

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа природных ресурсов
 Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология
 ООП Химическая технология переработки нефти и газа
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема работы
Исследование и моделирование регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций

УДК 665.753.4.074.37

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская Марина Анатольевна	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ИШПР	Креницына Зоя Васильевна	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Гуляев Милий Всеволодович	—		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес Ольга Ефимовна	К.Т.Н.		

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП
«Химическая технология переработки нефти и газа»
(направление подготовки 18.03.01 «Химическая технология»)**

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовывать свою роль в команде
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном языке Российской Федерации и иностранном(-ых) языке(-ах)
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций
УК(У)-9	Способен проявлять предприимчивость в практической деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности
ОПК(У)-2	Готов использовать знания о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы
ОПК(У)-3	Готов использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире
ОПК(У)-4	Владеет пониманием сущности и значения информации в развитии современного информационного общества, осознанием опасности и угрозы, возникающих в этом процессе, способностью соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны
ОПК(У)-5	Владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыками работы с компьютером как средством управления информацией
ОПК(У)-6	Владеет основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф, стихийных бедствий

Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способен и готов осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК(У)-2	Готов применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить обработку информации с использованием прикладных программных средств сферы профессиональной деятельности, использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей профессиональной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования
ПК(У)-3	Готов использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации продуктов и изделий, элементы экономического анализа в практической деятельности
ПК(У)-4	Способен принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения
ПК(У)-5	Способен использовать правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда, измерять и оценивать параметры производственного микроклимата, уровня запыленности и загазованности, шума, и вибрации, освещенности рабочих мест
ПК(У)-6	Способен настраивать, настраивать и осуществлять проверку оборудования и программных средств
ПК(У)-7	Способен проверять техническое состояние, организовывать профилактические осмотры и текущий ремонт оборудования, готовить оборудование к ремонту и принимать оборудование из ремонта
ПК(У)-8	Готов к освоению и эксплуатации вновь вводимого оборудования
ПК(У)-9	Способен анализировать техническую документацию, подбирать оборудование, готовить заявки на приобретение и ремонт оборудования
ПК(У)-10	Способен проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа
ПК(У)-11	Способен выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса
Профессиональные компетенции университета	
ДПК(У)-1	Способен планировать и проводить химические эксперименты, проводить обработку результатов эксперимента, оценивать погрешности, применять методы математического моделирования и анализа при исследовании химико-технологических процессов
ДПК(У)-2	Готов изучать научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования
ДПК(У)-3	Готов использовать знания фундаментальных физико-химических закономерностей для решения возникающих научно-исследовательских задач, самостоятельного приобретения физических знаний, для понимания принципов работы приборов и устройств, в том числе, химических реакторов
ДПК(У)-4	Готов использовать информационные технологии при разработке проектов
ДПК(У)-5	Готов изучать научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования на английском языке



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология
ООП Химическая технология переработки нефти и газа
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП/ОПОП
_____ Мойзес О.Е.
(Подпись) (Дата) (ФИО)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич

Тема работы:

Исследование и моделирование регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 30.01.2023 №30-98/с

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к функционированию (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.)</p>	<p>Образцы дизельных фракций, сорбенты, растворители, лабораторные установки адсорбционной очистки и регенерации.</p>
<p>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке (аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе)</p>	<p>Введение: актуальность удаления сернистых соединений из моторных топлив и регенерации/утилизации адсорбентов и катализаторов.</p> <p>1. Техничко-экономическое обоснование: Перспективные способы регенерации адсорбентов и катализаторов 2. Аналитический обзор: Методы и типы регенерации, влияние технологических параметров, технологические установки. 3. Объекты и методы исследования, постановка</p>

	задачи исследования. 4. Экспериментальная часть: обоснование выбора метода, растворителя/газа и параметров регенерации; разработка плана и постановка эксперимента разработка технологической схемы регенерации, проектирование основного аппарата. 5. Анализ результатов. 6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. 7. Социальная ответственность. 8. Заключение. Список использованной литературы.
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Технико-экономическое обоснование	Самборская Марина Анатольевна
Аналитический обзор	
Экспериментальная часть	
Социальная ответственность	Гуляев Милий Всеволодович
Финансовый менеджмент	Креницына Зоя Васильевна
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
—	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.03.2023
---	------------

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская Марина Анатольевна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич		



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа: Инженерная школа природных ресурсов

Направление: 18.03.01 Химическая технология

Отделение школы: ОХИ ИШПР

Период выполнения: Весенний семестр 2022/2023 учебного года

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Обучающийся:

Группа	ФИО
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич

Тема работы:

Исследование и моделирование регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций
--

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
03.03.2023	Основные теоретические положения	10
03.04.2023	Литературный обзор	20
03.05.2023	Экспериментальная часть	60
03.06.2023	Выводы	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская М.А.	К.Т.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП/ОПОП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес О.Е.	К.Т.Н.		

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение (НОЦ)	Химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	18.03.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Проведение оценки экономической эффективности исследования регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет НИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	05.03.2023
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ТПУ	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа		ФИО	
2Д92		Коваленко Никита Сергеевич	
Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение (НОЦ)	Химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	18.03.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p><i>Объект исследования:</i> исследование и моделирование регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций</p> <p><i>Область применения:</i> нефтехимия</p> <p><i>Рабочая зона:</i> лаборатория</p> <p><i>Размеры помещения:</i> научно-исследовательская лаборатория 2 корпуса, 129 аудитория ТПУ площадью 127,8 м².</p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> установки адсорбционной очистки и регенерации.</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> получение и анализ параметров, полученных с установок, переключение и выключение оборудования</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>Рассмотреть специальные правовые нормы трудового законодательства;</p> <p>Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны;</p> <p>Нормативные документы, регламентирующие организацию трудового процесса на рабочем месте: Конституция РФ, ТК РФ, СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, ГОСТ 12.2.032-78</p>
<p>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения/при эксплуатации:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ потенциально вредных и опасных факторов – Обоснование мероприятий по снижению воздействия ОВПФ 	<p>Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов в соответствии с ГОСТ 12.0.003-2015:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Производственные факторы, обладающие свойствами химического воздействия на организм работающего человека; – Факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего; – Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения; – Повышенный уровень шума; – Длительное сосредоточенное наблюдение.

	<p>Потенциальные опасные факторы при разработке и эксплуатации научного исследования:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой температурой материальных объектов производственной среды, которые могут вызвать ожоги тканей организма человека. 2. Производственные факторы, связанные с электрическим током. <p>В лабораторных помещениях должны быть предусмотрены требования СанПиН 2.2.4.548-96 и ГОСТ 12.1005 – 88 (2000).</p>
3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения/при эксплуатации	<p>Воздействие на селитебную зону: не выявлено. Воздействие на литосферу: не выявлено. Воздействие на гидросферу: химическое и биологическое загрязнение водных стоков в результате удаления неорганических и органических отходов в канализационную сеть. Воздействие на атмосферу: вредные вещества, выделяющиеся через вентиляционную систему во время проведения серии экспериментов.</p>
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения/при эксплуатации	<p>Возможные ЧС: - пожар, взрыв; - поражение электрическим током; - утечка химикатов. Наиболее типичная ЧС: пожар, возникающий вследствие неисправности электрооборудования.</p>
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Гуляев Милий Всеволодович	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Коваленко Никита Сергеевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 104 с., 19 рисунков, 34 таблицы, 43 источника, 1 приложение.

Ключевые слова: регенерация адсорбентов, обессеривание дизельного топлива, адсорбционная очистка, серосодержащие соединения, дизельное топливо.

Объектом исследования являются заполненные адсорбенты обессеривания дизельных фракций, образцы дизельной фракции, органические растворители.

Цель работы: исследование и совершенствование процесса регенерации заполненных адсорбентов обессеривания дизельных фракций.

В процессе исследования проводились эксперименты по химической (сольвентной) регенерации адсорбентов (силикагелей, цеолитов), использованных для обессеривания прямогонной дизельной фракции.

Область применения: промышленные предприятия нефтехимической отрасли, проектирование объектов нефтеперерабатывающего завода.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	13
1 СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБЕНТОВ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ.....	15
1.1 Способы термического удаления соединений серы из заполненного адсорбента.....	15
1.2 Способы регенерации адсорбентов электромагнитным излучением....	19
1.3 Способы химической (сольвентной) регенерации отработанных адсорбентов.....	20
2 МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ НАСЫЩЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ.....	25
2.1 Метод термической регенерации	26
2.2 Метод химической (сольвентной) регенерации.....	28
2.3 Сравнительный анализ методов регенерации адсорбентов.....	34
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	40
3.1 Объекты и методы исследования	40
3.2 Методика проведения экспериментов	42
3.3 Исследование эффективности сольвентов	44
3.4 Выбор эффективного соотношения адсорбента и растворителя	46
3.5 Выбор оптимальной температуры регенерации адсорбентов	47
3.6 Использование смеси растворителей для регенерации.....	53
3.7 Разработка технологической схемы регенерации отработанного адсорбента.....	55
3.8 Поверочный расчет десорбера.....	56
3.8.1 Расчет основных параметров регенерации.....	56
3.8.2 Расчет тепловой изоляции десорбера	59
3.9 Пути утилизации серосодержащих отходов	60
3.10 Обсуждение результатов и выводы.....	61
7 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	63
7.1 Потенциальные потребители результатов исследования	64
7.2 Анализ конкурентных технических решений.....	64
7.3 SWOT – анализ	65
7.4 Планирование научно-исследовательских работ.....	69
7.4.1 Структура работ в рамках научного исследования	69

7.4.2	Определение трудоемкости выполнения работ	70
7.4.3	Разработка графика проведения научного исследования	71
7.5	Бюджет научно – технического исследования (НТИ).....	73
7.5.1	Расчет материальных затрат НТИ	74
7.5.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	74
7.5.3	Основная заработная плата исполнителей темы	75
7.5.4	Расчет дополнительной заработной платы.....	77
7.5.5	Отчисления во внебюджетные фонды	78
7.5.6	Накладные расходы.....	78
7.5.7	Формирование бюджета затрат научно – исследовательского проекта.....	79
7.6	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования .	80
8	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	83
8.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	83
8.1.1	Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства	84
8.1.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны	85
8.2	Производственная безопасность	85
8.2.1	Анализ потенциальных опасных и вредных производственных факторов	86
8.2.2	Опасные и вредные производственные факторы, обладающие свойствами химического воздействия на организм человека	87
8.2.3	Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя	88
8.3	Экологическая безопасность.....	95
8.3.1	Анализ влияния объекта на атмосферу.....	95
8.3.2	Анализ влияния процесса исследования на гидросферу	95
8.3.3	Анализ влияния процесса исследования на литосферу	96
8.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	96
8.5	Выводы по разделу.....	98
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	99

ВВЕДЕНИЕ

В химической промышленности всегда была распространена проблема удаления серы и сернистых соединений из компонентов топлива. В последнее время, в связи с внедрением новых, более строгих экологических норм, эта проблема становится еще более актуальной и вынуждает ученых и исследователей весьма активно разрабатывать наиболее эффективные и экономически целесообразные способы удаления серы и сернистых соединений из различных компонентов топлива (бензиновой фракции, дизельной фракции и т.д.).

Нефтеперерабатывающие заводы используют различные стратегии для удаления сернистых соединений, наиболее распространенным из которых являются установки гидроочистки нефти и нефтепродуктов. Однако процесс гидроочистки требует поддержания высоких температур и давления. При этом спрос на продукты нефтепереработки с каждым годом растет, а сама добываемая нефть становится все более тяжелой и будет требовать более жестких условий подготовки и переработки, что приведет к дополнительным затратам на поддержание режима.

Адсорбционная десульфуризация, в свою очередь, может стать альтернативным способом селективного удаления соединений серы, поскольку этот метод может протекать при температуре и давлении окружающей среды, без использования катализаторов и дорогостоящего водорода, что подразумевает снижение капитальных вложений и эксплуатационных расходов.

Однако, несмотря на существенные достоинства этого метода, к адсорбентам предъявляется ряд требований. Одним из главных является способность к регенерации; неспособный к регенерации адсорбент будет оставлять большое количество отходов и окажется экономически невыгоден.

Регенерация адсорбентов широко изучалась при очистке сточных вод. Обычно используемые подходы включают термическую регенерацию,

экстракцию растворителем, ультразвук, биорегенерацию, окисление, электрохимическую регенерацию и микроволновое облучение [1]. Однако в области регенерации адсорбентов, участвующих в процессах обессеривания нефти и нефтепродуктов, было зафиксировано малое количество исследований. В связи с этим изучение и совершенствование процесса регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций является актуальной задачей и будет рассматриваться в настоящей работе.

1 СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБЕНТОВ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

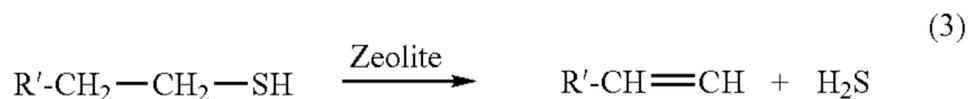
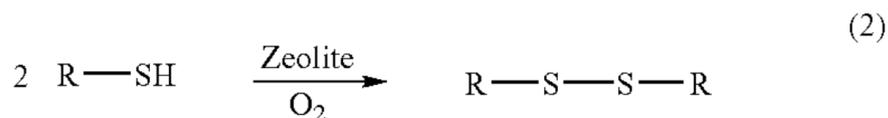
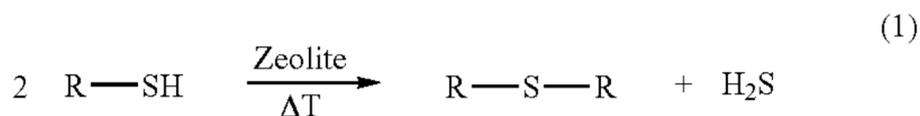
В настоящее время существует большое количество способов регенерации адсорбентов, используемых в различных областях, однако в случае с адсорбентами обессеривания нефтяного сырья наиболее эффективными и часто используемыми (на основе проведенного литературного анализа) являются термический метод и экстракция растворителем, также иногда используется электромагнитная обработка.

1.1 Способы термического удаления соединений серы из заполненного адсорбента

Полезная модель [2] была разработана для усовершенствования адсорбционной очистки газовых и жидких потоков, подвергаемых переработке, от сернистых соединений, в том числе меркаптанов, сульфидов, тиофенов и других серосодержащих веществ. В качестве таких потоков могут выступать различные углеводородные соединения, нефтяные дистилляты, СПГ, природный и попутный нефтяной газ.

В данном способе описывается использование модифицированного цеолитного адсорбента типа фожазита, а также специального способа регенерации адсорбента, позволяющего избежать разложения и коксования адсорбированных соединений серы.

Авторы отмечают, что во время адсорбции и особенно десорбции меркаптаны подвергаются различным химическим превращениям. Они могут образовывать сульфиды, дисульфиды или алкены и сероводород в соответствии с уравнениями, представленными ниже [3]:



Алкены нестабильны в условиях регенерации и имеют тенденцию к олигомеризации, что в конечном итоге приводит к образованию кокса в порах цеолита спустя несколько циклов адсорбции, из-за чего сильно снижается адсорбционная способность пористого материала.

Исследователи отмечают, что, хотя и большинство общеизвестных адсорбентов могут работать при температуре окружающей среды и обладают достаточной способностью удалять соединения серы в относительно высоких концентрациях, они нуждаются в определенных модификациях для обеспечения более полной регенерации и возможности использования на большее количество циклов адсорбции.

Соответственно, основной задачей настоящей разработки было увеличение срока службы цеолитных адсорбентов, путем их усовершенствования и разработки более эффективной схемы регенерации.

Полученный разработчиками адсорбент содержит фожазиты, в частности синтетические цеолиты типа 13X и LSX, в которых соотношение кремнезема к глинозему составляет примерно от 1,9:1,0 до примерно 3,0:1,0. В структуру данных синтетических цеолитов, включающую щелочь и аммиак, введены обменные катионы. Для усовершенствования полученный цеолитный материал подвергают обработке фосфатами для каталитической дезактивации путем смешивания полученного порошка цеолита со связующим глинистого типа, неорганической солью фосфора и водой. Полученный материал проходит формовку, сушку и прокаливание для загрузки непосредственно в аппарат.

В данном изобретении также был разработан метод термической регенерации при температуре от 150 °С до 320 °С, в котором температурный профиль процесса выбран таким образом, чтобы обеспечить меньшее количество серосодержащих продуктов, оставшихся в адсорбенте, по сравнению с обычными методами, т.е. методами с быстрым нагревом до конечной температуры десорбции.

Процессы десорбции по настоящему изобретению, в частности, выполняются таким образом, что регенерация осуществляется с помощью определенного профиля нагрева, позволяющего органическим соединениям серы достичь их равновесной адсорбционной емкости при каждой температуре. Таким образом, десорбцию начинают путем быстрого нагрева адсорбента в среде любого неокисляющего газа до базовой температуры, около 150°С, а затем продолжают повышение температуры с использованием небольшой скорости нагрева или с остановками. Таким образом удается подавлять образование побочных продуктов, таких как алкены, сульфиды, дисульфиды и кокс, удаление которых с поверхности адсорбента является более сложной задачей.

Авторы выделили два способа температурной регенерации. В первом способе шаг по температуре следует принимать не менее 5°С и не более 50°С, время остановки на каждом шаге должно составлять не менее 10 минут. В другом способе также проводится быстрый нагрев до основной температуры около 150 °С, затем нагрев продолжают с небольшой скоростью примерно 3 °С/мин. Максимальная температура регенерации предпочтительно составляет около 320 °С.

Результатом проведенных исследователями экспериментов по регенерации стало уменьшение массы заполненного адсорбента более чем на 20% и отсутствие, согласно термическому анализу, каких-либо экзотермических процессов.

В методе [4] был предложен способ регенерации заполненного сернистыми соединениями цинксодержащего цеолитного катализатора, используемого в реакциях с нефтяными фракциями, выкипающими до 200°C.

Суть способа заключается в десорбции сернистых соединений с поверхности катализатора при температуре 350 – 500°C и давлении 5 МПа. Удаление серы происходит при контакте катализатора с газом, содержащим от 40 %об. водорода. ВСГ также может содержать такие неокислительные газы, как азот, метан, этан и не более 10% углеводородов C₃₊.

Похожая полезная модель была предложена в изобретении [5] по восстановлению активности цеолитсодержащего катализатора депарафинизации дизельного топлива. Суть метода заключается в температурной обработке дезактивированного катализатора в присутствии водородсодержащего газа, в состав которого также входит 0,2 – 0,4 %об. сероводорода. В качестве цеолитного катализатора выступает никель-молибденовый катализатор изодепарафинизации ДТ.

Регенерацию проводят путем обработки заполненного катализатора легкой фракцией углеводородов в среде циркуляционного ВСГ при температуре около 360 – 380°C и давлении 4 – 4,5 МПа.

Присутствие сероводорода в ВСГ позволяет сохранить сульфидную форму гидрирующих металлов, предотвратить их агломерацию и исключить возможное уменьшение адсорбционной способности и эффективности используемого катализатора.

По результатам работы исследователи отмечают возможность практически полного восстановления первоначальной адсорбционной емкости исследуемого никель-молибденового цеолитного катализатора, а также увеличение срока службы катализатора до окислительной регенерации.

1.2 Способы регенерации адсорбентов электромагнитным излучением

Комплексная схема регенерации твердых сорбентов с помощью электромагнитного излучения в диапазоне сверхвысоких частот была разработана в полезной модели [6]. Исследования проводились на цеолитах, как на наиболее селективных адсорбентах, обладающих широким спектром модификаций и определенной кристаллической структурой. Авторы отмечают, что главной проблемой при регенерации электромагнитным излучением является сложность конструкции рабочего аппарата для регенерации, а также неравномерное распределение излучения, что в результате приводит к локальным перегревам пористого материала.

Для решения данных проблем авторами была разработана рабочая камера для воздействия на цеолит электромагнитным излучением в диапазоне микроволн. Отличительной особенностью спроектированной рабочей камеры является то, что в процессе регенерации происходит импульсная обработка СВЧ лучами и осуществляется циркуляция через цеолит образующейся парогазовой смеси, что позволяет выровнять градиент температур по объему адсорбента и обеспечить равномерное нагревание и десорбцию адсорбированных веществ без локальных перегревов и разрушения кристаллической решетки высокопористого материала.

В качестве технического результата разработки авторы выделяют уменьшение содержания влаги в адсорбенте на выходе из аппарата вплоть до 3-4%, при этом время регенерации, по сравнению с кондуктивными методами сокращается в 1,5 раза.

Аналогичный метод регенерации с помощью микроволнового излучения был описан в патенте РФ №2438774 [7]. Разработчики отмечают широкий диапазон отраслей, где может быть применен способ восстановления активности адсорбентов с помощью электромагнитного излучения.

Суть метода заключается в подводе в регенерационную камеру СВЧ-излучения с мощностью, минимально необходимой для разрушения связи адсорбат – адсорбент. Таким путем удается исключить термический нагрев вещества, а отделенный в результате десорбции адсорбат создает избыточное парциальное давление внутри аппарата, что позволяет выводить его из системы.

В качестве технического результата авторы выделили значительное уменьшение времени регенерации, температуры и давления (вакуумирования), что позволяет проводить десорбцию веществ с низкими температурами кипения без их коксования и дезактивации адсорбентов.

1.3 Способы химической (сольвентной) регенерации отработанных адсорбентов

Способ регенерации отработанного адсорбента процесса сероочистки жидкого углеводородного сырья был предложен в патенте РФ №2551361 [8]. Авторы отмечают, что основными способами восстановления активности адсорбентов сероочистки являются термический и сольвентный (экстракционный) способы. Однако у термического способа имеется ряд недостатков, перечисленных ранее: жесткие условия процесса, возможное спекание пор адсорбента, коксование адсорбированных продуктов, вспышка и горение адсорбата.

Предложенный способ заключается в промывании заполненного адсорбента органическими растворителями, не вступающими в побочные реакции поликонденсации на поверхности материалов, аналогичных оксиду алюминия. В качестве таких растворителей могут быть: ацетонитрил, диметилформамид или их смесь с бензолом, толуолом, ксилолом или смесью этих ароматических растворителей.

Авторы подчеркивают основные преимущества использования растворителей в качестве десорбирующего агента: возможность

многократного использования растворителя из-за его относительно простого восстановления, мягкие условия процесса, возможность сбора выделяемого адсорбата для его аккумуляции и дальнейшей переработки или утилизации.

Основным недостатком сольвентного метода регенерации отмечается невозможность полного восстановления адсорбционной емкости адсорбента из-за осаждения на его поверхности разнообразных гетероорганических и полиароматических соединений, характерных для данного вида сырья.

Также важным аспектом химической регенерации, согласно [8], является использование в качестве регенерационной смеси как минимум одного полярного и одного неполярного растворителя. В качестве полярного сольвента может выступать метанол, этанол, изопропанол и другие растворители. В качестве неполярного – бензол, толуол, гексан, гептан и так далее.

Техническим результатом стало эффективное восстановление адсорбционных свойств протестированных адсорбентов. Была исследована индивидуальная эффективность регенерации различных растворителей. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.3.1.

Таблица 1.3.1 – Эффективность регенерации различных адсорбентов [7]

Растворитель	Эффективность регенерации, %
Диметилформамид	54
Ацетонитрил	65
Изопропанол	41
Бензол	5
Толуол	8
Ксилол-о	4
Ацетон	47

По результатам видно, что наибольшей эффективностью обладают диметилформамид, ацетонитрил, ацетон и изопропанол.

На следующем этапе авторами было проведено исследование регенерации смеси растворителей в соотношении 1 : 1 по объему. Результаты представлены в таблице 1.3.2.

Таблица 1.3.2 – Эффективность регенерации различных адсорбентов [7]

Растворитель		Эффективность регенерации, %
I	II	
Диметилформамид	Ацетонитрил	55
	Бензол	80
	Толуол	75
	Ксилол-о	72
Ацетонитрил	Бензол	47
	Толуол	46
	Ксилол-о	38

Можно видеть, что наибольшей эффективностью десорбции по количеству смытой серы к адсорбированной обладает смесь диметилформамида и бензола.

Исследователями также был проведен ряд других экспериментов. В частности, было выявлено, что к повышению эффективности регенерации также приводит повышение температуры десорбции.

Общим техническим результатом стала эффективная регенерация адсорбентов предложенными сочетаниями растворителей и восстановление адсорбционной способности пористого материала.

В патенте [9] предложена схема химической регенерации адсорбирующих материалов, которая представлена на рисунке 1.3.1.

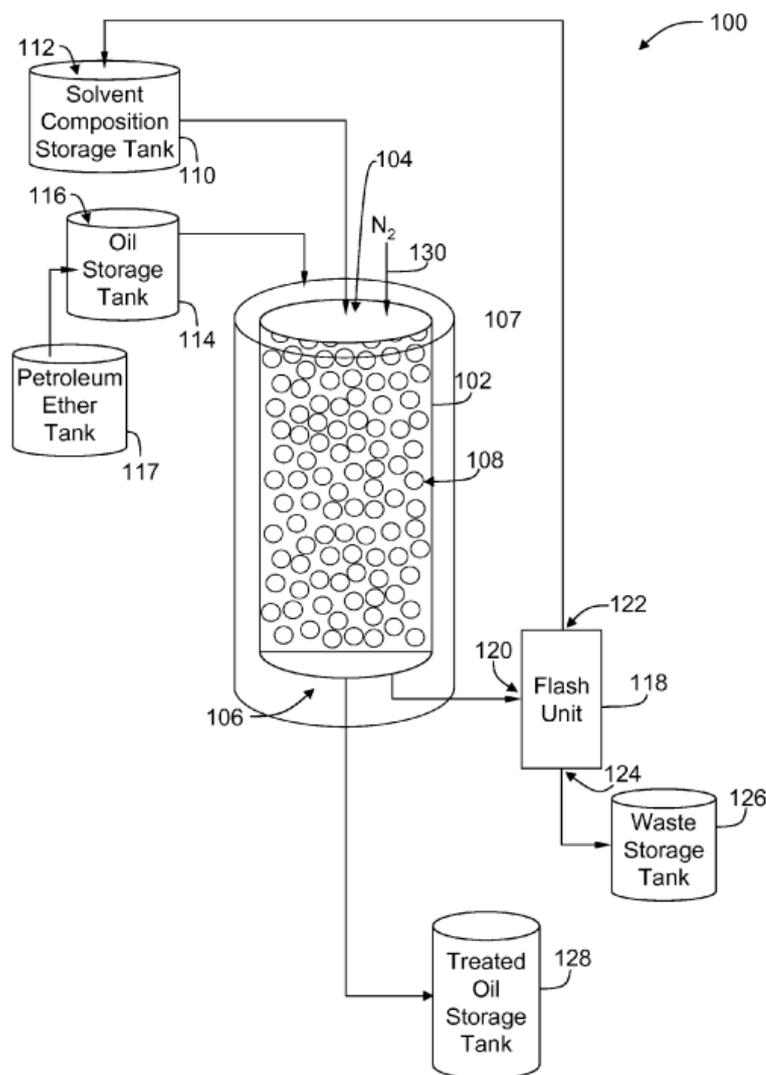


Рисунок 1.3.1 – Примерная схема химической регенерации [9]

Согласно данной схеме адсорбция и десорбция происходит в одном аппарате – адсорбционной колонне 102. Авторы отмечают, что на практике адсорбционная система может включать в себя не только стационарный адсорбционный слой, но также может быть преобразована в резервуар периодического или непрерывного перемешивания. В качестве адсорбента может выступать любой материал, обладающий необходимой адсорбционной способностью соединений серы (силикагели, цеолиты и т.д.).

В схеме можно наблюдать резервуар для хранения регенерирующего агента 112. Разработчики аналогично предыдущему патенту рекомендуют к использованию в качестве композиции растворителей смесь полярного и неполярного сольвента. Например, полярным соединением может быть

ацетон, спирты, такие как изопропанол, метанол, этанол и другие вещества или их комбинации. В качестве неполярных соединений можно применять гексан, гептан, метилциклопентан, пентан и другие. В исследованном авторами примере была использована смесь 59%мас. ацетона и 41%мас. гексана.

В приведенной схеме также реализован испарительный блок 118. В качестве этого аппарата может выступать колонна ректификации, либо другое устройство для извлечения растворителя и утилизации извлеченных из адсорбента веществ.

Авторы, не привязываясь к какой-либо конкретной теории, полагают, что присутствие полярного растворителя необходимо для создания водородных связей между смесью растворителей и адсорбционной поверхностью. Образованные связи позволяют неполярным молекулам нефтяного сырья высвобождаться с поверхности адсорбирующего материала и растворяться в неполярном сольвенте. После регенерации образованная смесь выводится из колонны, а слой адсорбента промывается свежим растворителем, для удаления избытка регенерационной композиции, и подвергается сушке.

Для достижения технического результата исследователями была разработана модельная адсорбционная колонна, в которой было проведено 25 полных циклов адсорбции и десорбции. В результате удалось добиться сохранения адсорбционной способности силикагеля Britesorb в течение 25 циклов адсорбции – десорбции с потерей начальной массы на 4,5 – 5%.

На основе проанализированных полезных моделей можно сделать вывод, что внедрение процесса адсорбции при обессеривании дизельного и других видов топлива является перспективной возможностью удешевить производство, уменьшив расход дорогостоящего водорода, поскольку адсорбирующий материал можно использовать на большое число циклов адсорбции, подвергая его регенерации различными способами, наиболее эффективными из которых можно назвать способ химической регенерации, поскольку он не требует жестких условий и сохраняет структуру адсорбента.

2 МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ НАСЫЩЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ

Регенерация оказывает серьезное влияние на срок службы адсорбента и является важным вопросом с экономической и экологической точек зрения, поэтому оценка жизнеспособности адсорбента в этом отношении имеет первостепенное значение.

Существует два распространенных метода регенерации адсорбентов после адсорбции: термическая регенерация (деструктивная регенерация), которая осуществляется газами (воздухом, гелием, N_2 или вакуумом) при высоких температурах, и регенерация растворителями (неразрушающая регенерация) [10, 11].

При выборе способа регенерации следует учитывать ряд требований, которые выбранный метод способен по возможности обеспечить [12]:

- Максимально возможная степень десорбции адсорбированного соединения.
- Минимальный эрозийный эффект и механическое разрушение использованного адсорбента.
- Доступность и экологическая безопасность использованного регенерирующего средства.
- Простота отделения восстановленных или удаленных соединений от десорбата.
- Неизменный качественный состав десорбируемых компонентов.

Наиболее часто используемыми методами регенерации адсорбентов ископаемых топлив в исследованиях оказались термическая регенерация и экстракция адсорбированных соединений растворителями.

Таким образом, в настоящем обзоре будут рассмотрены исследования по адсорбции сернистых соединений из нефтепродуктов с последующей регенерацией адсорбентов.

2.1 Метод термической регенерации

Метод термической регенерации основан на термической обработке отработанного адсорбента под постоянным потоком газа, обычно воздуха. Для полного сгорания и десорбции адсорбата следует применять температуру, превышающую температуру кипения адсорбированных частиц серы. Недостатком этого способа является то, что высокая температура может нарушать целостность пористой структуры, кристалла адсорбента [13, 14].

Авторы исследования [15] с помощью метода термической регенерации попытались восстановить адсорбционную активность CuY цеолита при 350°C в атмосфере воздуха с последующей обработкой при 450°C в среде гелия. Итогом работы стало восстановление около 95% адсорбционной способности по тиофенам. Кроме того, этими же авторами, но в другом исследовании [16], был продемонстрирован NiY цеолит, который был восстановлен практически до 100% адсорбционной емкости спустя два цикла регенерации. Однако другой CeY цеолит при тех же условиях (450°C) удалось восстановить лишь на 75%. Авторы связывают такой результат с возможным сильным взаимодействием между Ce и серой, а также неизбежной потерей кристалличности адсорбента при высоких температурах регенерации.

Также модифицированные цеолиты типа CuY были рассмотрены как адсорбенты для обессеривания дизельных фракций [17]. Авторы отмечают, что регенерация является очень важным вопросом с экономической и экологической точек зрения, когда речь идет о промышленных крупномасштабных адсорбционных процессах, поэтому в свое исследование они также включили эксперименты по восстановлению адсорбционной способности заполненного адсорбента.

В результате после первого цикла термической регенерации при температуре 350°C ионообменный цеолит меди показал максимальное извлечение 91,5% по сравнению со свежим вариантом. Также авторы отмечают внешнее потемнение цеолита после регенерации, что может быть

связано с образованием комплексных соединений серы с медью под воздействием высоких температур, снижающих адсорбционную способность исследуемого цеолита.

Термическая регенерация была успешно применена для регенерации Ag-Y цеолита после удаления серы путем прокаливания адсорбента на воздухе при температуре 450°C в течение 6 ч. В результате удалось достигнуть полной регенерации использованного цеолитного адсорбента. Также было выявлено, что прокаливание цеолита типа Ag-Y при температурах <350°C приводит к неполному разложению адсорбированных частиц серы и снижению эффективности адсорбции [18].

Авторы [19] регенерировали цеолит типа Cu(I)-Y, использованный для адсорбции диметилдисульфида. Регенерация проводилась сначала в атмосфере воздуха при 450°C в течение 4 часов, а затем еще 4 часа в атмосфере N₂ при той же температуре в неподвижном слое. После трехкратной циклической регенерации способность адсорбента к обессериванию была восстановлена до 66,7%. Диметилдисульфид, абсорбированный на цеолите Cu(I)-Y, полностью сгорал на воздухе при 450°C, однако такая температура приводила к окислению меди. Было замечено, что на снижение эффективности десульфуризации влияет регенерация в среде азота, поскольку наблюдалось разрушение кислотных центров и кристаллической структуры адсорбента.

В исследовании [20] провели регенерацию использованного цеолитного адсорбента Ce/beta-40 при температуре 450°C, сначала в потоке азота в течение 2 ч, а затем в муфельной печи в течение 4 ч. Рентгеноструктурный анализ регенерированного Ce/beta-40 показал, что термическая обработка не повлияла на структуру цеолита. Процесс адсорбции проводился на модельном топливе, состоящем из дибензотиофена и толуола.

В результате регенерации адсорбционная способность по дибензотиофену снизилась с 39,2% на свежем цеолите до 31,3% и 30,4% после первой и второй регенерации, соответственно. То есть около 80% адсорбционной способности цеолита может быть восстановлено при

термической регенерации цеолитного адсорбента Ce/beta-40, что объясняется открытыми трехмерными каналами и лучшей термостабильностью адсорбента на основе бета-цеолита [20].

Поскольку процесс термической регенерации протекает при высоких температурах то важным аспектом при термической регенерации является непосредственно термическая устойчивость адсорбирующего материала. Так, в случае термической обработки неподготовленного активированного угля с преобладающим содержанием микропор, можно наблюдать уменьшение площади активной поверхности от 5 до 15 % с каждым циклом регенерации [21]. В случае же подготовленных термоустойчивых цеолитных катализаторов удается достичь до 100% регенерации насыщенных адсорбентов [22,23].

2.2 Метод химической (сольвентной) регенерации

Химический метод регенерации адсорбентов обладает рядом преимуществ, по сравнению с термическим. Растворители проявляют сильную полярность, связывают соединения серы, «вымывая» адсорбаты до тех пор, пока адсорбент не станет свободным от серы. Главным преимуществом этого метода является отсутствие выбросов H_2S и SO_x , что делает данный метод экологически чистым. Впоследствии сера может быть с легкостью отделена от растворителя и преобразована в полезные химические вещества, такие как серная кислота и другие [24].

В одном из исследований авторы промывали отработанные AgCeY цеолиты безводным этанолом с последующей сушкой и прокаливанием [25]. Массовое соотношение растворителя к цеолиту поддерживалось на уровне 30:1. Испытание проводилось в течение пяти циклов. С каждым циклом регенерации наблюдалось снижение адсорбционной емкости адсорбента и к пятому циклу достигло порядка 70 %. Такой адсорбент уже может оказаться малоэффективным в определенных случаях, когда необходимо получить высокую степень очистки топлива от серы. Также авторы отметили, что

скорость извлечения тиофенов из цеолита оказалась ниже, чем скорость извлечения бензотиофенов, что может быть связано с различием в реакционной способности соединений.

Процесс химической регенерации отработанного активированного угля для реального дизельного топлива был рассмотрен в исследовании [26]. В качестве растворителей были использованы н-октан, этанол и циклогексан. Данные сольвенты вводились в неподвижный слой и извлекали адсорбированные соединения из активированного угля при температуре 50°C. Каждый цикл регенерации продолжался в течение 81 минуты. По итогу были получены кривые адсорбции-десорбции S-соединений и углеводородов.

На рисунке 2.1 представлена зависимость общего содержания серы в адсорбенте от времени десорбции различными растворителями.

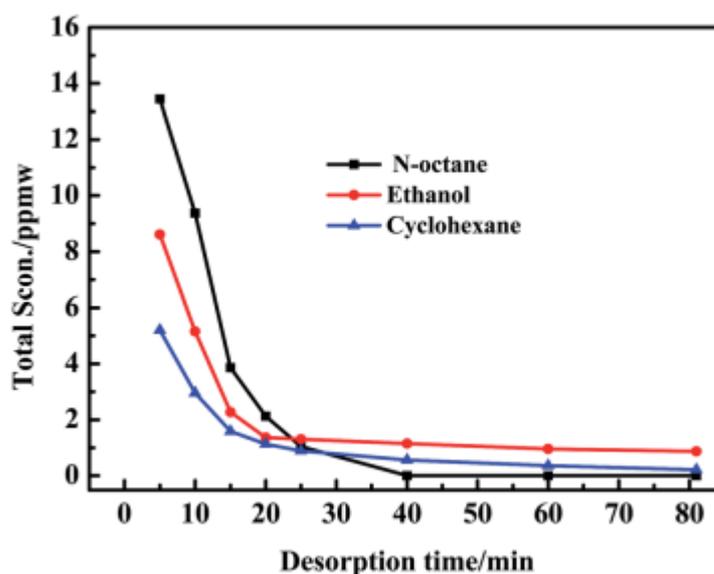


Рисунок 2.1 – Десорбционные кривые общей адсорбированной на АУ серы в течение первого цикла различными растворителями [26]

Таким образом, н-октан уже через 40 минут снизил содержание общей серы в адсорбенте до 0%. При этом при использовании этанола и циклогексана даже спустя 81 минуту эксперимента удалось зафиксировать некоторое количество серы в адсорбенте. Таким образом, авторами был сделан вывод, что эффективность регенерации активированного угля для использованных

растворителей снижается следующим образом: н-октан (100%) > этанол (80,1%) > циклогексан (58,5%).

Следующим этапом эксперимента стало исследование н-октана на возможное число циклов регенерации. Результаты опытов представлены на рисунке 3.

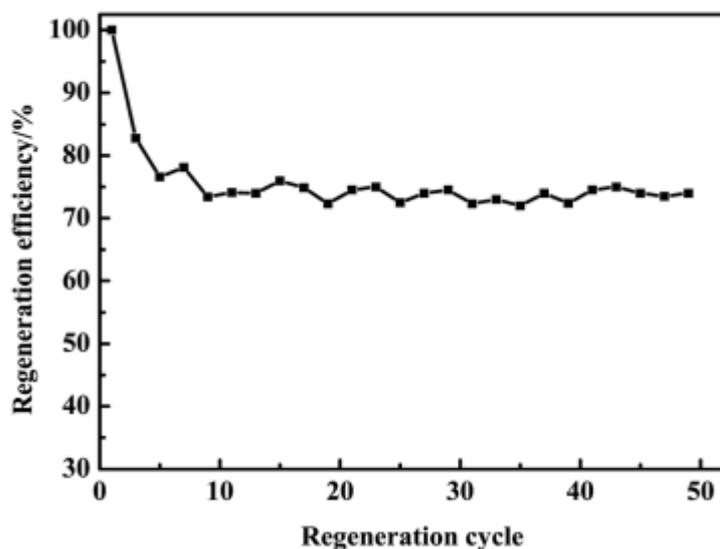


Рисунок 2.2 – Эффективность регенерации н-октана в течение 50-ти циклов [26]

Эффективность регенерации АУ составила 100% в первом цикле адсорбции–десорбции. Однако эффективность регенерации снизилась до 82,8% после 3 циклов, а к концу 50-го цикла удерживалась на уровне 73%.

Таким образом, авторы выделили н-октан как эффективный растворитель для химической регенерации активированного угля [26].

Сольвентная регенерация с помощью правильно подобранных растворителей позволяет масштабировать периодические процессы, проходящие с использованием адсорбентов и катализаторов, и в последствии проводить восстановление растворителя путем дистилляции [27]. Этот тип систем является одной из наиболее эффективных конфигураций для очистки больших объемов сточных вод и циклов адсорбции-десорбции. Регенерация растворителя позволяет более эффективно использовать адсорбент [28].

В работе [29] рассматривается химический метод регенерации дезактивированного (равновесного) катализатора процесса каталитического крекинга, использованного в качестве адсорбента для денитрогенизации и обессеривания дизельного топлива.

В процессе каталитического крекинга происходит дезактивация катализатора из-за отложения тяжелых органических продуктов и загрязняющих веществ, таких как никель, ванадий (из нефтяных фракций) и редкоземельных катионов [30]. Такой равновесный катализатор и был использован для адсорбции сернистых и азотистых соединений для последующего изучения процесса регенерации адсорбентов химическим путем в исследовании [29].

Равновесный катализатор каталитического крекинга подвергался четырем циклам адсорбции-десорбции, степень восстановления определялась как отношение между начальной адсорбционной способностью адсорбента и его адсорбционной способностью после регенерации:

$$R(\%) = \frac{\text{Адсорбционная способность после регенерации}}{\text{Первоначальная адсорбционная способность}}$$

Адсорбция проводилась на реальном дизельном топливе. Регенерацию проводили с использованием четырех растворителей: ацетона, этанола, бензола и толуола.

Отработанный адсорбент и испытуемый растворитель смешивали в конической колбе. Массовое соотношение отработанного адсорбента и растворителя составляло 1:10. Смесь выдерживали в течение 120 мин при непрерывном перемешивании (150 об/мин), температуре 25°C и атмосферном давлении. После регенерации адсорбент высушивали и использовали для повторной адсорбции. Растворитель, показавший наилучшие результаты при регенерации, применялся последовательно в течение четырех циклов (адсорбция – регенерация – сушка – новая адсорбция).

По итогу проведенных опытов наилучший результат показал этиловый спирт. В первом цикле с помощью данного растворителя удалось восстановить порядка 80% адсорбционной способности равновесного катализатора для адсорбции сернистых соединений.

После проведения четырех полных циклов адсорбции-десорбции, с использованием этанола, адсорбционная способность дезактивированного катализатора постепенно снижалась до примерно 75% в соответствии с рисунком 2.3.

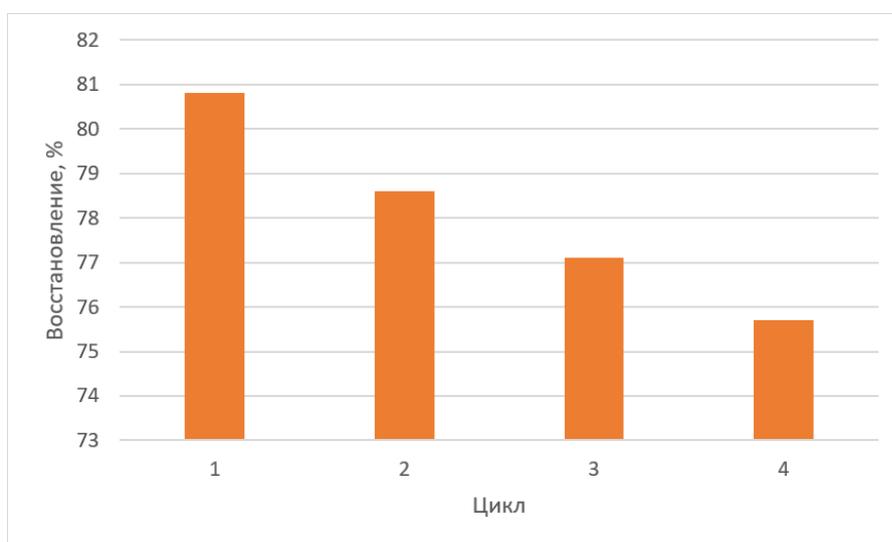


Рисунок 2.3 - Восстановление адсорбционной способности соединений серы равновесного катализатора [29]

В заключение авторы выделили возможность использования равновесных катализаторов в качестве адсорбентов с возможностью их восстановления. Так, для дезактивированного катализатора каталитического крекинга в качестве сольвента-восстановителя можно использовать этиловый спирт, недорогой в производстве и показавший высокие показатели извлечения сернистых соединений [29].

В другом исследовании [31] проводилась регенерация насыщенного тиофеном CuCeY цеолита в неподвижном слое с растворителем, содержащим смесь 30%мас. толуола и 70%мас. изооктана, в течение 4 ч с последующей реактивацией в азоте при 450°C в течение 4 ч. Десорбция составила около 90%

от первоначального содержания тиофена в адсорбенте. Также для регенерации заполненного адсорбента использовалась гелиевая среда. Результаты показали, что цеолит, восстановленный в среде гелия, обладает такими же характеристиками, как и регенерированный в азоте.

Лин и другие исследователи [32] использовали этанол в качестве десорбирующего агента для регенерации модифицированных Y-цеолитов, использованных для удаления серы, при постоянной комнатной температуре до тех пор, пока концентрация серы в промывочном растворителе не становилась неизменной. Выходящие фракции растворителя отбирались из неподвижного слоя, чтобы оценить необходимое количество растворителя. Концентрация серы в исходных фракциях составляла более 2000 мг/л. Результаты показывают, что большинство соединений серы было извлечено с использованием 20г растворителя на грамм адсорбента.

Авторы [33] исследовали эффективность регенерации адсорбентов NaY и CeY толуолом при температуре окружающей среды в течение 24 ч. Результаты показали, что цеолит NaY обладает плохими регенерационными свойствами по сравнению с адсорбентом CeY. На первом цикле регенерации удаление серы из цеолита NaY составило 7,4%. После первого цикла обессеривания удаление серы резко снизилось практически до 0%. В случае с CeY наблюдалась эффективная десорбция. После четвертого цикла обессеривания адсорбционная способность модельного дизельного топлива оставались на уровне 99,9% и снизились только на пятом цикле адсорбции-десорбции. Когда адсорбент CeY использовали при адсорбционном обессеривании дизельного топлива, начальное значение адсорбции составило 21,2 %. После пятого цикла обессеривания это значение снизилось до 18,5 %. Таким образом, исследователям удалось сохранить около 87% адсорбционной способности сернистых соединений цеолитного адсорбента CeY спустя пять циклов.

Насыщенный сорбент, приготовленный на основе углерода, регенерировали растворителем, содержащим 30%мас. бензола и 70%мас.

н-октана [34]. Для исследования регенерации проводили два параллельных опыта, в одном из которых также применялась десорбция ультразвуком. Результаты показали, что количество десорбированной серы было выше при использовании ультразвука, десорбция составила 65%_{мас.} по сравнению с 45%_{мас.} без ультразвука в статической системе при 50°C.

2.3 Сравнительный анализ методов регенерации адсорбентов

Как было упомянуто ранее, выбор метода регенерации зависит от многих факторов: структуры и природы сорбента, уровня его подготовки и модификаций, от объемов производимой продукции и других не менее важных факторов.

Термическая регенерация является более простым процессом, с точки зрения аппаратного оформления, но основной проблемой термического метода является поддержание высоких температур, что сказывается на первоначальной структуре пористых материалов, сокращая срок их службы, а также приводит к выбросу кислых газов, оказывающих серьезное воздействие на экологию. У сольвентного метода регенерации наблюдается недостаток в необходимости большого запаса растворителей и создания комплексной системы рекуперации и рециркуляции, что усложняет общий процесс обессеривания нефтяного сырья [35].

Наряду с этим регенерация растворителем является экологически чистым методом, поскольку позволяет избежать выбросов SO_x и H_2S , образующихся при термической регенерации, а также подходит для термочувствительных материалов [36].

В исследовании [37] были рассмотрены 3 наиболее популярных метода регенерации адсорбентов после удаления сернистых и азотистых соединений из дизельного топлива – термическая регенерация, регенерация ультразвуком и химическая (сольвентная) регенерация. В качестве исходного сырья было использовано модельное дизельное топливо с известным содержанием серы и

азота, а адсорбентом стал активированный уголь (АУ). Для химической регенерации были использованы два типа растворителей: диметилформамид (ДМФА) и толуол.

Перед началом адсорбции АУ был просушен в течение ночи при температуре 120 °С. Для эксперимента поддерживалось массовое соотношение АУ и дизельного топлива на уровне 1:28 в течение 24 часов. Для экстракции поглощенных компонентов использовали 50 мл растворителя на 1 г отработанного угля в течение 22 часов.

После регенерации производился расчет эффективности регенерации по формуле:

$$\begin{aligned} \text{Эффективность регенерации цикла } i &= \\ &= \frac{\text{Адсорбционная емкость АУ после регенерации}}{\text{Адсорбционная емкость свежего АУ}} * 100 \% \end{aligned}$$

По итогу проведения 3-х параллельных экспериментов были получены следующие результаты:

- Все три метода показали высокую эффективность после первого цикла регенерации, но при последующих циклах термический способ теряет свою эффективность предположительно из-за разрушения поверхности адсорбента под действием высокой температуры.
- Наибольшую эффективность показал химический метод регенерации на протяжении всех циклов.
- Эффективность комбинированного метода падает примерно на 5% после первого цикла, но при следующих циклах остается постоянной. Суть этого метода заключалась в первоначальной экстракции сернистых и азотистых соединений растворителем с последующей обработкой ультразвуком.

На рисунке 2.3.1 представлены результаты удаления дибензотиофена из модельного топлива всеми тремя методами.

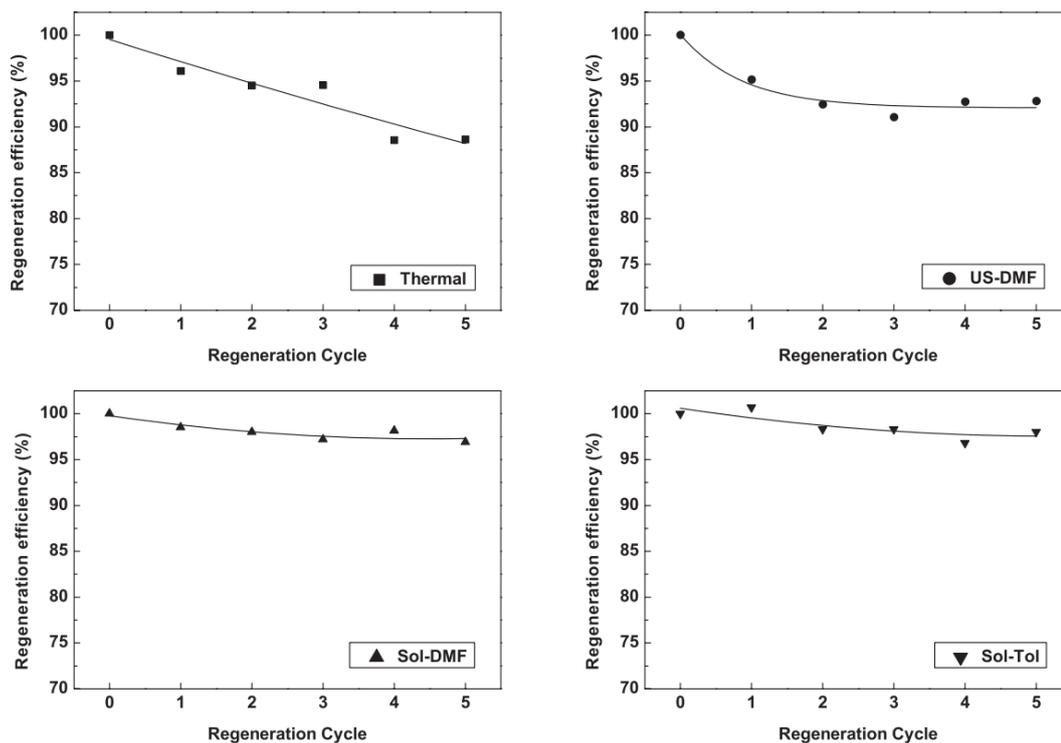


Рисунок 2.3.1 – Эффективность регенерации отработанных образцов АУ по дибензотиофену [37]

Как видно по графикам, наиболее эффективным методом для удаления сернистых соединений, в частности дибензотиофена, является метод экстракции растворителем. При этом, как ДМФА, так и толуол, обладают примерно одинаковой высокой эффективностью порядка 97% даже на пятом цикле регенерации, что подтверждается не только по десорбции дибензотиофена, но и по изменению общего содержания серы (Рисунок 2.3.2).

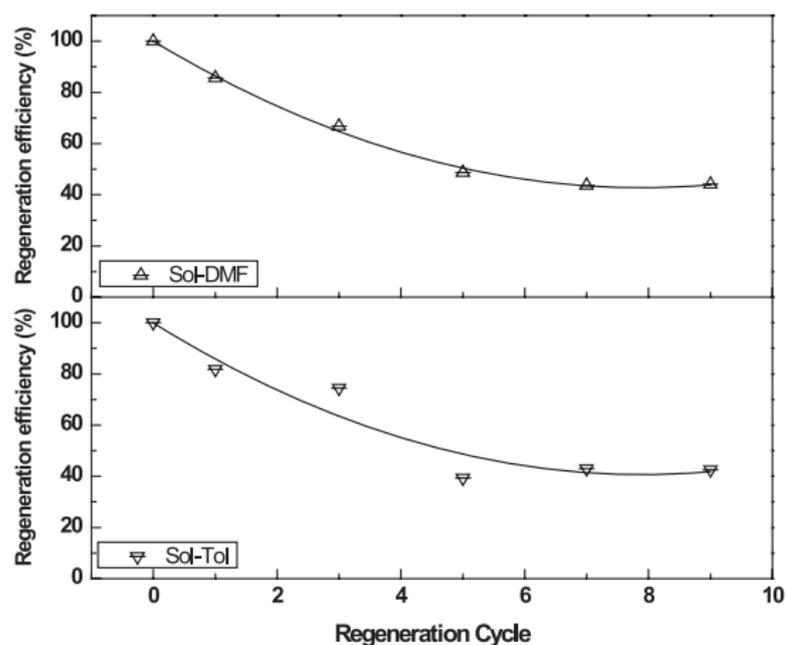


Рисунок 2.3.2 – Эффективность химической регенерации АУ по общей S [37]

Исходя из рисунка 2.3.2, можно сделать вывод, что оба растворителя обладают одинаковой эффективностью регенерации АУ после адсорбции сернистых соединений. При этом по общему содержанию сернистых соединений эффективность метода уже к 4-му циклу становится менее 60 % и скорее всего будет недостаточной для дальнейшего использования адсорбента. То же самое касается и регенерации ультразвуком, однако следует помнить, что сама по себе десорбция ультразвуком будет малоэффективна и имеет смысл только как вспомогательный метод в процессе регенерации.

В работе [38] использовались два метода регенерации (термическая и сольвентная) для исследования адсорбционных характеристик цеолитов NiCeY. После первой адсорбции цеолиты отделяли центрифугированием, сушили при 200 °С в течение ночи, а затем прокаливали при 500 °С в течение 4 часов в атмосфере воздуха для следующего цикла адсорбции. Также исследовали метод экстракции растворителем для регенерации адсорбента. Используемые цеолиты отделялись центрифугированием, промывались этанолом при комнатной температуре, а затем высушивались для следующей адсорбции. Для промывки использовали порядка 40 мл этанола на 1 г цеолита.

Как показано на рисунке 2.3.3, цеолиты, регенерированные экстракцией растворителем, имеют более высокую адсорбционную способность по сравнению с регенерацией методом термической обработки. Адсорбционная способность по сере незначительно снизилась после четвертого прогона, что свидетельствует об удовлетворительной пригодности цеолита NiCeY к повторному использованию.

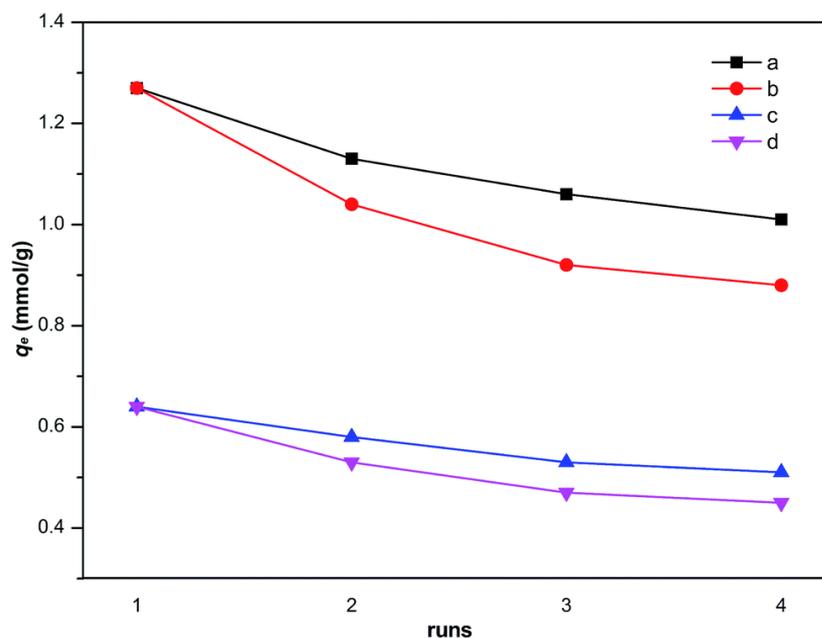


Рисунок 2.3.3 - Регенерационная адсорбция тиофена и бензотиофена на цеолитах NiCeY путем термической обработки и экстракции растворителем

(исходная концентрация серы: 1000 ppm; T = 30 °C; (a) бензотиофен, экстракция растворителем; (b) бензотиофен, термическая обработка; (c) тиофен, экстракция растворителем; (d) тиофен, термическая обработка) [38].

Таким образом, авторы [38] показали, что экстракция растворителем (этанолом) оказалась более эффективной по сравнению с термической регенерацией при восстановлении адсорбционной способности NiCeY. После четырех циклов адсорбционная способность цеолита снизилась примерно на 20% при использовании химической регенерации и на 30% после термической обработки.

Исходя из литературного обзора можно сказать, что, хотя метод химической регенерации и является более трудоемким по сравнению с

термическим, он все же обеспечивает лучшие результаты по восстановлению адсорбционной способности сернистых соединений нефтяного сырья.

Главным ограничением прогнозирования поведения различных растворителей в качестве регенерирующего агента является скудость подходящих научных данных [39], поэтому для дальнейшего исследования и совершенствования процесса регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций был выбран метод химической регенерации, как наиболее эффективный и экологически позитивный способ восстановления активности сорбентов.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический метод подразумевает экстракцию различными растворителями адсорбированных соединений с поверхности адсорбента. Такой метод считается более экологически чистым, поскольку не приводит к образованию токсичных соединений серы. В качестве регенерационных растворов используют различные органические растворители: этанол, метанол, гексан, изопропиловый спирт, ксилол, толуол и другие.

Главной сложностью при регенерации растворителями является непосредственно выбор эффективных сольвентов. Используемые растворители могут с высокой эффективностью высвобождать с поверхности адсорбента одни вещества, но быть недейственными для других соединений, поэтому задачей проведенных экспериментов найти эффективные растворители для извлечения сернистых соединений, содержащихся в реальных дизельных фракциях.

3.1 Объекты и методы исследования

Для проведения экспериментов были использованы различные адсорбенты, образцы дизельной фракции и сольвенты. Используемые растворители были выбраны на основе проведенного литературного анализа, где отмечалась их высокая эффективность при регенерации адсорбентов, использованных для обессеривания модельного топлива.

Характеристика использованных для регенерации сольвентов представлена в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.2 – Характеристика сольвентов

№	Растворитель	Химическая формула	Плотность при 20 °С, г/см ³	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
1	Н-Гептан	C ₇ H ₁₆	0,683 – 0,684	98,0 – 100,5	100
2	Эфир петролейный	-	0,640 – 0,700	40,0 – 70,0	~82

	40 – 70				
3	Изобутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	0,801 – 0,802	107,0 – 108,0	74
4	Этиловый спирт	C_2H_5OH	0,789 – 0,790	78,0 – 79,0	46

В процессе изучения литературы было зафиксировано довольно малое количество исследований по регенерации силикагелей, при этом в процессе проведения текущих экспериментов силикагель показал наилучшие значения адсорбции сернистых соединений. Поэтому для исследования по большей части применялись различные силикагели.

Характеристика использованных адсорбентов представлена в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.3 – Характеристика адсорбентов

№	Адсорбент	Диаметр зерен, мм	Массовая доля зерен, %	Насыпная плотность, г/дм ³ , не менее	Влагоемкость, %
1	Силикагель КСКГ	2,8 – 7	94	400	83
2	Силикагель АСКГ	0,2 – 0,5	95	400	90
3	Цеолит NaX	3,5 – 4,5	98	660	90

Для регенерации использовались различные дизельные фракции, полученные путем перегонки подготовленной нефти с пределами кипения 180 – 320 °С. Кроме того, проводились эксперименты по регенерации адсорбента, использованного для обессеривания модельного дизельного топлива с известным содержанием общей серы и компонентным составом.

Для исследуемых образцов были определены физико-химические характеристики, которые представлены в таблицах 3.1.3 и 3.1.4.

Таблица 4.1.3 – Характеристика дизельных фракций

Показатель	Образец I	Образец II
Плотность при 20 °С (ГОСТ 3900-85), кг/м ³	0,816	0,850
Содержание серы (ГОСТ Р 51947-2002), % _{мас.}	0,660	1,049
Фракционный состав (ГОСТ 2177-99)		
t _{н.к.}	152	169
50 %	197	205
80 %	280	300
t _{к.к.}	310	312

Таблица 3.1.5 – Характеристика модельного топлива

Компонентный состав, % _{мас.}	Значение
Цетан	58,2
1-метилнафталин	27,2
Ц-гексан	13,6
Бензотиофен	1

3.2 Методика проведения экспериментов

Для изучения химической регенерации адсорбентов обессеривания ДТ был проведен ряд экспериментов на цеолитах и силикагеле, исследовано влияние различных параметров на результат десорбции, с отдельными образцами проведены повторные эксперименты по адсорбции.

Исследование регенерации адсорбентов включало 3 основных этапа:

1. Проведение адсорбции сернистых соединений из образца ДФ.
2. Регенерация отработанного адсорбента сольвентами и сушка при температуре 120-130°С.
3. Повторное проведение адсорбции на регенерированном сорбенте для проверки сохранения адсорбционной способности.

Процесс регенерации проводился в неподвижном слое адсорбента в плоскодонной колбе. В процессе исследования к навеске отработанного адсорбента добавлялось в определенном соотношении некоторое количество сольвента и поддерживались на заданном уровне все параметры системы. По

истечении регенерации в образце растворителя определялось общее содержание серы, проводились расчеты десорбции, а восстановленный адсорбент подвергался сушке при температуре 120 – 130°C и направлялся на второй цикл адсорбции. Использованная установка для регенерации представлена на рисунке 3.2.1.

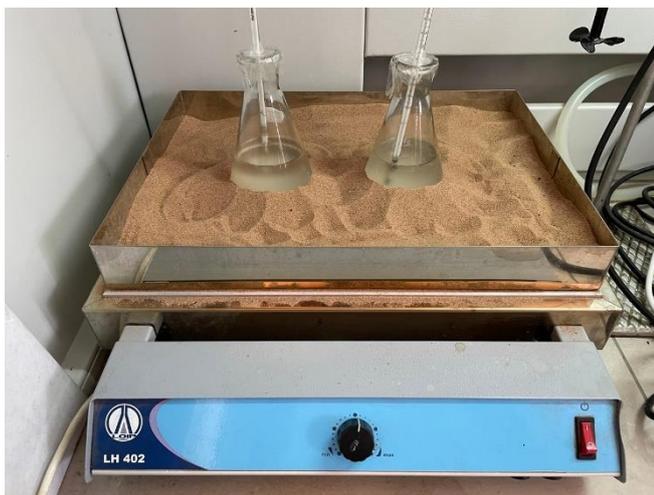


Рисунок 3.2.1 – Установка для регенерации отработанного адсорбента

Расчет показателей эффективности регенерации проводился двумя методами. Первый метод состоял в аналитическом расчете количества десорбированной общей серы по формуле:

$$\varphi = \frac{C_p^S \cdot (M_p + M_{ДФ}) - m_{ДФ}^S \cdot 1000}{m_{адс}^S} \left[\frac{\text{мг}}{\text{г}} \right] = \frac{m_p^S - m_{ДФ}^S}{m_{адс}^S} \cdot 100 \% [\%], \text{ где}$$

C_p^S - концентрация серы в растворителе после регенерации, %_{мас}.

M_p – масса растворителя, мг;

$M_{ДФ}$ – масса ДФ, мг

$m_{адс}^S$ – исходная масса серы в адсорбенте, г

m_p^S – масса серы в растворителе после регенерации, г;

$m_{ДФ}^S$ – масса серы в адсорбированной ДФ, г

Данный метод стоит считать приближенным, по которому можно проводить сравнение эффективности регенерации при изменении различных параметров исследуемого процесса (температуры, давления, количества растворителя и т.д.).

В случаях, когда задачей является непосредственное точное определение эффективности регенерации, следует проводить сравнение значений адсорбции регенерированного адсорбента и свежего по формуле:

$$R(\%) = \frac{\text{Адсорбционная способность после регенерации}}{\text{Первоначальная адсорбционная способность}}$$

3.3 Исследование эффективности сольвентов

На основании рассмотренной литературы был выбран ряд растворителей, показавших хорошие результаты по восстановлению адсорбционной способности адсорбентов обессеривания нефтяного сырья. В этот список вошли следующие органические растворители: гептан, петролейный эфир 40 – 70, изобутиловый спирт и этанол.

Согласно ранее описанной методике была проведена регенерация силикагеля, использованного для обессеривания реальной дизельной фракции, с применением каждого сольвента в объемном соотношении 1 : 6 (адсорбент : растворитель). Остальные условия проведенного эксперимента представлены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Условия эксперимента по выбору сольвента

№	Растворитель	Образец ДФ	Адсорбент	Массовое соотношение (Адсорбент: сольвент)	τ, ч	t, °С
1	Н-гептан	Образец I	Силикагель АСКГ	1:4	3	24
2	Петролейный эфир 40-70			1:4		
3	Изобутиловый спирт			1:4,8		
4	Этанол			1:4,7		

После проведения эксперимента силикагель был прокален в печи при температуре 120 °С в течение 3 часов и подготовлен ко второму циклу адсорбции.

Сравнение рассчитанной эффективности десорбции трех растворителей представлено на рисунке 3.3.1.

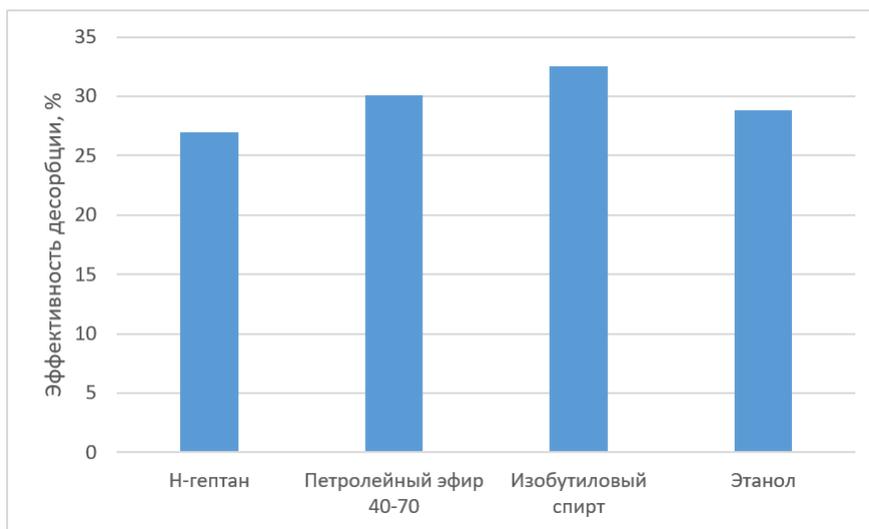


Рисунок 3.3.1 – Эффективность регенерации различных растворителей

После регенерации адсорбенты были повторно использованы для извлечения сернистых соединений. Сравнение эффективности адсорбции свежего и регенерированного силикагеля представлены на рисунке 3.3.2.

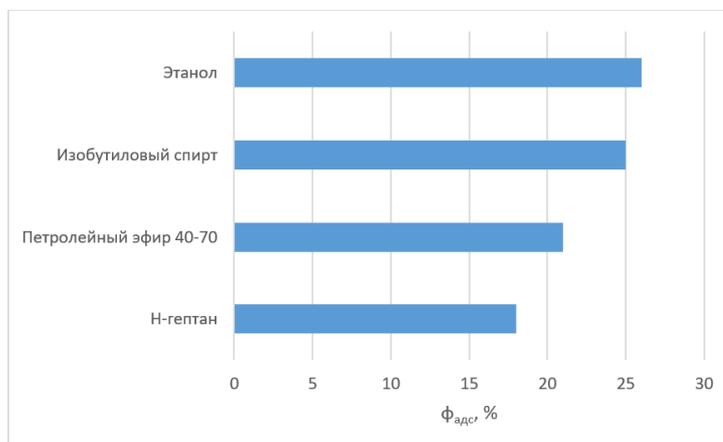


Рисунок 3.3.2 – Сравнение эффективности адсорбции свежего адсорбента с регенерированным

Таким образом, наиболее эффективными сольвентами оказались изобутиловый спирт и этанол. С их помощью удалось сохранить порядка 62 - 65 % адсорбционной способности силикагеля после регенерации.

3.4 Выбор эффективного соотношения адсорбента и растворителя

Целью следующего этапа исследований было определить, как влияет увеличение количества сольвента на степень экстракции сернистых соединений. На основании предыдущего эксперимента для дальнейшего исследования в качестве сольвента был выбран изобутиловый спирт, как один из наиболее эффективных регенерирующих агентов. В качестве адсорбентов использовались цеолит типа NaX и силикагель КСКГ. Остальные параметры системы приведены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1 – Параметры системы

№	Растворитель	Образец ДФ	Адсорбент	Массовое соотношение (Адсорбент: сольвент)	τ , ч	t , °C
1	Изобутиловый спирт	Образец I	Силикагель КСКГ	1:8	3	24
2				1:13		
3				1:8		
4				1:13		

Результаты рассчитанной эффективности десорбции и сравнительный график представлены в таблице 3.4.2 и на рисунке 3.4.1.

Таблица 3.4.2 – Расчетная эффективность десорбции

Адсорбент	Объем изобутанола, мл	φ , мг/г	φ , %
Силикагель КСКГ	50	80,1	8,01
	80	79,7	7,97
Цеолит NaX	50	206,9	20,69
	80	259,9	25,99

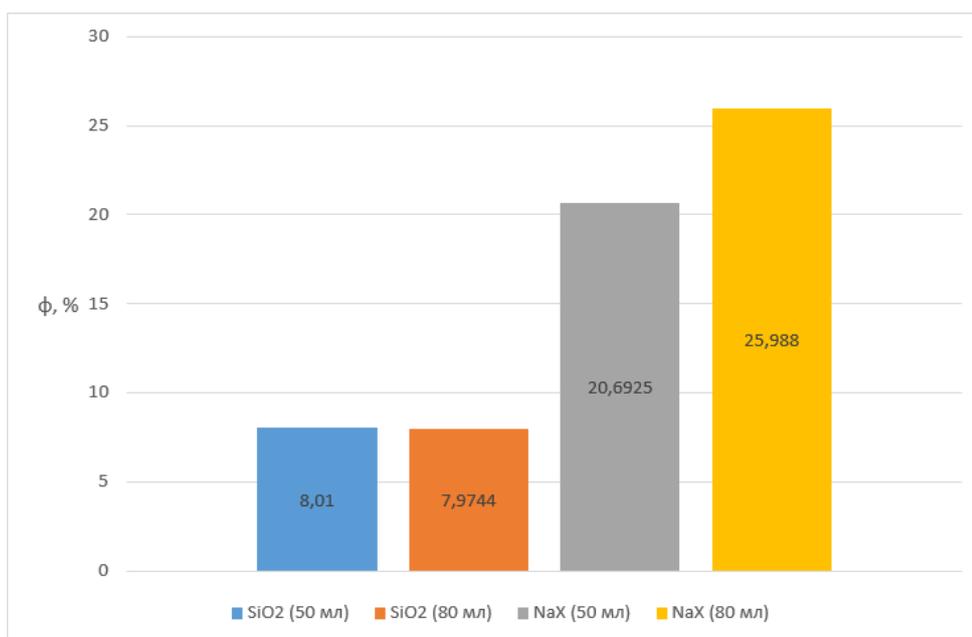


Рисунок 3.4.1 - Сравнение эффективности десорбции серы на адсорбентах

По полученным данным видно, что увеличение количества растворителя не привело к изменению степени десорбции на силикагеле, на цеолите же наблюдается рост эффективности регенерации примерно на 5%. Однако, нужно понимать, что процесс адсорбции на данных сорбентах проводился в неподвижном слое и в результате не удалось получить удовлетворительных результатов адсорбции, поэтому и значения степени десорбции на более заполненных адсорбентах могут быть иными. Однако на основании других экспериментов было принято минимальное необходимое массовое соотношение адсорбента к растворителю, равное 1:4.

3.5 Выбор оптимальной температуры регенерации адсорбентов

Следующим этапом исследований было нахождение оптимальной температуры проведения регенерации.

Согласно методике, были проведены эксперименты по регенерации на двух образцах силикагеля, использованных для адсорбции сернистых соединений из двух различных образцов ДФ.

Для проведения анализа влияния температуры на степень десорбции, проводились эксперименты с различными температурами, из которых выбирался оптимальный режим. В процессе проведения эксперимента было выявлено, что увеличение концентрации серы в растворителе происходит в первые 1,5 часа эксперимента, при дальнейшем проведении наблюдаются колебания значений содержания серы в образцах сольвента, поэтому это время и было выбрано для проведения последующих экспериментов. Все условия эксперимента по регенерации представлены в таблице 3.5.1.

Таблица 3.5.1 – Условия процесса регенерации при изменении температуры

№	Растворитель	Образец ДФ	Адсорбент	Массовое соотношение (Адсорбент: сольвент)	τ , ч	t , °C
1	Изобутиловый спирт	Образец I	Силикагель КСКГ	1:17	1,5	24
2				1:17		40
3		Образец II		1:10		60
4				1:10		80

В результате увеличение температуры с 24 до 40°C привело к увеличению эффективности десорбции с 5,4 до 22,2% по расчетному удалению серы из адсорбента.

Увеличение температуры с 60 до 80°C не привело к увеличению десорбированных сернистых соединений. Результаты представлены в таблице 3.5.2.

Таблица 3.5.2 – Влияние температуры на эффективность десорбции

Адсорбент	АСКГ : и-бутанол	Температура, °C	φ , мг/г	φ , %
Силикагель КСКГ	1 : 17	24	53,9	5,4
	1 : 17	40	222	22,2
	1 : 10	60	79,6	7,9
	1 : 10	80	23,2	2,3

Ориентируясь на эффективность регенерации можно сказать, что оптимальной температурой при регенерации высокодисперсного силикагеля изобутанолом является температура в 40°C, однако напомним, что второй образец силикагеля использовался с более сернистой ДФ, поэтому в данном случае объективным сравнением можно назвать количество удаленной серы на один грамм растворителя. Проведем такой анализ и составим графическое сравнение (Рисунок 3.5.1).

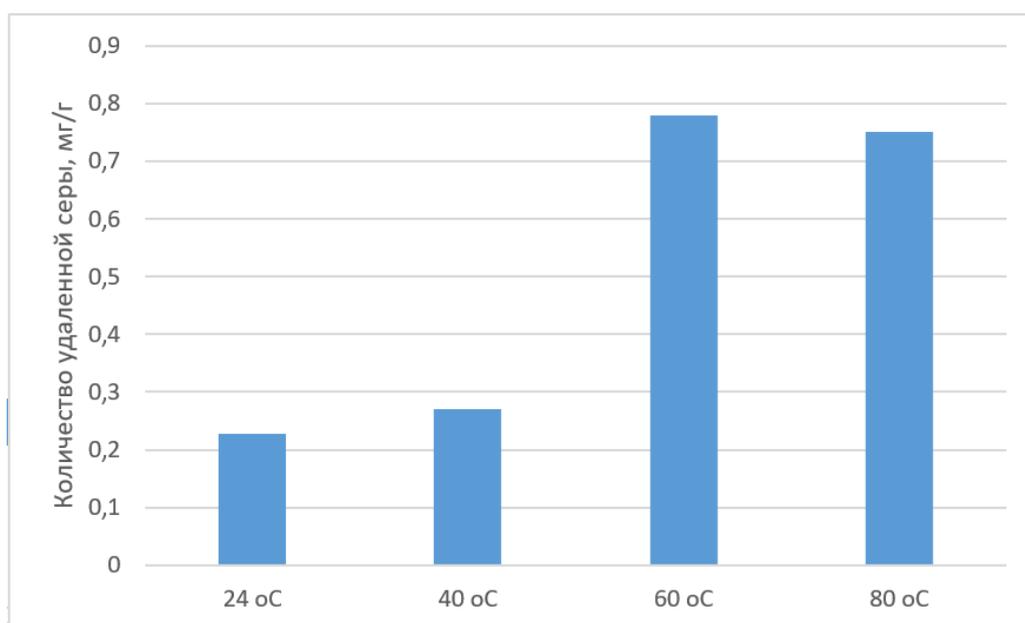


Рисунок 3.5.1 - Изменение эффективности десорбции от температуры

Сравнивая полученные данные, можно сказать, что при 60°C на 1 грамм введенного растворителя будет приходиться наибольшее количество сернистых соединений. Примем данную температуру как наиболее эффективную при проведении дальнейших экспериментов. Однако при проведении повторных циклов адсорбции на регенерированных адсорбентах не удалось получить приемлемых значений адсорбции. Это может быть связано с слишком крупным размером зерен силикагеля, использованного в экспериментах, поскольку даже на свежем адсорбенте результаты адсорбции зачастую были малоудовлетворительными. В связи с этим, дальнейшие

эксперименты по адсорбции – десорбции проводились на высокодисперсном силикагеле АСКГ с $d_3 = 0,2 - 0,5$ мм.

В следующем эксперименте были обобщены результаты ранее проведенных экспериментов. Регенерация проводилась в неподвижном слое на высокодисперсном силикагеле АСКГ ($d_3 = 0,2 - 0,5$ мм) при температуре 60°C и атмосферном давлении. Эти и остальные условия эксперимента представлены в таблице 3.5.3.

Таблица 3.5.3 – Условия эксперимента при 60 °С

№	Растворитель	Образец ДФ	Адсорбент	Массовое соотношение (Адсорбент: сольвент)	τ , ч	t , °С
1	Изобутиловый спирт	Образец II	Силикагель АСКГ	1:7,6	1,5	60
2	Этанол					

По окончании десорбции измерено общее содержание серы в растворителе, а адсорбирующий материал просушен для проведения повторного цикла адсорбции. Результаты расчета эффективности представлены в таблице 3.5.4 и на рисунке 3.5.2.

Таблица 3.5.4 – Результаты расчета регенерации этанолом и и-бутанолом

Образец	Растворитель	φ , мг/г	φ , %
Силикагель АСКГ	И-бутанол	376	37,7
	Этанол	86,4	6,4

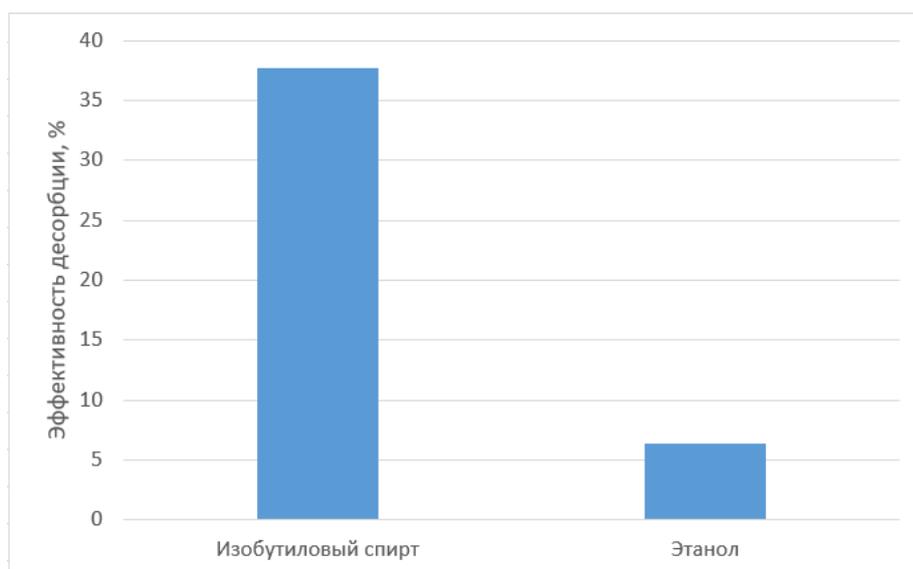


Рисунок 3.5.2 – Эффективность регенерации силикагеля АСКГ ($d_3 = 0,2 - 0,5$ мм)

В результате рассчитанная эффективность регенерации изобутанола составила порядка 38%, а этанола примерно 6,5%. Однако при проведении повторного цикла адсорбции значение эффективности адсорбции силикагеля, регенерированного этанолом, превысило значение адсорбции свежего сорбента (Рисунок 3.5.3).

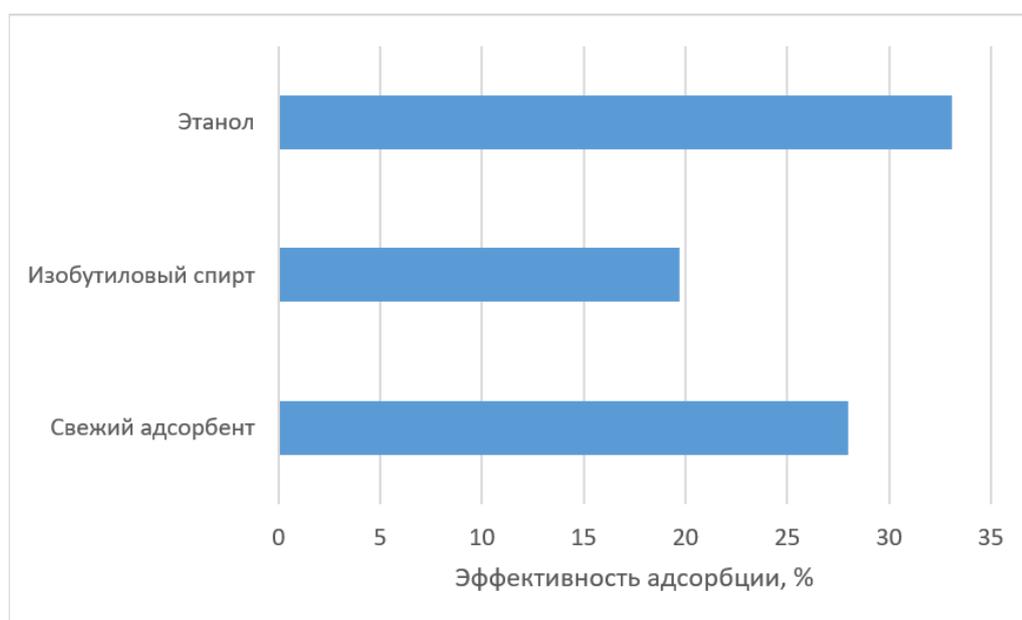


Рисунок 3.5.3 – Эффективность адсорбции свежего и регенерированного силикагеля АСКГ ($d_3 = 0,2 - 0,5$ мм)

В связи с этим можно предположить, что при измерении общего содержания серы в этаноле возникла ошибка, тогда был проведен повторный эксперимент при аналогичных условиях, только с меньшим содержанием серы в ДФ и адсорбенте после эксперимента.

На рисунке 3.5.4 представлено сравнение заполненного силикагеля до регенерации и восстановленного настоящим методом образца.



Рисунок 3.5.4 – Восстановление активности силикагеля АСКГ изобутанолом

Результаты повторного опыта представлены в таблице 3.5.5 и на рисунке 3.5.5.

Таблица 3.5.5 – Расчет эффективности регенерации этанолом и и-бутанолом

Образец	Растворитель	φ , мг/г	φ , %
Силикагель АСКГ	И-бутанол	592	59,2
	Этанол	673,8	67,4

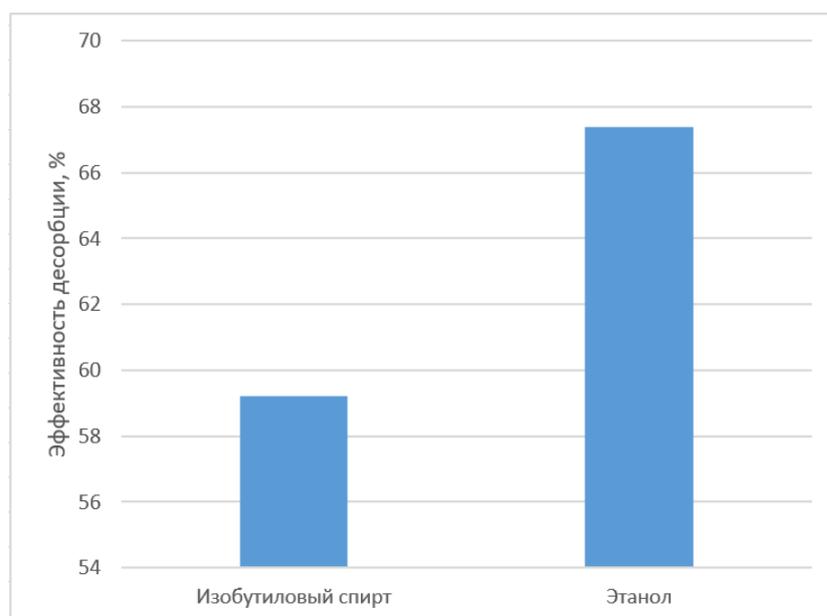


Рисунок 3.5.5 - Эффективность регенерации силикагеля АСКГ ($d_3 = 0,2 - 0,5 \text{ мм}$)

В результате повторного эксперимента эффективность регенерации силикагеля и-бутанолом составила примерно 60 %, а этанолом – около 68 %.

3.6 Использование смеси растворителей для регенерации

Исходя из источников [7, 8], важным фактором при химической регенерации отработанных адсорбентов является создание смеси полярного и неполярного растворителя. Такая смесь позволяет более эффективно связывать молекулы регенерационного раствора с поверхностью адсорбента и экстрагировать сернистые соединения.

На этом этапе исследования было проведено сравнение эффективности регенерации смесью двух растворителей: этанола и гептана. В качестве адсорбента был взят силикагель АСКГ, использованный для адсорбции бензотиофена из модельного дизельного топлива.

Использование модельного топлива с известным составом и содержанием сернистых соединений в подобных экспериментах необходимо для полноценного изучения регенерации, обоснования выбора необходимых

сольвентов и исследования взаимной растворимости адсорбированных веществ и растворителей.

Условия эксперимента представлены в таблице 3.6.1.

Таблица 3.6.1 – Условия проведения эксперимента

№	Растворитель	Образец ДФ	Адсорбент	Массовое соотношение (Адсорбент: сольвент)	τ , ч	t , °C
1	Этанол и гептан (50:50)	Модельное топливо	Силикагель АСКГ	1:4	1,5	60
2	Этанол					

После проведения регенерации проведено повторное испытание по адсорбции. Сравнение результатов по эффективности извлечения БТ свежим силикагелем и регенерированным представлены на рисунке 3.6.1.

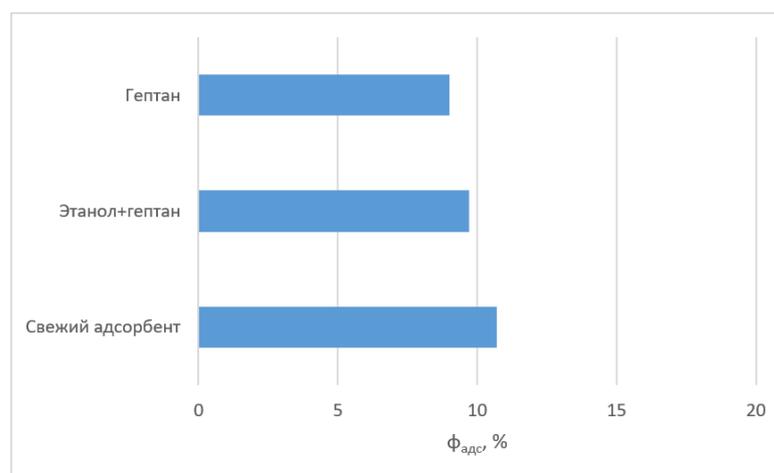


Рисунок 3.6.1 – Сравнение эффективности адсорбции свежего и восстановленного АСКГ

Таким образом, при использовании смеси растворителей удалось добиться более высокой степени восстановления (более 90%) адсорбционной способности силикагеля, заполненного бензотиофеном, адсорбированным из модельного топлива.

3.7 Разработка технологической схемы регенерации отработанного адсорбента

Следующим этапом работы было создание технологической схемы исследованного процесса регенерации, при разработке которой задачей было учесть весь адсорбционно-десорбционный процесс обессеривания дизельных фракций. Процесс регенерации отработанного адсорбента следует проводить непосредственно в адсорбционной колонне, без его выгрузки из основного аппарата [9]. Кроме того, разработанная схема процесса, помимо восстановления самого адсорбента, должна также включать в себя блок регенерации использованного сольвента с целью его рециркуляции. На основании рассмотренных литературных источников была составлена схема регенерации отработанного адсорбента обессеривания дизельных фракций, которая представлена на рисунке 4.1.

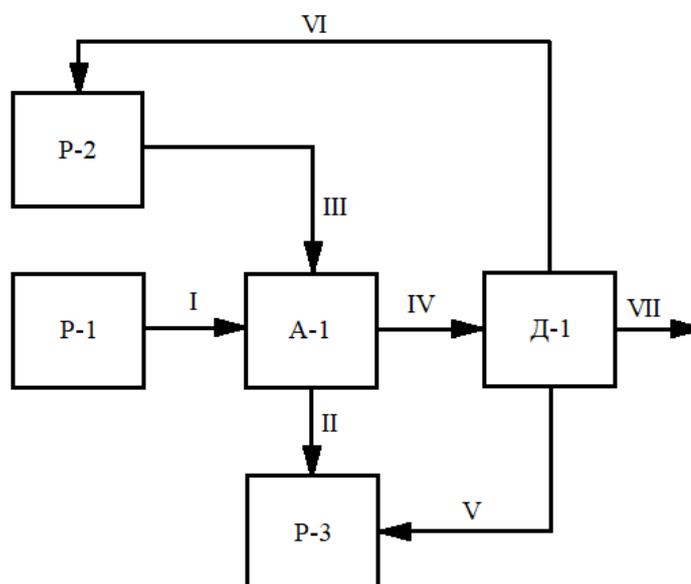


Рисунок 4.1 – Примерная схема регенерации отработанного адсорбента:

P-1 – Резервуар хранения нефтяного сырья; P-2 – Резервуар хранения сольвента;

P-3 – Резервуар хранения очищенного сырья; A-1 – адсорбционная колонна;

Д-1 – Колонна ректификации отработанного сольвента

Согласно данной схеме адсорбция и десорбция происходит в одном аппарате – адсорбционной колонне. В адсорбер А-1 подается сырье (поток I) для адсорбции сернистых соединений. Очищенное сырье направляется в резервуар хранения Р-3. После адсорбции в А-1 подается регенерационный раствор для экстракции поглощенных сернистых соединений и нефтяного сырья. Далее потоком IV смесь растворителя, дизельной фракции и сернистых соединений направляется в колонну разделения Д-1, откуда восстановленный сольвент отправляется на рецикл (поток VI), очищенное нефтяное сырье в Р-3, а выделенные сернистые соединения потоком VII направляются на утилизацию.

Таким образом, предложенная схема включает помимо блока регенерации самого адсорбента, также и блок отделения отработанного сольвента от растворенных в нем примесей. Преимуществом такой схемы является отсутствие необходимости в проектировании и реализации дополнительного аппарата для регенерации адсорбента, поскольку процесс десорбции осуществляется непосредственно в адсорбере.

3.8 Поверочный расчет десорбера

3.8.1 Расчет основных параметров регенерации

После составления технологической схемы задачей стало провести поверочный расчет основного аппарата – адсорбционно-десорбционной колонны. Расчет параметров десорбции является неотъемлемой частью при проектировании адсорбера-десорбера.

В данном случае задачей было провести расчет процесса химической регенерации адсорбента десульфуризации дизельной фракции, определить такие параметры, как время регенерации, количество загрузок и расход сольвента.

Для решения поставленной задачи были получены исходные данные, представленные в таблице 5.1.1.

Таблица 5.1.1 – Основные параметры процесса

Наименование показателя	Значение
1) Плотность (ГОСТ 3900- 85) при 20 °С, кг/м ³	816
2) Содержание общей серы (ГОСТ Р 51947 - 2002), % масс. начальное/конечное	1,0/0,5
3) Фракционный состав (ГОСТ 2177-99)	
t н.к.	142
10 %	180
50 %	255
80 %	305
t к.к.	310
Масса силикагеля, кг	879,2
Температура, °С	20-100
4) Расход ДФ, м ³ /ч	30
5) Время адсорбции, ч	12,12
6) Режим процесса	Периодический
7) Адсорбент	Силикагель

Требуемое качество регенерированного адсорбента:

- Содержание серы– 0,1 % масс.

Расчет десорбции проведем на примере изобутилового спирта, показавшего высокие значения эффективности регенерации силикагелей.

Рассчитаем необходимый расход растворителя для регенерации.

Время адсорбции = 12,12 ч

Расход ДТ = 30 м³/ч

Масса ДТ за весь цикл адсорбции = 816·30·12,12=296 698 кг.

Масса серы до адсорбции = 296 698 · 0,01 = 2967 кг.

Количество адсорбированной серы = 2967 · 0,5 = 1483,5 кг.

Исходя из проведенных экспериментов примем, что адсорбент оставляет на себе 50 % ДФ от собственной массы.

Содержание серы в адсорбенте = $\frac{1483,5}{879,2 \cdot 12,12 + 1483,5 + 879,2 \cdot 12,12 / 2} \cdot 100\% = 8,5\%$.

Таким образом, задачей десорбции является уменьшение концентрации серы в адсорбенте с 8,5 % до 0,1 %.

Исходя из проведенных лабораторных экспериментов, примем, что при введении растворителя происходит полное удаление адсорбированной ДФ, при этом удаление сернистых соединений происходит с эффективностью в 30 % при времени контакта 1,5 ч и температуре 60 °С. Так, на 1 г введенного растворителя будет приходится 0,3 г серы. Таким образом, для удаления 1483,5 кг адсорбированной серы понадобится 4945 кг изобутилового спирта.

Зная плотность изобутилового спирта, найдем необходимый для регенерации объем сольвента:

$$V_{\text{сп}} = \frac{4945}{802} = 6,17 \text{ м}^3$$

Далее рассчитаем объем рабочей зоны аппарата, чтобы задаться необходимым количеством загрузок регенерационного раствора.

$$V_{\text{р.з.каж.}} = V_{\text{к}} + V_{\text{ц}} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot 0,455 \cdot (0,5^2 + 2^2 + 0,5 \cdot 2) + 1,272 \cdot \pi \cdot \frac{2^2}{4} = 6,5 \text{ м}^3$$

С учетом порозности слоя исходного адсорбента и насыпного гравия получим:

$$V_{\text{р.з.ист.}} = 6,5 - V_{\text{КСК ист.}} - V_{\text{гр.ист.}} = 6,5 - \frac{879,2}{400} \cdot 0,5 - 0,314 \cdot 0,6 = 5,2 \text{ м}^3$$

Объем оставшейся цилиндрической части равен 0,8 м³.

Таким образом, с учетом объемов верхней крышки, разгрузочных и загрузочных люков, патрубков и так далее, необходимый объем растворителя можно ввести в аппарат за один цикл, при этом весь адсорбент будет погружен в регенерационный раствор.

Тогда время регенерации отработанного адсорбента составит:

$$\tau = \frac{100}{30} \cdot 1,5 = 5 \text{ ч}$$

Рассчитаем расход растворителя по полученным данным:

$$Q = \frac{6,17}{5} = 1,23 \text{ м}^3/\text{ч}$$

После регенерации адсорбент следует подвергнуть сушке, а отработанный регенерационный раствор направить на перегонку для выделения сернистых соединений и очистки растворителя.

3.8.2 Расчет тепловой изоляции десорбера

При расчете тепловой изоляции аппарата задачей является определить необходимую толщину изолирующего материала, которая позволит максимально возможно снизить затраты на поддержание выбранного теплового режима.

Для расчета толщины тепловой изоляции воспользуемся уравнением:

$$\alpha_B(t_{\text{ст}2} - t_B) = \frac{\lambda_{\text{и}}}{\delta_{\text{и}}} \cdot (t_{\text{ст}1} - t_{\text{ст}2})$$

где: α_B – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²К);

$t_{\text{ст}2} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ – температура изоляции со стороны окружающей среды

$t_{\text{ст}1} = 59 \text{ }^\circ\text{C}$ – температура изоляции со стороны аппарата (принимается на 1 – 2 °С меньше температуры в аппарате);

t_B – температура окружающей среды (воздуха), °С, (средняя температура зимой - 20 °С);

$\lambda_{\text{и}}$ – коэффициент теплопроводности изоляционного материала, Вт/(м·К).

В качестве изоляционного материала примем совелит с коэффициентом теплопроводности 0,08 Вт/(м·К).

Тогда толщина изоляции будет равна:

$$\alpha_B = 9,74 + 0,07 \cdot (t_{\text{ст}2} - t_B) = 10,44$$

$$q_{\text{пот}} = \alpha_B \cdot (t_{\text{ст}2} - t_B) = 104,4 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$$

$$\delta_{\text{и}} = \frac{\lambda_{\text{и}} \cdot (t_{\text{ст1}} - t_{\text{ст2}})}{q_{\text{пот}}} = 5,2 \text{ см}$$

3.9 Пути утилизации серосодержащих отходов

В процессе обессеривания дизельных фракций неизбежно накопление большого количества отходов, содержащих различные сернистые соединения, которые будут не только занимать большую земельную площадь, но и вступая в различные химические превращения, образовывать токсичные соединения, наносящие большой вред окружающей среде как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе.

Одна из важнейших задач комплексной переработки нефти – выделение и квалифицированное использование ее гетероатомных компонентов. Сера является важнейшим из гетероэлементов, присутствующих в нефти. В малых количествах в нефти часто присутствуют свободная сера и сероводород. Основная часть серы в нефти представлена в виде ее сераорганических соединений меркаптанов, тиофенов, сульфидов, дисульфидов, циклических сульфидов.

В связи с этим утилизация серы и сернистых соединений является актуальной проблемой на сегодняшний день.

В процессах утилизации или обезвреживания отходов используются различные физические, физико-химические, биохимические и другие известные методы, применяемые в химической технологии. Отходы обычно представляют собой сложные гомогенные или гетерогенные системы, поэтому основной сложностью является выбор рационального метода их разделения по фазам и компонентам с последующим использованием или удалением конечных продуктов.

В основном утилизация подобных отходов состоит в их изоляции от природных источников, однако многие сернистые соединения можно использовать в различных превращениях, чтобы получать ценные продукты.

Так, элементная сера, образующаяся в виде отходов, является ценным продуктом для осуществления различных химических процессов с целью получения разнообразных ценных товарных продуктов по известным технологиям [40].

В настоящий момент одним из наиболее перспективных путей реализации серосодержащих отходов нефтяных и других отраслей промышленности является их использование в качестве вторичного сырья для получения экологически безопасных биологически активных препаратов (ростостимулирующих, дезинфицирующих и т.д.) как органической, так и неорганической природы, обладающих высокой эффективностью, достаточно низкой себестоимостью и относительно простотой синтеза [41]. К таким органическим соединениям можно отнести малоизученные серосодержащие производные пиперидинового ряда, а из неорганических соли аммония (персульфат, тиосульфат, сульфат, гидросульфат) и соли различных металлов, которые найдут широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, например, в сельском хозяйстве в качестве удобрений, в ветеринарии в качестве дезинфицирующих средств и для лечения некоторых заболеваний животных.

Также известны методы по переработки серы в серобетон [42,43], который обладает рядом преимуществ по сравнению с цементным бетоном, однако данная технология не может быть полноценно реализована из-за низкой термостойкости получаемого строительного материала.

3.10 Обсуждение результатов и выводы

В результате проведенных экспериментов были описаны эффективные способы химической регенерации адсорбентов, использованных для обессеривания прямогонных дизельных фракций, а также определены наиболее результативные параметры проведения процесса.

Так, лучшим образом себя показали такие сольвенты как бутиловый спирт, этанол и смесь этанола и н-гептана. С использованием данных растворителей удалось в большей степени сохранить адсорбционную способность силикагеля АСКГ по сернистым соединениям и успешно провести повторный цикл адсорбции.

При этом оптимальными параметрами регенерации данного адсорбента можно считать температуру 60°C при атмосферном давлении с массовым соотношением адсорбента и растворителя примерно 1:6 – 8.

Помимо проведенных экспериментов в результате работы была разработана технологическая схема исследованного процесса регенерации без выгрузки адсорбирующего материала, в которой помимо регенерации адсорбента также была учтена и реализована система по восстановлению растворителя, в качестве которой может выступать колонна дистилляции, позволяющая осуществить рецикл регенерационного раствора.

После разработки технологической схемы был произведен поверочный расчет основного аппарата – десорбера, рассчитаны основные параметры процесса: время регенерации, количество загрузок сольвента и необходимый объем. Кроме этого были рассмотрены возможные пути утилизации выделяющихся сернистых соединений.

7 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций с целью совершенствования данного процесса.

Требования к дизельному топливу постоянно ужесточаются. Это связано с повышением качества, продуктивности работы двигателей и сохранением экологии. Одним из основных соединений, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, являются сернистые соединения. Они вызывают коррозию металлических частей, отравляют катализаторы в процессе облагораживания топлива, вызывают раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и образование кислотных дождей.

Самым крупнотоннажным процессом, направленным на снижение содержания серы в дизельном топливе, на нефтеперерабатывающем заводе является процесс гидроочистки (ГО). Но проблема этого процесса заключается в его несовременности в отличие от исследуемого перспективного процесса адсорбционной очистки.

Данная альтернатива позволяет удалить тугоплавкие ароматические сернистые соединения, использует более мягкие условия процесса, требует меньших эксплуатационных и капитальных затрат и не принуждает к использованию дорогостоящих катализаторов. Поэтому данный способ сероочистки может не только упростить технологию, но и привести к снижению себестоимости производимого дизельного топлива.

Однако к любым адсорбирующим материалам предъявляется ряд требований, обязательным из которых является регенерация сорбентов. Без восстановления адсорбционной способности любой крупнотоннажный адсорбционный процесс будет экономически невыгодным, поскольку будет приводить к большому количеству отходов, требующих правильной утилизации.

7.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Продуктом, получаемым в ходе научно-исследовательской работы, является дизельное топливо с пониженным содержанием общей серы. К потенциальным потребителям данной работы могут относиться любые заинтересованные предприятия нефтехимической промышленности и их лаборатории. Примером предприятия потребителя является АО «Ачинский НПЗ ВНК» в Красноярском крае.

7.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов. В качестве конкурентов можно выбрать два наиболее используемых метода регенерации:

1. Метод термической регенерации (K_{K1});
2. Метод регенерации ультразвуком (K_{K2}).

Для выполнения анализа воспользуемся оценочной картой, приведенной в таблице 7.1.

Таблица 7.6 – Оценочная карта сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _Ф	Б _{К1}	Б _{К2}	К _Ф	К _{К1}	К _{К2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							

1. Повышение производительности труда пользователя	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
2. Удобство эксплуатации	0,15	4	4	3	0,6	0,6	0,45
3. Надежность	0,1	5	5	3	0,5	0,5	0,3
4. Энергоэкономичность	0,1	3	3	3	0,3	0,3	0,3
5. Безопасность	0,2	4	3	4	0,8	0,6	0,8
Экономические критерии оценки эффективности							
6. Уровень проникновения на рынок	0,05	2	5	2	0,1	0,25	0,1
7. Цена	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
8. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	5	5	5	0,5	0,5	0,5
Итого	1	31	32	27	3,6	3,45	3,15

Анализ конкурентных решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i$$

где K – конкурентоспособность проекта; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл показателя.

Проведённый анализ конкурентных технических решений показал, что исследование является наиболее экономически выгодным и перспективным, имеет конкурентоспособность.

7.3 SWOT – анализ

SWOT представляет собой комплексный анализ инженерного проекта. Такой анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Он проводится в несколько этапов. Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для

реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Сильные стороны – это факторы, характеризующие конкурентоспособную сторону научно-исследовательского проекта.

Слабость – это недостаток, упущение или ограниченность научно-исследовательского проекта, который препятствуют достижению целей.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Матрица SWOT

Сильные стороны разработки	Слабые стороны разработки
<ol style="list-style-type: none">1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность;2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции;3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.	<ol style="list-style-type: none">1. Большой срок внедрения на производство;2. Допущения при расчете математического баланса процесса регенерации адсорбентов обессеривания;3. Сложная методика для подбора эффективного растворителя.
Возможности	Угрозы
<ol style="list-style-type: none">1. Повсеместное внедрение на НПЗ;2. Создание нового способа для регенерации адсорбентов;3. Повышение стоимости конкурентных разработок.	<ol style="list-style-type: none">1. Отсутствие спроса на новые технологии производства2. Развитая конкуренция технологий производства3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства

После выделения четырех областей SWOT переходят к реализации второго этапа, который состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» – сильное соответствие сильных сторон возможностям, либо знаком «-» – слабое соответствие; «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Составленная интерактивная матрица проекта представлена в таблице 7.3.

Таблица 7.7 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3
	B1	+	0	+
	B2	+	+	-
	B3	-	+	0
Угрозы проекта	У1	+	0	+
	У2	+	+	+
	У3	0	-	+
Слабые стороны проекта				
Возможности проекта		C1	C2	C3
	B1	+	0	0
	B2	+	-	-
	B3	0	+	+
Угрозы проекта	У1	+	-	-
	У2	-	+	+
	У3	-	0	+

В случае, когда две возможности сильно коррелируют с одними и теми же сильными сторонами, с большой вероятностью можно говорить об их единой природе. В этом случае, возможности описываются следующим образом: B1B2C1C2, У1У2C1C3.

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая представлена в таблице 7.4.

Таблица 7.4 – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны инженерного решения (С):</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Потенциальная экономичность и энергоэффективность; 2. Потенциал для повышения экологичности производства и выпускаемой продукции; 3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. 	<p>Слабые стороны проекта (Сл):</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Большой срок внедрения на производство; 2. Допущения при расчете математического баланса процесса регенерации адсорбентов обессеривания; 3. Сложная методика для подбора эффективного растворителя.
<p>Возможности (В):</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Повсеместное внедрение на НПЗ; 2. Создание нового способа для регенерации адсорбентов; 3. Повышение стоимости конкурентных разработок. 	<p>С и В:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Разработка нового промышленного способа обессеривания дизельного топлива (В1В2С1). 2. Ускорение в сфере научно-технических инноваций, способствующих улучшению экологической ситуации и потребительских качеств продукта (В2В3С2). 	<p>Сл и В:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. В связи с отсутствием подобных технологий, возможно отставание от конкурентов (В1В2Сл1; В3Сл2Сл3).
<p>Угрозы (У):</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Отсутствие спроса на новые технологии производства 2. Развитая конкуренция технологий производства 3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства 	<p>С и У:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Продвижение разработанного способа регенерации адсорбентов ДТ с целью создания спроса (У1У2С1) 2. Создание конкурентных преимуществ готового продукта и поиск запасных источников финансирования, спонсоров в лице нефтеперерабатывающих предприятий, для которых может оказаться полезной данная разработка (У1У2У3С3) 	<p>Сл и У:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Необходима дальнейшая разработка математической модели и её уточнение. Есть риск возникновения аналогичных способов извлечения серы, это может создать конкуренцию разработанного способа. Возникает угроза потери рынка. (У2У3Сл3, У2Сл2Сл3)

В результате SWOT-анализа были выявлены возможности и угрозы с сильной и слабой стороны проекта. Можно сказать, что химическая регенерация адсорбентов обессеривания ДФ является актуальным проектом в промышленной сфере, обладающим высоким потенциалом экономичности, экологичности, создания конкуренции. Но в тоже время при реализации данного способа возможно возникновение трудностей конкурирования с существующими технологиями.

7.4 Планирование научно-исследовательских работ

7.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе составлен перечень этапов проведения работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 7.5.

Таблица 7.5 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Научный руководитель
	2	Календарное планирование выполнения работ	Инженер, научный руководитель
Выбор направления исследования	3	Обзор научной литературы	Инженер
	4	Выбор методов исследования	Инженер
Теоретическое обоснование и проведение экспериментальных исследований	5	Планирование эксперимента	Инженер, научный руководитель
	6	Подготовка образцов для эксперимента	Инженер

	7	Проведение эксперимента	Инженер
Обобщение и оценка результатов	8	Обработка полученных данных	Инженер
Разработка технической документации и проектирование	9	Разработка предполагаемой технологической схемы	Инженер, Научный руководитель
	10	Оценка эффективности производства и применения проектируемого изделия	Инженер
	11	Сбор и оформление информации по охране труда	Инженер
	12	Подбор данных и выполнение экономической части работы	Инженер
Оформление отчета по НИР	13	Составление пояснительной записки	Инженер

7.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Расчет трудоемкости выполнения научного исследования оценивается в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож\ i}$ используется следующая формула:

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{\min\ i} + 2t_{\max\ i}}{5}$$

где $t_{ож\ i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, чел. – дн.;

$t_{\min\ i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел. – дн.;

$t_{\max\ i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел. – дн.;

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется

продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел. – дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Пример расчета (составление и утверждение технического задания), для остальных работ расчет производится аналогично:

$$t_{ож1} = \frac{3 \cdot 1 + 2 \cdot 5}{5} = 2,6 \text{ чел.-дн.}$$

$$T_{p1} = \frac{t_{ож1}}{Ч_1} = \frac{2,6}{1} = 2,6 \text{ дн.}$$

7.4.3 Разработка графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности находится по формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}$$

где $T_{кал}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году;

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22$$

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 7.6.

Таблица 7.6 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ						Длительность работ в рабочих днях T_{pi}	Длительность работ в календарных днях T_{ki}
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{\text{ожг}}$, чел-дни			
	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	1	-	5	-	2,6	-	2,6	3
2. Календарное планирование выполнения ВКР	1	1	2	3	1,4	1,8	1,6	2
3. Обзор научной литературы	25	27	30	33	27	29,4	28,2	35
4. Выбор методов исследования	3	4	4	6	3,4	4,8	4,1	5
5. Планирование эксперимента	3	5	6	7	4,2	5,8	5	7
6. Подготовка образцов для эксперимента		5		7		5,8	5,8	8
7. Проведение эксперимента		16		19		17,2	17,2	21
8. Обработка полученных данных		9		12		10,2	10,2	13
9. Оценка правильности полученных результатов	2	3	4	5	2,8	3,8	3,3	4
10. Составление пояснительной записки		9		11		9,8	9,8	12
ИТОГО	35	79	51	103	41,4	88,6	95,8	120

Примечание: Исп. 1 – научный руководитель, Исп. 2 – инженер.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 7.7).

Таблица 7.7 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№	Вид работ	Исп	T_{ki} кал.дн.	Продолжительность работ												
				февр			март			апр			май			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Исп1	4	■												
2	Календарное планирование выполнения ВКР	Исп1 Исп2	2	■	■											
3	Обзор научной литературы	Исп2	35	■	■	■	■	■								
4	Выбор методов исследования	Исп1 Исп2	5				■	■								
5	Планирование эксперимента	Исп1 Исп2	7				■	■	■							
6	Подготовка образцов для эксперимента	Исп2	8					■	■							
7	Проведение эксперимента	Исп2	21						■	■	■	■				
8	Обработка полученных данных	Исп2	13								■	■	■	■		
9	Оценка правильности полученных результатов	Исп1 Исп2	4											■	■	
10	Составление пояснительной записки	Исп2	12												■	■

Примечание: ■ – Исп. 1 (научный руководитель), ■ – Исп. 2 (инженер)

7.5 Бюджет научно – технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались расходы, связанные с его выполнением. В этой работе использовать следующую группировку затрат по следующим статьям:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;

- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы НИР.

7.5.1 Расчет материальных затрат НИИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта.

Материальные затраты, необходимы для данной разработки, заносим в таблицу 7.8.

Таблица 7.8 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Дизельное топливо	л	5	50	250
Вода дистиллированная	л	1	10	10
Гептан	л	0,5	391	195,5
Силикагель	кг	0,5	197	98,5
Цеолит	кг	0,1	350	35
Этиловый спирт	л	0,5	180	90
Изобутиловый спирт	л	1	260	260
ИТОГО				939

7.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для каждого исполнения конкретной темы, сводятся в таблице 7.9.

Таблица 7.9 – Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	К-во	Цена ед. об., руб	Мощность электроприбора, кВт	Общая стоимость, руб
1	2	3	4	5	6
1	Аналитические весы	1	10000	0,25	10000
2	Мешалка с регулятором скорости	1	3887	0,9	3887
3	Колба со стеклянной пробкой, 500 мл	1	257	-	257
4	Колба 500 мл	2	159	-	318
5	Стакан мерный, 200 мл	3	330	-	990
6	Колба Вюрца, 1 л	1	2370	-	2370
7	Фильтр бумажный, 100 мм	35	1,5	-	52,5
8	Термометр	1	500	-	500
9	Сушильный шкаф	1	13000	1,5	13000
10	Цилиндр мерный 100 мл	2	480	-	960
11	Стакан мерный 50 мл	2	70	-	140
12	Плитка нагревательная	1	35990	1,6	35990
13	Лавсановая пленка	1	2490	-	2490
Итого:		70954,5 руб			

7.5.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемые ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20-30% от тарифа или оклада.

Месячный должностной оклад для руководителя:

$$Z_m = Z_{тс}(1 + k_{пр} + k_d)k_p = 39300(1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 76635 \text{ руб.}$$

Месячный должностной оклад для инженера:

$$Z_m = Z_{тс}(1 + k_{пр} + k_d)k_p = 26200(1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51090 \text{ руб.}$$

где $Z_{тс}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3;

k_o – коэффициент доплат и надбавок составляет 0,2;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для г. Томска);

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_o}$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_o – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 7.10).

Таблица 7.10 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Инженер	Научный руководитель
Календарное число дней	365	365
Количество не рабочих дней: выходные дни	48	44
праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени - отпуска	28	56
- невыходы на работу		
Действительный годовой фонд рабочего времени	275	251

Таким образом, для руководителя и инженера соответственно:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{76635 \cdot 11,2}{275} = 3121,14 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн}} = \frac{51090 \cdot 10,4}{251} = 2116,9 \text{ руб.}$$

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

Для руководителя и инженера соответственно:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p = 3121,14 \cdot 41,4 = 129\,215 \text{ руб.}$$

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p = 2116,9 \cdot 88,6 = 187\,555,3 \text{ руб.}$$

Все расчеты представлены в таблице 7.11.

Таблица 7.11 - Расчёт основной заработной платы

Исполнитель	$Z_{тс}$, руб	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_{м}$, руб	$Z_{дн}$, руб	T_p , раб. дн	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	39300	0,3	0,2	1,3	76635	3121,14	41,4	129215
Инженер	26200	0,3	0,2	1,3	51090	2116,9	88,6	187555,3
Итого $Z_{осн}$, руб.								316770,2

7.5.4. Расчет дополнительной заработной платы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций.

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{дон} = k_{дон} \cdot Z_{осн}$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12-0,15).

Тогда для руководителя и инженера соответственно:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн} = 0,12 \cdot 129215 = 15\,505,8 \text{ руб.}$$

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн} = 0,12 \cdot 187555,3 = 22\,506,63 \text{ руб.}$$

$$З_{общ} = 15\,505,8 + 22\,506,63 = 38012,43 \text{ руб.}$$

7.5.5 Отчисления во внебюджетные фонды

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп})$$

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (129215 + 15505,8) = 43\,416,23 \text{ руб.}$$

– для инженера:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (187555,3 + 22506,63) = 63\,018,57 \text{ руб.}$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2023 году – 30% (ст. 425, 426, НК РФ).

7.5.6 Накладные расходы

Накладные расходы включают в себя прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие разделы расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, размножение материалов и т.д. Их величина вычисляется по следующей формуле [44]:

$$Z_{\text{накл}} = \sum_{n=1}^5 \text{статья} \cdot k_{\text{нр}}$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно принять равным 16 %.

Результаты расчета накладных расходов представлены в таблице 11 расчета бюджета затрат НИИ.

7.5.7 Формирование бюджета затрат научно – исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции. Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 7.12.

Таблица 7.12 – Группировка затрат по статьям

№	Наименование статьи	Сумма, руб.		
		Текущий проект	Исп.1	Исп.2
1	Материальные затраты НИИ	939	743,5	1024,5
2	Затраты на специальное оборудование	70954,5	71155,2	71537,2
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	316770,2	316770,2	316770,2
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	38012,43	38012,43	38012,43
5	Отчисления во внебюджетные фонды	106434,8	106434,8	106434,8
6	Накладные расходы	85297,75	58298,58	85404,66
Бюджет затрат НИИ		618408,7	618417,7	619183,8

7.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности осуществляется на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его определение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Интегральный финансовый показатель разработки определяется по формуле:

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}}$$

где $I_{финр}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения.

$$I_{финр}^{тек} = \frac{618408,7}{619183,8} = 0,998$$

$$I_{финр}^{тек} = \frac{618417,7}{619183,8} = 0,998$$

$$I_{финр}^{тек} = \frac{619183,8}{619183,8} = 1$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по формуле [34]:

$$P_{pi} = \sum a_i b_i$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения работы;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_{ia} , b_{ip} – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов

выполнения НИР(I_{pi}) определен путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (таблица 7.13).

Таблица 7.13 – Сравнительная оценка характеристик вариантов НИР

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп.1	Исп.2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	5	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	5	4
3. Безопасность	0,15	5	3	4
4. Энергосбережение	0,25	5	3	4
5. Надежность	0,20	4	4	4
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,65	3,85	4,0

Расчет интегрального показателя для разрабатываемого проекта:

$$I_{p-тек.пр.} = 0,1 \cdot 5 + 0,15 \cdot 4 + 0,15 \cdot 5 + 0,25 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 + 0,15 \cdot 5 = 4,65$$

$$I_{p-исп1} = 0,1 \cdot 5 + 0,15 \cdot 5 + 0,15 \cdot 3 + 0,25 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 = 3,85$$

$$I_{p-исп2} = 0,1 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 + 0,25 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 = 4,0$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки вычисляется на основании показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.i} = \frac{I_{p-исп.i}}{I_{финр.i}}$$

$$I_{текущ} = \frac{4,65}{0,998} = 4,66$$

$$I_{исп1} = \frac{3,85}{0,998} = 3,86$$

$$I_{\text{исп2}} = \frac{4}{1} = 4$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НИР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (таблица 13).

Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср.1}} = \frac{I_{\text{исп.текущ}}}{I_{\text{исп.текущ}}} = \frac{4,66}{4,66} = 1$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср.2}} = \frac{I_{\text{исп.1}}}{I_{\text{исп.текущ}}} = \frac{3,86}{4,66} = 0,83$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср.3}} = \frac{I_{\text{исп.2}}}{I_{\text{исп.текущ}}} = \frac{4}{4,66} = 0,86$$

Таблица 7.14 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Исп.1	Исп.2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,998	0,998	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,65	3,85	4,0
3	Интегральный показатель эффективности	4,66	3,86	4,0
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,83	0,86

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило понять, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в бакалаврской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является текущий проект.

8 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Работа посвящена экспериментальному исследованию регенерации адсорбентов, моделированию процесса адсорбции с целью его совершенствования.

Нефтяное сырье с каждым годом добычи и переработки становится все более тяжелым и загрязненным различными примесями. Что касается дизельных фракций – то основным загрязняющим фактором являются сернистые соединения, присутствие которых приводит к коррозии металлических частей оборудования, отравлению катализаторов и выбросам кислых газов в атмосферу.

Одним из методов удаления сернистых соединений из нефтяного сырья является адсорбционная очистка, которая позволяет в комбинации с другими методами эффективно очищать топливо. Однако основной проблемой и требованием к адсорбентам и катализаторам является способность к регенерации, поскольку без восстановления первоначальных свойств, использование процесса адсорбции будет экономически невыгодным, к тому же приведет к большим выбросам отходов в виде загрязненных пористых материалов.

8.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Правовую и организационную основу, при разработке проектного решения, обеспечения безопасности жизнедеятельности составляют Конституция Российской Федерации, общепризнанные принципы и нормы международного права, международные договоры Российской Федерации, федеральные конституционные законы, другие федеральные законы и иные нормативные правовые акты Российской Федерации.

8.1.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства

Согласно ТК РФ, № 197-ФЗ каждый работник имеет право на:

- рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда;
- обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний в соответствии с федеральным законом;
- получение достоверной информации от работодателя, соответствующих государственных органов и общественных организаций об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных и (или) опасных производственных факторов;
- отказ от выполнения работ в случае возникновения опасности для его жизни и здоровья вследствие нарушения требований охраны труда, за исключением случаев, предусмотренных федеральными законами, до устранения такой опасности;
- обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств работодателя;
- обучение безопасным методам и приемам труда за счет средств работодателя;
- внеочередной медицинский осмотр в соответствии с медицинскими рекомендациями с сохранением за ним места работы (должности) и среднего заработка во время прохождения указанного медицинского осмотра;

Согласно ТК РФ от 30.12.2001 № 197-ФЗ Глава 21:

- работник, занятый на тяжелых работах, работах с вредными или опасными и иными особыми условиями труда, имеет право получать повышенную ставку оплаты труда.

8.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

Рабочим местом выполнения исследования регенерации адсорбентов обессеривания дизельных фракций является химическая лаборатория под номером 129, находящаяся во 2 корпусе в отделении химической инженерии Томского политехнического университета. Лаборатория оборудована вентиляцией, водоснабжением и канализацией. Полы выполнены из жаростойкой и гидрофобной керамогранитной плитки. Лабораторный столы имеют гладкие поверхности из материалов, не сорбирующих вредные вещества, и легко поддаются очистке.

Места, предназначенные для работы с вредными и легколетучими веществами, оборудованы вытяжными шкафами, обеспечивающими изоляцию работающих от опасной среды. Помещения хорошо освещены как дневным, так и искусственным светом.

В условиях химических лабораторий в задачи производственной санитарии входит предупреждение профессиональных отравлений, предотвращение воздействия на работающих ядовитых и раздражающих веществ, производственной пыли, шума и других вредных факторов, определение предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воздухе производственных помещений, разработка и эксплуатация средств индивидуальной защиты, системы вентиляции, отопления и рационального освещения [45].

8.2 Производственная безопасность

Производственная безопасность сводится к защите человека и окружающей среды от негативного влияния производства. Основная цель производственной безопасности свести к минимуму поражения человека на рабочем месте. Большинство ядовитых веществ попадает в организм человека

через органы дыхания. Это опасно из-за большой всасывающей способности слизистой оболочки носа и дыхательной поверхности легких.

Для обеспечения производственной безопасности необходимо проанализировать воздействия на человека вредных и опасных производственных факторов, которые могут возникать при разработке или эксплуатации проекта.

Производственный фактор считается вредным, если воздействие этого фактора на работника может привести к его заболеванию. Производственный фактор считается опасным, если его воздействие на работника может привести к его травме.

8.2.1 Анализ потенциальных опасных и вредных производственных факторов

Для идентификации факторов использовался ГОСТ 12.0.003- 2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация [46]. Перечень опасных и вредных факторов, характерных для анализируемой производственной среды, представлен в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Возможные вредные и опасные производственные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Нормативные документы
Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего	СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания»
Повышенный уровень шума	ГОСТ 12.1.003-2014 «Шум. Общие требования безопасности»
Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения	СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение»

Производственные факторы, связанные с электрическим током	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ «Электробезопасность»
Производственные факторы, обладающие свойствами химического воздействия на организм человека	ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
Пожаровзрывоопасность на объектах	ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность»

8.2.2 Опасные и вредные производственные факторы, обладающие свойствами химического воздействия на организм человека

Характеристика химических веществ, используемых в работе, представлена в таблице 8.2.

Таблица 8.2 – Характеристика химических веществ

Наименование	ПДК паров в воздухе рабочей зоны, мг/м ³ , ГОСТ 12.1.005-88	Класс опасности ГОСТ 12.1.007-76	Токсическое действие
Дизельное топливо	300	4	Раздражает слизистую оболочку и кожу, вызывает тяжелое отравление. В случае отравления, вызванном вдыханием небольших концентраций паров топлива, наблюдаются симптомы, похожие на алкогольную интоксикацию: психическое возбуждение, эйфория, головокружение, тошнота, слабость, рвота, покраснение кожных покровов, учащение пульса. В тяжелых случаях могут наблюдаться галлюцинации, обморочные состояния, судороги, повышенная температура.
Сероводород	10	2	Токсичное влияние; неприятный запах; опасность сероводородного заражения нефтезагрязненных почв с избыточным увлажнением; деградация растительного покрова; гибель неустойчивых видов растений

Гептан	300	4	Токсичен. Вызывает раздражение кожи. Предполагается, что данное вещество может отрицательно повлиять на способность к деторождению. Может вызывать сонливость и головокружение. Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути.
Спирт этиловый	1000	4	Замедляет работу мозга, приводя к потере сознания, нарушению дыхания и сердечнососудистой деятельности. Острое хроническое отравление может серьезно повредить здоровью и даже привести к смерти.
Оксид серы	10	3	Очень токсичен. При отравлении появляется насморк, кашель, охриплость, сильное першение в горле. При вдыхании более высокой концентрации вызывает удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен отек легких.

8.2.3 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя

1. Факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего:

Показателями, характеризующими микроклимат, являются температура воздуха, относительная влажность, скорость движения воздуха и интенсивность теплового облучения.

Метеорологические условия производственной среды регламентируются санитарными нормами промышленных предприятий.

Согласно [47] выполняемая работа относится к категории Ia по тяжести выполняемых работ. Для данной категории работ определены оптимальные границы основных параметров микроклимата, которые приведены в таблице 8.3.

Таблица 8.3 – Оптимальные параметры микроклимата на рабочем месте

Период года	Категория работ	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia	22-24	21-25	60-40	0,1
Теплый	Ia	23-25	22-26	60-40	0,1

Для того чтобы создать необходимые метеорологические условия рабочей зоны и предотвратить различные переохлаждения и перегревания организма должны быть использованы защитные мероприятия: системы местного кондиционирования воздуха и отопления, применение средств индивидуальной защиты (СИЗ), регламент времени работы и т.д. К числу СИЗ от неблагоприятных климатических условий относят спецодежду и средства защиты рук. Условия труда по микроклимату соответствуют допустимым [48].

2. Повышенный уровень шума:

Шум на рабочем месте оказывает раздражающее влияние на работника, вызывает психические и физиологические нарушения, снижение слуха, работоспособности, создает предпосылки для общих и профессиональных заболеваний, а также приводит к ослаблению памяти, внимания, нарушению артериального давления и ритма сердца.

Нормирующей характеристикой постоянного шума на рабочем месте является уровень звуковых давлений, составляющий 80 дБА. Минимизировать негативные последствия возможно путем выполнения следующих мероприятий:

- подбор рабочего оборудования, обладающего меньшими шумовыми характеристиками;
- использование всех необходимых технических средств (защитные экраны, кожухи, звукопоглощающие покрытия, изоляция);
- ограничение продолжительности и интенсивности воздействия до уровней приемлемого риска;

- ограничение доступа в рабочие зоны с уровнем шума более 80 дБА работников, не связанных с основным технологическим процессом;

- обязательное предоставление работникам средств индивидуальной защиты органа слуха. Условия труда по шумовому формату соответствуют допустимым [49].

3. Отсутствие или недостаток необходимого естественного/искусственного освещения:

Одним из важнейших элементов благоприятных условий труда является рациональное освещение помещений и рабочих установок. Недостаточное освещение рабочего места затрудняет проведение работ, ведет к снижению производительности труда и может явиться причиной несчастных случаев. В лаборатории применяется естественное и искусственное освещение.

Естественное освещение характеризуется изменяющейся освещенностью на рабочих местах в течение суток года, которое обуславливается световым климатом. Искусственное освещение помогает избежать многих недостатков, характерных для естественного освещения, и обеспечить оптимальный световой режим.

Для обеспечения нормативных значений освещенности в помещении проводится чистка стекол оконных рам и светильников, а также производится замена перегоревших световых приборов.

Коэффициента естественного освещения для химических лабораторий составляет – 0,5 % благодаря тому, что помещение лаборатории находится на солнечной стороне, снабжено оконными проемами площадью примерно 8 м. Искусственное освещение устанавливается во всех основных и вспомогательных помещениях лаборатории. Для искусственного освещения нормируется параметр – освещённость. Нормы искусственного освещения составляет по 250 люкс. Для создания искусственного освещения установлены люминесцентные лампы. Условия труда по световому формату соответствуют допустимым.

4. Производственные факторы, связанные с электрическим током:

Источниками электрической опасности являются: оголенные части проводов или отсутствие изоляции, отсутствие заземления, короткое замыкание, статическое электричество. Основным нормативным документом, устанавливающим требования по электробезопасности, является ГОСТ Р 12.1.019-2009.

Химическая лаборатория второго корпуса ТПУ по опасности поражения электрическим током относится к первому классу – помещение без повышенной опасности, т.к. температура в помещении не превышает 30 °С, относительная влажность воздуха не превышает 70 %, токопроводящие полы отсутствуют (полы выполнены из керамической плитки) согласно правилам устройства электроустановок (ПУЭ).

К используемому в процессе выполнения экспериментальной части работы электрооборудованию относятся:

- термостат жидкостный низкотемпературный «крио-вт-05-01» (закрытый; до 1000 В; по способу защиты от поражения электрическим током термостат относится к классу I)
- установка для определения предельной температуры фильтруемости Termex (закрытая; до 1000 В; по способу защиты от поражения электрическим током установка относится к классу I)
- аналитические весы (закрытые; до 1000 В; по способу защиты человека от поражения электрическим током весы относятся к классу II)

Основными непосредственными причинами электротравматизма, являются:

- прикосновение к токоведущим частям электроустановки, находящейся под напряжением;
- прикосновение к металлическим конструкциям электроустановок, находящимся под напряжением;
- ошибочное включение электроустановки или несогласованных действий обслуживающего персонала;

- поражение шаговым напряжением и др.

Основными техническими средствами защиты, согласно ПУЭ, являются:

- защитное зануление;
- автоматическое отключение питания;
- устройства защитного отключения;
- изолирующие электрозащитные средства;
- знаки и плакаты безопасности.

Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения, производится общим рубильником. В целях предотвращения электротравматизма запрещается работать на неисправных электрических приборах и установках, перегружать электросеть, переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы, загромождать подходы к электрическим устройствам.

При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения, производится общим рубильником.

5. Повышенный уровень общей вибрации на рабочем месте.

Вибрация воздействует на центральную нервную систему, желудочно-кишечный тракт, органы равновесия (вестибулярный аппарат), вызывает головокружение, онемение конечностей, заболевание суставов. Под влиянием интенсивного шума и вибрации наступают повышенная утомляемость и раздражительность, плохой сон, головная боль, ослабление памяти, внимания и остроты зрения, что ведет к снижению производительности труда (в среднем на 10-15%) и часто является причиной травматизма.

Главным источником вибрации является оборудование, используемое для определения НТС топлива: термостат жидкостный низкотемпературный «крио-вт-05-01». Гигиенические допустимые уровни вибрации

регламентирует [48]. Предельно допустимые значения и уровни производственной вибрации при работе в лаборатории представлены в таблице 8.4.

Таблица 8.4 – Предельно допустимые значения и уровни производственной вибрации в химической лаборатории [50]

Вид вибрации	Категория вибрации	Направления действия	Коррекция	Нормативные эквивалентные скорректированные значения и уровни виброускорения	
				м/с ²	дБ
общая	Зв	Z ₀	W _k	0,014	83
		X ₀ , Y ₀	W _d	0,0099	80

Основными методами снижения вибрации являются следующие:

- устранение причин вибрации или существенное их ослабление в источнике образования;
- изоляция источников вибрации от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения, акустическая обработка;
- архитектурно-планировочные решения с рациональным размещением технологического оборудования, машин, механизмов;
- применение средств индивидуальной защиты (перчатки, рукавицы, прокладки, вкладыши, защитная обувь, стельки и подметки). Условия труда по вибрационному формату соответствуют допустимым.

6. Пожаровзрывоопасность.

Работа с химическими веществами отличается повышенной пожаровзрывоопасностью. В помещениях лаборатории и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения.

Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов. После окончания работы необходимо отключить электроэнергию, закрыть газовые баллоны и воду во всех помещениях.

При возникновении пожара необходимо принять все меры по его локализации и тушению. Для этого должен быть обеспечен проход между лабораторными столами, выходы недопустимо загромождать различными предметами. При возникновении возгорания все сотрудники должны действовать четко, в соответствии с заранее разработанной программой согласно инструкции.

По виду горючего материала химическая лаборатория относится к классам возможного пожара «В» и «Е» – производства, связанные с применением жидких горючих веществ и электроустановок.

Основными причинами пожаров и взрывов являются несоблюдение правил эксплуатации производственного оборудования и электрических устройств, самовозгорание веществ и материалов, разряды статического электричества, нарушение мер пожарной безопасности.

Для своевременной ликвидации очагов возможных загораний применяются первичные средства пожаротушения. В лаборатории имеются:

- ящик с песком;
- асбестовое полотно;
- огнетушители порошковые (ОП-3, 1 шт.);
- огнетушители углекислотные (ОУ-3, 1 шт.).

Средства пожаротушения и противопожарный инвентарь должны быть в исправном состоянии и окрашен в красный цвет.

Также проводятся профилактические мероприятия по предупреждению пожаров и взрывов:

- проведение проверки выполнения требований на месте работы;
- проведение запланированных инспекций;
- проверка пожарной безопасности в здании;

- проведение инструктажа по технике безопасности;
- обучение навыкам, которые необходимы для работы с устройствами для тушения;
- проверка исправности первичных средств пожаротушения;
- соответствующее состояние эвакуационных выходов;
- установка автоматических систем пожаротушений;
- применение в местах повышенной опасности огнестойких материалов;
- правильная организация хранения и использования пожароопасных веществ.

8.3 Экологическая безопасность

В данном подразделе рассматривается характер воздействия проектируемого решения на окружающую среду. Выявляются предполагаемые источники загрязнения окружающей среды, возникающие в результате реализации предлагаемых в работе решений.

8.3.1 Анализ влияния объекта на атмосферу

Вредное воздействие могут оказывать выбросы вредных веществ при выполнении работ через вентиляционную систему. С целью очистки промышленных выбросов все работы должны проводиться в вытяжном шкафу при включенной вентиляции и обеспечении герметичности тары и установки.

8.3.2 Анализ влияния процесса исследования на гидросферу

Возможно попадание опасных химических растворов и реактивов в общую систему водоотведения. В исследовании используются растворы кислот, солей. Для предотвращения негативных воздействий предусмотрено

обезвреживание растворов с агрессивной средой химическим или физическим способом, а также организация безопасного слива химических реагентов.

8.3.3 Анализ влияния процесса исследования на литосферу

В лаборатории существуют твердые отходы в виде бытового мусора, который выбрасывается в урну. Твердые отходы подлежат обезвреживанию методом стерилизации и выбрасываются в мусорный контейнер. Организация правильной утилизации органических отходов, а также твердых химических отходов, позволяет минимизировать вредные воздействия.

8.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

В данном подразделе выявлены ЧС, которые могут возникнуть при разработке проектируемого в ВКР решения, отображены правила поведения в таких ЧС, а также спланированы мероприятия по защите персонала

С учетом специфики работы и наличием вычислительной техники наиболее вероятной ЧС является возникновение пожара в аудитории 129 2 корпуса ТПУ. Пожарная безопасность должна обеспечиваться системами предотвращения пожара и противопожарной защиты, в том числе организационно-техническими мероприятиями.

Основные источники возникновения пожара:

1. токи короткого замыкания;
2. небрежность работника при работе с оборудованием;
3. неисправность устройства компьютера или электросетей;
4. воспламенение ПК из-за перегрузки.

Под пожарной профилактикой понимается обучение пожарной технике безопасности и комплекс мероприятий, направленных на предупреждение пожаров.

Пожарная безопасность обеспечивается комплексом мероприятий:

1. организация пожарной охраны;
2. паспортизация веществ, материалов, изделий, технологических процессов, зданий и сооружений объектов в части обеспечения пожарной безопасности;
3. разработка и реализация норм и правил пожарной безопасности, инструкций о порядке обращения с пожароопасными веществами и материалами, о соблюдении противопожарного режима и действиях людей при возникновении пожара;
4. порядок хранения веществ и материалов, тушение которых недопустимо одними и теми же средствами, в зависимости от их физикохимических и пожароопасных свойств;
5. основные виды, количество, размещение и обслуживание пожарной техники по ГОСТ 12.4.009.

Согласно ФЗ-123, НПБ 104-03 «Проектирование систем оповещения людей о пожаре в зданиях и сооружениях» для оповещения о возникновении пожара в каждом помещении могут использоваться следующие способы:

1. подача звуковых и (или) световых сигналов во все помещения здания с постоянным или временным пребыванием людей;
2. трансляция текстов о необходимости эвакуации, путях эвакуации, направлении движения и других действиях, направленных на обеспечение безопасности людей;
3. трансляция специально разработанных текстов, направленных на предотвращение паники и других явлений, усложняющих эвакуацию;
4. размещение эвакуационных знаков безопасности на путях эвакуации;
5. включение эвакуационных знаков безопасности;
6. связь пожарного поста-диспетчерской с зонами пожарного оповещения.

Аудитория 129 2 корпуса ТПУ оснащена первичными средствами пожаротушения: огнетушителями ОУ-3 1 шт., ОП-3, 1 шт. (предназначены для

тушения любых материалов, предметов и веществ, применяется для тушения ПК и оргтехники, класс пожаров А, Е). В корпусе 2 ТПУ имеется пожарная автоматика, сигнализация. В случае возникновения загорания любой увидевший должен незамедлительно заявить об инциденте в пожарную службу по телефону 01, или можно сообщить о происшествии по общему номеру 112 и соблюдать покой. По возможности принять меры по эвакуации людей, тушению пожара и сохранности материальных ценностей.

8.5 Выводы по разделу

При проведении СОУТ были замерены уровни соответствующих факторов и установлено, что они не превышают норм, указанных в ГОСТах, СНиПах и других нормативных документах.

В данном разделе были рассмотрены вопросы техники безопасности при работе с вредными веществами, а также проанализированы вредные и опасные факторы, влияющие на здоровье человека. Были отмечены источники негативного воздействия, меры коллективной и индивидуальной защиты.

Выявлено, что в аудитории 129 2 учебного корпуса НИ ТПУ соблюдены все меры по безопасности сотрудников и студентов, комфортных условий труда, а также оснащена всем необходимым для предотвращения и ликвидации ЧС (пожар, взрыв).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Дидковский А. А. Методы регенерации сорбентов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – №. 5-2. – С. 101-102.
2. Hawes P. et al. Method for sulfur compounds removal from contaminated gas and liquid streams : пат. 7651550 США. – 2010.
3. Bergk K. H., Wolf F. Sorption of sulfur-compounds on zeolite molecular-sieves //Zeitschrift fur chemie. – 1974. – Т. 14. – №. 9. – С. 344-349.
4. Фалькевич Г. С. Способ регенерации цинксодержащих цеолитных катализаторов превращения углеводородных фракций с концом кипения не выше 200° С. – 2004.
5. Красильникова Л. А. и др. Способ восстановления активности цеолитсодержащего катализатора. – 2019.
6. Огурцов К. Н., Антонов И. Н., Агабабян Р. Е. Способ регенерации цеолита и устройство для его осуществления. – 2019.
7. Мюллер Р. Ф., Ольшанская В. П., Румянцев А. И. Способ регенерации сорбентов нетепловым воздействием электромагнитного излучения сверхвысококачастотного диапазона. – 2012.
8. Есипова Е. В. и др. Способ регенерации отработанного адсорбента. – 2015.
9. Osaheni J. A. et al. Methods for regeneration of adsorbent material : пат. 8187991 США. – 2012.
10. Dehghan R., Anbia M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review //Fuel Processing Technology. – 2017. – Т. 167. – С. 99-116.
11. Cerutti M. L. M. N. et al. Copper-exchanged Y zeolites for gasoline deep-desulfurization //Adsorption. – 2019. – Т. 25. – С. 1595-1609.
12. Patel H. Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent //Journal of Saudi Chemical Society. – 2021. – Т. 25. – №. 8. – С. 101302.
13. Du X. et al. Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged Y zeolites //Catalysis Communications. – 2013. – Т. 35. – С. 17-22.

14. Ngamcharussrivichai C. et al. Adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over zeolites from Mae Moh coal fly ash //Fuel. – 2008. – T. 87. – №. 10-11. – C. 2347-2351.
15. Hernández-Maldonado A. J., Yang R. T. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu (I)- Y zeolite //Industrial & engineering chemistry research. – 2003. – T. 42. – №. 13. – C. 3103-3110.
16. Hernández-Maldonado A. J., Yang R. T. Desulfurization of diesel fuels via π -complexation with nickel (II)-exchanged X-and Y-zeolites //Industrial & engineering chemistry research. – 2004. – T. 43. – №. 4. – C. 1081-1089.
17. Cerutti M. L. M. N. et al. Copper-exchanged Y zeolites for gasoline deep-desulfurization //Adsorption. – 2019. – T. 25. – C. 1595-1609.
18. Z.Y. Zhang, T.B. Shi, C.Z. Jia, W.J. Ji, Y. Chen, M.Y. He, Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites, Appl Catal B: Environmental, 82 (2008) 1- 10.
19. Yi D. et al. Adsorption–desorption behavior and mechanism of dimethyl disulfide in liquid hydrocarbon streams on modified Y zeolites //Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – T. 148. – C. 377-386.
20. Tian F. et al. Adsorptive desulfurization over hierarchical beta zeolite by alkaline treatment //Journal of natural gas chemistry. – 2012. – T. 21. – №. 6. – C. 647-652.
21. Sun, Z., Wang, M., Fan, J., Zhou, Y., & Zhang, L / Regeneration Performance of Activated Carbon for Desulfurization. // Applied Sciences, – 2020. – T. 10. – №. 17. – C. 6107.
22. Tian F., Shen, Q., Fu, Z., Wu, Y., & Jia, C. / Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y //Fuel processing technology. – 2014. – T. 128. – C. 176-182.
23. Lu Y., Wang, R., Nan, Y., Liu, F., & Yang, X. // Removal of sulphur from model gasoline by CuAgY zeolite: equilibrium, thermodynamics and kinetics //RSC advances. – 2017. – T. 7. – №. 81. – C. 51528-51537.

24. Lin L., Y.Zhang, H. Zhang and F. Lu. // Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications //Journal of colloid and interface science. – 2011. – T. 360. – №. 2. – C. 753-759.
25. Song H. et al. Effects of Si/Al ratio on adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over ion-exchanged AgCeY zeolites //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – T. 55. – №. 13. – C. 3813-3822.
26. Li W. et al. Solvent desulfurization regeneration process and analysis of activated carbon for low-sulfur real diesel //Rsc Advances. – 2016. – T. 6. – №. 24. – C. 20258-20268.
27. Cooney D. O., Nagerl A., Hines A. L. Solvent regeneration of activated carbon //Water Research. – 1983. – T. 17. – №. 4. – C. 403-410.
28. Gupta V. K. et al. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions // Waste management. – 1998. – T. 17. – №. 8. – C. 517-522.
29. Valadares O. T. et al. Regeneration study of ecat-R as adsorbent for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels //Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. – 2020. – T. 26. – №. 3. – C. 277-285.
30. Jiang J., Ng F. T. T. Production of low sulfur diesel fuel via adsorption: an equilibrium and kinetic study on the adsorption of dibenzothiophene onto NaY zeolite //Adsorption. – 2010. – T. 16. – C. 549-558.
31. Shan J. H. et al. Cu– Ce Bimetal ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur //Energy & Fuels. – 2008. – T. 22. – №. 6. – C. 3955-3959.
32. Lin L. et al. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications //Journal of colloid and interface science. – 2011. – T. 360. – №. 2. – C. 753-759.
33. Sun H. Y. et al. Adsorption of benzothiophene from fuels on modified NaY zeolites //Fuel Processing Technology. – 2015. – T. 134. – C. 284-289.

34. Wang Y., Yang R. T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration //Langmuir. – 2007. – Т. 23. – №. 7. – С. 3825-3831.

35. Dehghan R., Anbia M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review //Fuel Processing Technology. – 2017. – Т. 167. – С. 99-116.

36. Velu S. et al. Regenerable adsorbents for the adsorptive desulfurization of transportation fuels for fuel cell applications //Chem. Soc., Fuel Chem. Div. Prepr. – 2003. – Т. 48. – С. 526-528.

37. Han X., Wishart E., Zheng Y. A comparison of three methods to regenerate activated carbon saturated by diesel fuels //The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2014. – Т. 92. – №. 5. – С. 884-891.

38. Fei L. et al. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of thiophene and benzothiophene onto NiCeY zeolites //RSC advances. – 2017. – Т. 7. – №. 37. – С. 23011-23020.

39. Grajek H. Regeneration of adsorbents by the use of liquid, subcritical and supercritical carbon dioxide //Adsorption Science & Technology. – 2000. – Т. 18. – №. 4. – С. 347-371.

40. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. – М.: Химия, 1985. – 328 с.

41. Ручникова О.И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья //Инженерная экология. - 2004.- № 1. – С. 2-15.

42. Attiogbe E.K. Response of Concrete to Sulfuric Acid Attack/ Attiogbe E.K., Ruzkalla S.H.// Journal of Ceramic Processing Research.-1995.-Т.48.№14.- С.85-87

43. McBee W.C. Sulfur Construction Materials/ McBee W.C., Sullivan T.A.,Fike H.L.// Institution of Engineering and Technology.-1985.-Т.18.№9.- С.140-141

44. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р.

Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

45. ГОСТ 12.2.032-78. Межгосударственный стандарт система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Введ. 01.01.79.

46. ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Взамен ГОСТ 12.0.003-74. Введ. 01.03.2017.

47. СП 52.13330.2011. Свод правил «Естественное и искусственное освещение».

48. СанПиН 2.2.4.548-96. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.

49. Шум. Общие требования безопасности. – введ. 01.07.1984.– М.: Стандартиформ, 2008. – 13 с.

50. СанПиН 2.2.4.3359-16. Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах.

Приложение А

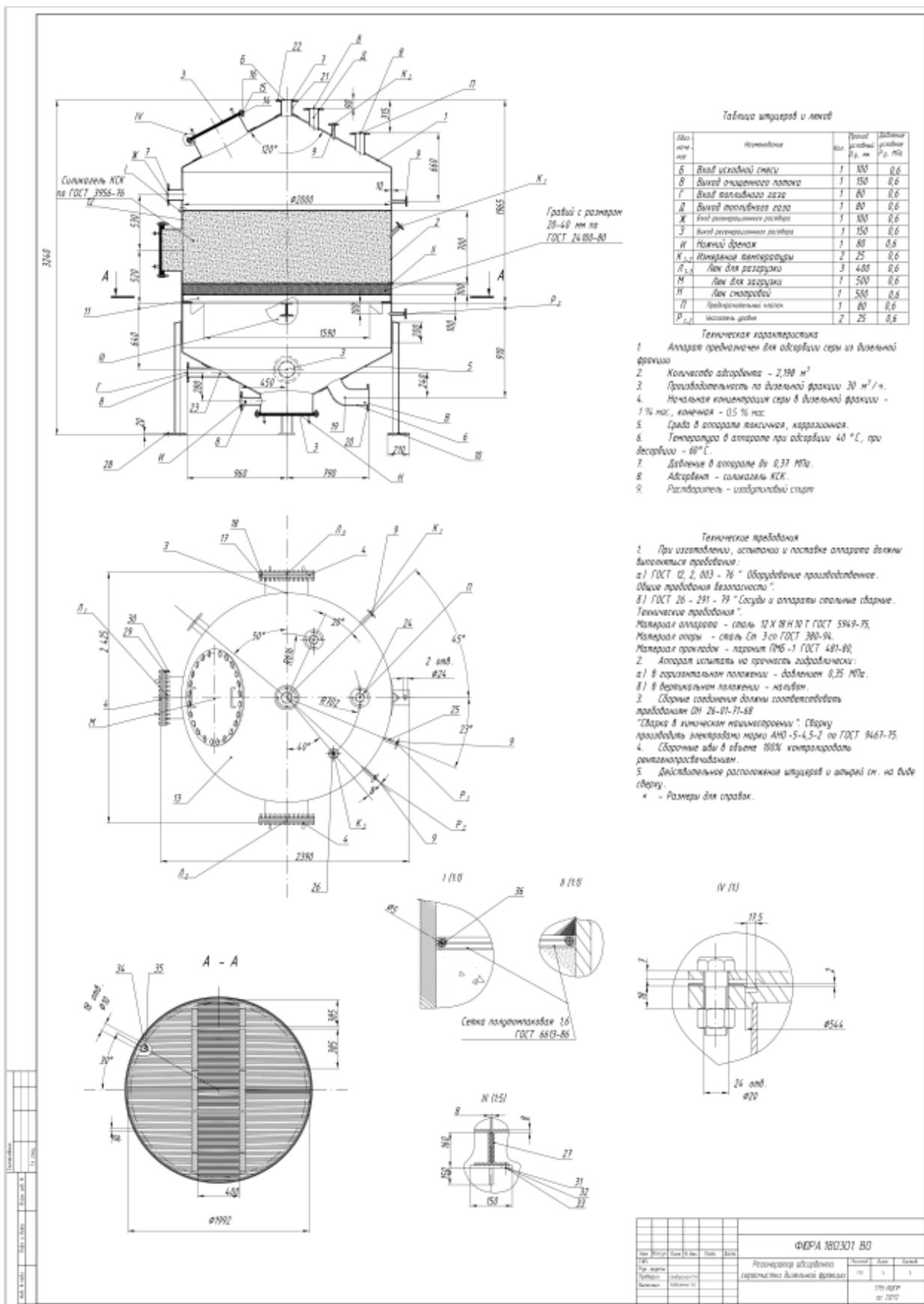


Рисунок А.1 – Чертеж адсорбера-десорбера