекислый газ и водород, причем их относительные концентрации всегда близки: 6-7 % CO, 3-4 % CO₂, 90-91 % H₂.

Общее предельное содержание летучих веществ, нормируемое соответствующими ТУ и ASTM, составляет до 1,2 % для печной сажи и 1 % для термической. На практике эти величины зачастую намного ниже. При определении удельной поверхности сажи эти летучие вещества удаляют непродолжительным прогревом при 300 °С, при этом удаляются только сорбированные внешним слоем сажевых частиц летучие вещества. Для полного их удаления требуется прокаливание. В таблице 9 приведены результаты двух опытов по определению летучих веществ.

Таблица 9. Результаты анализа летучих веществ (950 °С, 7 минут)

Марка сажи	Навеска, г	Масса после прокаливания, г	Потери в весе, г	Летучие вещества, % масс.
№ 772	2,2040	2,1954	0,0086	0,39
T-900	2,0693	2,0625	0,0068	0,33

- **Глубокосорбированные углеводороды в составе сажевых частиц**

Как и следовало ожидать, содержание тяжелых углеводородов в виде смолистых веществ очень мало. Это вполне естественно, так как любые реакции конденсации в условиях сажеобразования подавляются реакциями крекинга. Однако содержание легких углеводородов C₁-C₅ на сажевых частицах может оказаться весьма значительным. Имея высокую сорбционную способность, сажевые частицы могут концентрировать на поверхности значительные количества газов, а именно углеводородов, не подвергшихся разложению в процессе сажеобразования, либо образовавшихся в ходе дальнейших превращений углеводородной смеси (охлаждение, орошение, отделение, транспортировка и упаковка сажи). На несомненное протекание процессов образования углеводородов иного состава по сравнению с имеющимися в исходном сырье (сухой Вуктыльский газ) указывает состав отходящих газов (табл. 2, 5), в котором имеются значительные примеси ацетилена и этилена, а также заметное осмоление сажевых частиц.

Для исследования этого предположения было предпринято изучение качественного и количественного состава углеводородов, содержащихся на поверхности и в объеме сажевых частиц. Использовались образцы печной сажи (№ 772) с различными размерами гранул, а также негранулированные.

Пример хроматограммы приведен на рисунке 2, расчетные данные – на рисунке 3.

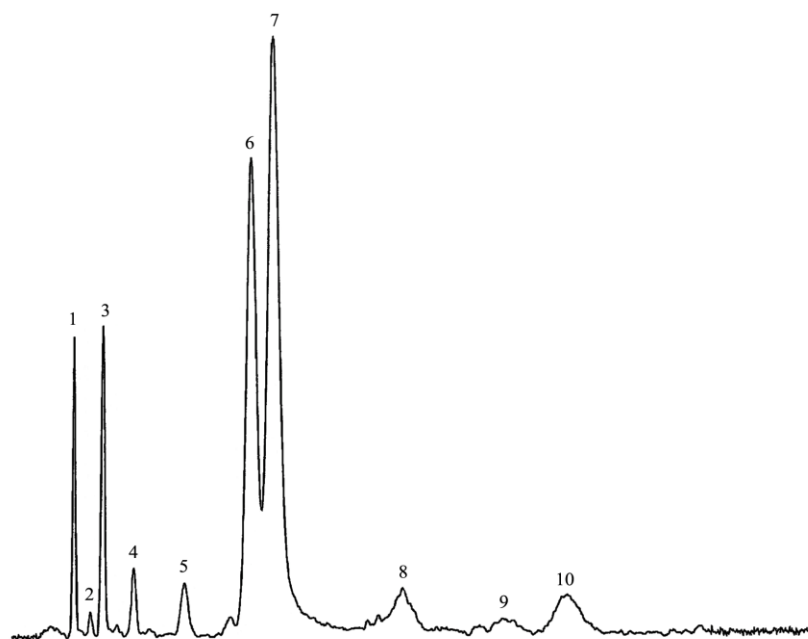


Рисунок 2 – Хроматограмма сорбированных газов.
 Температура дегазации 200 °С; сажа печная № 772 сетка 0,125.
 1 – CH₄; 2 – C₂H₆; 3 – C₂H₄; 4 – C₃H₈; 5 – C₃H₆; 6- iC₄H₁₀;
 7 – nC₄H₁₀; 8 – C₄H₈; 9 – iC₅H₁₂; 10 – nC₅H₁₂.

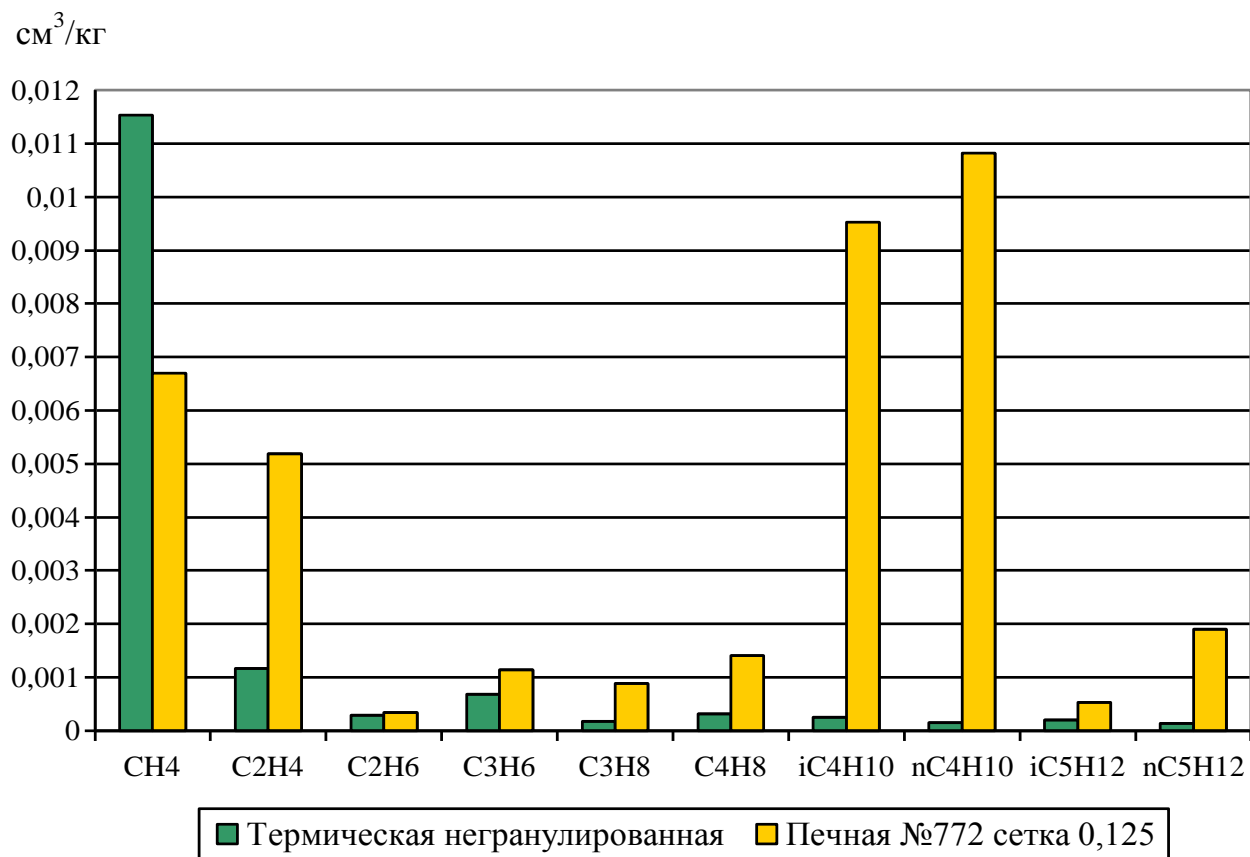


Рисунок 3 – Содержание глубокосорбированных газов
 состава C₁-C₅ в образцах сажи

- **Кислотные вещества в составе частиц углеродной пыли**

Известно, что предусмотренное внутренними и международными нормами значение рН водной вытяжки термической сажи (9-11) достигается использованием для орошения слабощелочной воды, в отсутствие же орошения (пример – канальная сажа) водная вытяжка слабокислая.

Результаты определения летучих кислот в образцах негранулированной сажи приведены в таблице 10.

Таблица 10. Содержание летучих кислот в образцах технического углерода

марка сажи	Т-900	№-990	№ 701	№ 772
навеска, г	7,6820	8,1215	7,4615	5,9920
количество летучих кислот, моль	$5,72 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$8,70 \cdot 10^{-5}$
концентрация летучих кислот, моль/кг сажи	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$7,39 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$
Количество НСООН, моль	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$5,27 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$8,50 \cdot 10^{-6}$
Концентрация НСООН, моль/кг сажи	$7,83 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$
Содержание НСООН, % от летучих кислот	10,5	8,66	9,46	9,79

- **Сравнительный анализ пылегазового режима различных участков производства технического углерода**

Различия в пылегазовом режиме при производстве печного и термического технического углерода связаны со спецификой технологии их получения. Получение печной сажи предполагает неполное сгорание природного газа в печных агрегатах, в то время как получение термической сажи – двухступенчатый процесс, включающий стадию топки, целью которой является разогрев газогенератора путем сжигания части сырья, и последующий пиролиз, протекающий при полном отсутствии окислителя. Различие в технологии диктует и различие в конструкционных решениях. Печное производство сосредоточено в заводских помещениях, в то время как технологическая схема получения термической сажи предусматривает расположение газогенераторов, в которых происходит разложение газового сырья, на открытом пространстве, что исключает поступление легких компонентов углеродогазовой смеси в воздух рабочих зон. Однако дальнейшее движение углеродогазовых смесей, образующихся при производстве и печной, и термической сажи, когда осуществляется ее охлаждение, улавливание, осаждение, обработка и упаковка, происходит уже внутри производственного помещения. По этой причине невозможно избежать утечек продукта в воздух рабочих зон, который может загрязняться оксидом

углерода и углеродной пылью до концентраций, близких к ПДК или превосходящих ее.

Сравнение таблиц 1 и 4 показывает, что в отношении загрязнения атмосферы оксидом углерода термическое производство намного «чище» – количество неблагоприятных зон крайне ограничено, что связано с уже упомянутыми конструкционными особенностями производства. В случае же печной сажи количество «неблагополучных участков» по признаку содержания оксида углерода составляет около половины из тех, которые считаются основными и подлежат обязательной сертификации. Огромные различия в составе отходящих газов электрофильтров (участок получения «печной сажи») и пиролиза (участок «термической сажи») могли бы сказаться на качестве атмосферы рабочих зон, но незначительные количества посторонних газов, просачивающихся в воздух производственных помещений, не могут оказать существенного негативного влияния. Кстати, и эти газы заметно «чище» в случае термической сажи, поскольку не содержат углеводородов с двойными и тройными связями. Такие имеются лишь в отходящих газах топки, которые по составу похожи на газы электрофильтров, но, в отличие от них, сразу поступают в печь дожига, не загрязняя помещений.

Сравнение уровней запыленности рабочих зон на участках производства печной и термической сажи (таблицы 6, 7) лишний раз подтверждает очевидный факт – вынос газогенераторов, основных источников загрязнения атмосферы продуктом – углеродной пылью, на открытое пространство существенно снижает ее концентрацию в воздухе производственных помещений. По этой причине превышение содержания сажи в атмосфере сверх ПДК отмечено лишь на четырех участках термического отделения, в то время как сверхнормативные концентрации углерода зафиксированы почти на половине рабочих мест печного отделения.

Содержание полимерных веществ, т.н. «смол», близко для образцов печной и термической сажи, и примерно соответствует большей удельной поверхности и, следовательно, большей сорбционной способности печной сажи.

- **Побочные процессы в сажеобразовании**

Обилие побочных продуктов, сопровождающих основной процесс сажеобразования, дает повод для многочисленных предположений относительно механизма их возникновения. Поскольку исходное сырье представляет собой простейшие углеводороды – метан с небольшой примесью этана, то все сложные вещества, фиксируемые в продуктах, образуются в результате процессов конденсации.

Наиболее вероятным представляется одновременное гидрирование и окисление поверхностных слоев сажевых частиц, слабосвязанных с основной матрицей. На это указывают отдельные факты, отмеченные при сравнительном анализе пылевых режимов рабочих зон. В частности, в образцах сажи содержание непредельных углеводородов всегда больше, чем предельных с тем же числом углеродных атомов. Это обстоятельство объясняется в рамках мультиплетной теории катализа Баландина А. А. При многоточечной адсорбции адсорбтив образует несколько связей с атомами адсорбента. Для этого необходимо соответствие между атомными расстояниями в структурах обоих участников взаимодействия. Известно, что поверхностный слой сажевых частиц представляет собой продукты неполного образования сажи, а именно полициклические углеводороды. Их структура близка к структуре базисной плоскости кристаллитов сажи, но относительно непрочно связана с ней. Длина связей С–С во внутренних фрагментах существенно меньше, чем по краям этих крупных молекул ($\approx 1,35 \text{ \AA}$), что практически совпадает с межъядерным расстоянием в молекулах адсорбируемых алкенов ($1,33 \text{ \AA}$). В алканах (этан, пропан) это расстояние составляет $1,54 \text{ \AA}$, что делает их адсорбцию в поверхностном слое сажи более затруднительной. По этой причине непредельные углеводороды адсорбируются значительно лучше по сравнению с предельными. Что же касается адсорбции углеводородов на базисной поверхности сажевых кристаллитов, имеющих структуру искаженной решетки графита, в которой в целом сохраняются характерные для графита расстояния С–С ($1,42 \text{ \AA}$), то она должна быть близка для любых углеводородов, поскольку длины связей С–С и в алканах и в алкенах отличаются примерно одинаково от этой величины. Отсюда следует вывод, что газы, обнаруженные в сажевых частицах, сорбируются только поверхностным слоем, состоящим из полициклических углеводородов. Это предположение подтверждается нашими опытами, в которых образцы технического углерода перед термогазохроматографическим анализом предварительно отмывали от смолистых веществ толуолом. В этом случае глубокосорбированные газы практически полностью отсутствовали, проявляясь лишь в следовых количествах.

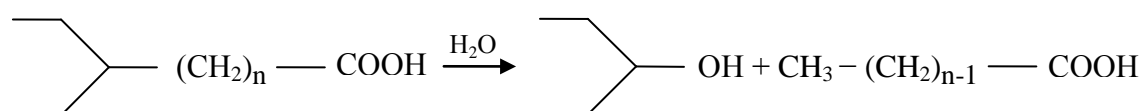
Адсорбция, по-видимому, имеет физический характер, поскольку легко обратима – десорбция имеет место уже при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, что нехарактерно для активированной хемосорбции. Следовало бы выяснить причины появления в составе летучих продуктов сажеобразования углеводородов с разным числом атомов углерода, которых заведомо нет в исходном сырье. Один из вопросов состоит в том, что температуры проведения процессов сажеобразования ($1100\text{--}1400 \text{ }^\circ\text{C}$) обеспечивают разрыв связей С–С, а вовсе не их образование. Это обстоятельство легко объясняется тем, что процессы упорядочения, приводящие к формированию

графитовой структуры сажевых частиц, протекают уже при снижении температуры по завершении основного процесса, когда углеродогозовая смесь поступает на орошение. Здесь эндотермическая реакция разложения исходного сырья, протекающая с увеличением энтропии, сменяется экзотермическим структурированием, в ходе которого энтропия резко уменьшается. Снижение температуры способствует энергичному течению именно этого процесса. Если эти рассуждения верны, то другая проблема – как в составе продуктов появляются углеводороды C₂-C₅ – решается автоматически: их источником являются фрагменты не полностью сформированной поверхности сажевых частиц, подвергшиеся гидрированию. Для этого в период снижения температуры углеродогозовой смеси имеются все условия.

Ещё одно обстоятельство представляло интерес для исследования – кислотность получаемого технического углерода.

Количество летучих кислот мало по сравнению с объемами газов, из которых они предположительно образуются, однако это вполне объяснимо, поскольку процессы кислотообразования не могут играть значительной роли, это лишь одна из побочных реакций. Существенно то, что содержащегося в отходящих газах электрофильтров и пиролиза исходного сырья более чем достаточно для образования найденного в саже количества свободных кислот. Это количество многократно ($\approx 10^4$ раз) превышает концентрации сорбированных сажей газов. Что особенно важно, количество образующихся и сорбированных поверхностью сажи летучих кислот соответствует общей концентрации ионов H⁺, придающих кислую реакцию водной вытяжке в отсутствие слабощелочного орошения (pH 4,0 ÷ 5,0).

Наиболее вероятный механизм образования летучих кислот заключается в окислении и одновременном гидрировании поверхностного слоя сажевых частиц, которое может привести к возникновению на поверхности продуктов, содержащих фенольные и карбоксильные группы, связанные с поверхностью сажи. При наличии воды в процессе орошения раскаленных сажевых частиц вероятна реакция, приводящая к образованию свободных летучих кислот и дополнительных фенольных групп:



Разумеется, эта реакция не может протекать в процессе обычной перегонки с водяным паром в среде разбавленной серной кислоты, поэтому все летучие кислоты,

обнаруженные в образцах сажи, сформировались в процессе сажеобразования. Дополнительные опыты показали, что отмытая толуолом от «смола» сажа практически не содержит летучих кислот, т.е. они содержатся в поверхностном слое и не являются глубокосорбированными веществами.

Ответ на вопрос, образуются ли одновременно полимерные вещества фенольного типа и летучие кислоты, могло дать определение содержания ОН-групп в смолах и сравнение этого показателя с содержанием карбоксильных групп –СООН. Анализы двух образцов смол печной и термической сажи, где светопропускание толуольного экстракта было минимальным (< 1 %), показало, что оно составляет 0,0323 % масс. для печной сажи № 772 и 0,0264 % масс. для термической сажи № 990. В этих же образцах содержание карбоксильных групп (в предположении, что они представлены только муравьиной и уксусной кислотами), составило соответственно 0,0650 % масс. и 0,0508 % масс. Относительно небольшое превышение содержания кислотных групп над спиртовыми (а это неизбежно, поскольку для образования кислот есть много различных вариантов), свидетельствует о правильности вывода об основном процессе возникновения полимеров фенольного типа и летучих кислот.

В пятой главе приводятся оценка уровня опасности состояния атмосферы рабочих зон, классифицируются условия труда работников и даются рекомендации по их улучшению.

- **Токсичность примесей в воздухе рабочих зон**

В итоге изучения побочных продуктов установлено, что вредное действие основных веществ, загрязняющих атмосферу рабочих зон, может быть усилено присутствием летучих веществ, заключенных в объеме частиц углеродной пыли, глубокосорбированных пылью углеводородов, смолистыми веществами фенольного типа, летучими кислотами. Кроме того, попадающие в воздух рабочих зон небольшие количества отходящих газов могут дополнительно снижать качество воздуха. Расчеты показывают, что содержание всех этих дополнительных загрязнений составляет не более 0,1 % от массы пылевых частиц, иначе говоря, концентрация их в воздухе меньше, чем концентрация углеродной пыли, не менее чем на три порядка. Поэтому очевидно, что никакой дополнительной опасности эти загрязнения не представляют, и их подробное изучение представляло лишь научный интерес. Последнее обстоятельство не должно вызывать сомнений, поскольку подобные исследования, описанные в ряде источников, были предприняты только в отношении сажи, получаемой из жидкого сырья. Эта сажа содержит на порядок больше смолистых веществ, нежели газовая, и существенно большее количество веществ кислого

характера. Это легко объяснимо, поскольку при ее получении сохраняются фрагменты исходного сырья, которые и дают начало побочным продуктам. В случае же газовой сажи эти фрагменты отсутствуют «по определению» и здесь все вещества формируются заново. Большое количество новых данных по составу сажевых частиц наверняка может в итоге привести к полезным выводам, касающимся уже технологии производства.

- **Локализация загрязнений на участках производства технического углерода**

Данные по состоянию атмосферы, рассмотренные в предыдущей главе, вполне информативны, однако не дают представления о распределении загрязнений по всей территории цеха производства технического углерода. Между тем картина распределения вредных примесей в воздухе рабочих зон могла бы, по-видимому, выявить основные источники появления этих примесей и проследить пути их распространения, а это послужило бы основой для рекомендаций по повышению комфортности рабочих мест. Для выполнения этой задачи были использованы технологическая схема производства печной сажи и план производства термической сажи. На эти схемы были нанесены основные точки, соответствующие рабочим местам, предусмотренным картами аттестации. Рассмотрение схем не позволяет выявить какие-либо явные закономерности в распределении концентраций оксида углерода и углеродной пыли: скорее наблюдается мозаичная картина, где очень небольшие концентрации соседствуют со сверхнормативными. Причины этого, видимо, заключаются в множественности источников утечек примесей в воздух рабочих зон. Это обстоятельство, а также наличие дверей, окон, периодически работающей вентиляции создают разнонаправленные воздушные потоки, в результате чего концентрации примесей колеблются в широких пределах даже на относительно небольших расстояниях. Примером являются результаты измерений содержания оксида углерода на различных этажах отделений охлаждения и улавливания, где эти величины зачастую резко различны в начале, середине и в конце залов, причем различия эти имеют случайный характер.

В этой ситуации правильнее было бы дать оценку состояния рабочих мест, исходя из должности работника, планировки его рабочего места и маршрута передвижения, зафиксированного при составлении фотографии рабочего дня.

Подобным образом были оценены условия труда всех работников цеха производства технического углерода (таблица 11).

Таблица 11. Классификация условий труда работников на участках производства технического углерода по пылегазовому режиму

Профессия, должность	Класс условий труда, степень вредности и опасности	Профессия, должность	Класс условий труда, степень вредности и опасности
Печное отделение			
Заместитель начальника	2	Механик	3.1
Кладовщик	2	Слесарь по ремонту технологических установок	3.2
Уборщик производственных и служебных помещений	2	Аппаратчик получения технического углерода (№1)	2
Электромеханик по СА и ПТО	2	Аппаратчик получения технического углерода (№2)	3.1/3.2
Грузчик	2	Аппаратчик получения технического углерода (№3)	3.1/3.2
Электромонтер по ремонту и обслуживанию электрооборудования (дежурный)	3.1	Аппаратчик получения технического углерода (№4)	3.1/3.1
Аккумуляторщик	2	Аппаратчик получения технического углерода (№5)	3.1/3.2
Оператор пакетформирующих машин	2	Аппаратчик получения технического углерода (№6)	3.1/3.2
Мастер по ремонту технологического оборудования	3.1	Старший аппаратчик получения технического углерода	2
Начальник смены	2	Начальник	2
Электрогазосварщик	3.1		
Термическое отделение			
Заместитель начальника	2	Электрогазосварщик	3.1
Слесарь по ремонту технологических установок	2	Электромонтер по ремонту и обслуживанию электрооборудования	2
Уборщик производственных и служебных помещений	2	Слесарь по ремонту технологических установок (дежурный)	2
Электромеханик по СА и ПТО	2	Мастер по ремонту технологического оборудования	2
Грузчик	2	Водитель погрузчика	2
Мастер	2	Кладовщик	2
Мастер погрузочно-разгрузочных работ	2	Аппаратчик уплотнения технического углерода (№1)	2
Мастер по ремонту и обслуживанию электрооборудования	2	Оператор пакетформирующих машин	2

- **Рекомендации по снижению уровня загрязнений и повышению комфортности атмосферы участков производства технического углерода**

Мероприятия, которые могли бы существенно снизить уровень загрязнения атмосферы рабочих зон оксидом углерода и углеродной пылью, едва ли возможны. Специфика некоторых должностей, в частности электрогазосварщика, аппаратчика получения технического углерода, такова, что предполагает работу в наименее благоприятных условиях, где среднесменные концентрации оксида углерода и углеродной превышают предельно-допустимые в 1,5÷2,5 раза. Главные опасности для ряда работников вовсе не связаны с пылегазовым режимом, поскольку перечень факторов, влияющих на условия работы и соответственно определяющий итоговую оценку вредности этих условий, очень широк. Например, аппаратчик уплотнения технического углерода, благополучный по фактору пылегазового режима, имеет повышенный, третий класс опасности по температурному режиму и по состоянию световой среды. По температурному режиму неблагоприятными являются рабочие места кладовщиков, уборщиков производственных и служебных помещений, аккумуляторщика, операторов пакетформирующих машин, слесаря по ремонту технологических установок. По уровню шума – рабочие места мастера по ремонту технологического оборудования, дежурного слесаря по ремонту технологических установок, мастера, начальника смены. Таких примеров имеется немало.

Всерьез повлиять благоприятным образом на пылегазовый режим могли бы только поправки к технологии производства. Речь идет о поправках к графикам работы отдельных узлов печного отделения. Хорошо известно, и это постоянно практикуется, что сажевырабатывающие установки, а именно печные агрегаты печного отделения, и газогенераторы термического отделения, требуют периодической остановки для профилактических мероприятий. В термическом отделении газогенераторы останавливают на один день в неделю. В печном отделении практикуется попеременное отключение печных агрегатов, в результате чего из 14 имеющихся постоянно работают 10, таким образом каждый из агрегатов не вырабатывает сажу дважды в неделю. Единовременная остановка всех агрегатов на профилактику не повлияла бы на объемы выработанной сажи, но практически полностью очистила бы атмосферу рабочих зон от вредных примесей. Дело в том, что все утечки в воздух происходят не непосредственно вблизи печных агрегатов, где пылегазовый режим абсолютно нормальный, а в системе охлаждения и особенно улавливания, поэтому работа 10 или 14 агрегатов создает практически одинаковую пылегазовую обстановку, и повышения загрязнения атмосферы в случае одновременной работы всех агрегатов ожидать не следует.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследовано содержание оксида углерода в воздухе рабочих зон и выявлены участки его сверхнормативной концентрации и показано, что наибольшие загрязнения атмосферы оксидом углерода наблюдаются на участках систем улавливания сажи.
2. Исследовано содержание углеродной пыли в воздухе рабочих зон и показано, что сверхнормативная запыленность имеет место на участках охлаждения и упаковки сажи.
3. Изучен качественный и количественный состав газообразных примесей в воздухе рабочих зон и установлено, что содержание углеводородов в атмосфере существенно ниже предельно-допустимых концентраций.
4. Установлено, что формирование сажи сопровождается образованием различных примесей – летучих веществ, глубокосорбированных углеводородов, смолистых веществ и летучих кислот.
5. Исследован качественный и количественный состав содержащихся в сажевых частицах примесей и предложены схемы их образования в процессе получения сажи.
6. Составлены схемы локализации загрязнений воздуха рабочих зон оксидом углерода и углеродной пылью и определены категории опасности рабочих мест по этим параметрам.
7. Предложены мероприятия по повышению комфортности атмосферы рабочих зон производства технического углерода.

Основные результаты диссертационных исследований опубликованы в следующих работах:

Статьи в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией
Министерства образования и науки Российской Федерации:

1. Крупенская О. В., Цхадая Н. Д. Пылегазовый режим рабочих зон производства печного технического углерода // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 2. – с. 42-46.
2. Крупенская О. В. Пылегазовый режим рабочих зон производства термического технического углерода // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2011. – № 4. – с. 114-119.

3. Дегтярева О.В., Цхадая Н.Д. Пылегазовый режим рабочих зон производства технического углерода: побочные реакции и продукты // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". – 2011. – №5. – С. 336-341. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Degtyareva/Degtyareva_1.pdf (дата обращения: 15.12.2011).

Статьи в научно-технических сборниках и других изданиях:

4. Крупенская О.В. Исследование пылевого режима рабочих зон производства технического углерода. УГТУ. Ухта, 2010. – Деп. В ВИНТИ 26.05.2010, № 315-B2010.
5. Крупенская О.В. Исследование газового режима рабочих зон производства технического углерода. УГТУ. Ухта, 2010. – Деп. В ВИНТИ 26.05.2010, № 316-B2010.
6. Крупенская О. В. Газовый режим рабочих зон производства термического технического углерода / О. В. Крупенская, Н. Д. Цхадая // Научно-техническая конференция преподавателей и сотрудников, 13-15 апреля 2010 г.: материалы конференции; Ч. I; под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2010. – с. 330-332.
7. Крупенская О. В. Пылевой режим рабочих зон производства термического технического углерода / О. В. Крупенская, Н. Д. Цхадая // Научно-техническая конференция преподавателей и сотрудников, 13-15 апреля 2010 г.: материалы конференции; Ч. I; под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2010. – с. 332-333.
8. Крупенская О. В. Сравнительный анализ пылегазового режима различных участков производства технического углерода // XII международная молодежная научная конференция «Севергеоэкотех-2011»: материалы конференции (16-18 марта 2011 г., Ухта): в 5 ч. Ч 4. – Ухта: УГТУ, 2011. – с. 315-320.
9. Дегтярева О. В., Цхадая Н. Д. Локализация загрязнений на участках производства технического углерода / О. В. Дегтярева, Н. Д. Цхадая // Научно-техническая конференция преподавателей и сотрудников, 20-23 апреля 2011 г.: материалы конференции; Ч. I; под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2011. – с. 305-309.