

# Kotowski, Włodzimierz / Nowicki, Bogusław

---

## Działalność Mazowieckich Zakładów Rafineryjnych i Petrochemicznych na rzecz ochrony środowiska oraz utylizacji odpadów

---

Notatki Płockie 26/3-108, 49-52

---

1981

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych oraz w kolekcji mazowieckich czasopism regionalnych mazowsze.hist.pl.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## Działalność Mazowieckich Zakładów Rafineryjnych i Petrochemicznych na rzecz ochrony środowiska oraz utylizacji odpadów

W poczytnym kwartalniku Towarzystwa Naukowego Płockiego «NOTATKI PŁOCKIE» Nr 1/106/1981 s. 47-51 ukazał się artykuł pióra mgr inż. Andrzeja Pacałowskiego pt.: „Odory rafineryjne w środowisku płockim”. Wnikliwe scharakteryzowanie aktualnej emisji szkodliwych dla środowiska opar oraz gazów przez Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemiczne nie pozwoliły autorowi — zapewne ze względu na zbyt dużą objętość ciekawej publikacji — na bliższe zaprezentowanie zakrojonych na szeroką skalę działań tego kombinatu na rzecz ochrony środowiska. Waga problemu, niezmiernie ważnego dla mieszkańców Płocka i okolic, wymaga jednak całościowego potraktowania zagadnień ochrony środowiska w świetle ogromnego przerobu ropy i jej pochodnych w tak bliskim sąsiedztwie niemałego przecież miasta.

Dobrze się jednak stało, że trudną w skali kraju problematykę podjęło Towarzystwo Naukowe Płockie, gdyż regionalne towarzystwa naukowe swymi akcjami i wydawnictwami osiągają integrację środowiska naukowego znacznie szybciej, a poza tym skuteczniej przenikają granice instytucjonalne oraz przestrzenne, docierając do szerokich kręgów specjalistów — w omawianym przypadku z Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie — Koźlu. Dodatkowym, niemałym czynnikiem integrującym działaczy różnych specjalności nad rozwiązywaniem skomplikowanych zadań badawczo-wdrożeniowych jest z jednej strony stopień samodzielności oraz samorządności, jak i zaangażowanie społeczno-naukowe członków Towarzystwa Naukowego Płockiego, z drugiej strony dodatkowe płaszczyzny zainteresowań badaniami regionalnymi.

Spśród wielu emitowanych w płockiej PETROCHEMII substancji, masowo największe i stosunkowo dość szkodliwe dla zdrowia jest odprowadzanie do atmosfery opar oraz gazów z instalacji asfaltów jak i spalin z elektrociepłowni, zawierających obok tlenków siarki również tlenki wanadu. Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, prowadzi od kilku lat działania badawcze nad znacznym ograniczeniem negatywnych skutków tych emisji oraz nad przemysłowym zagospodarowaniem popiołów z elektrociepłowni, zawierających głównie tlenki wanadu, niklu i żelaza.

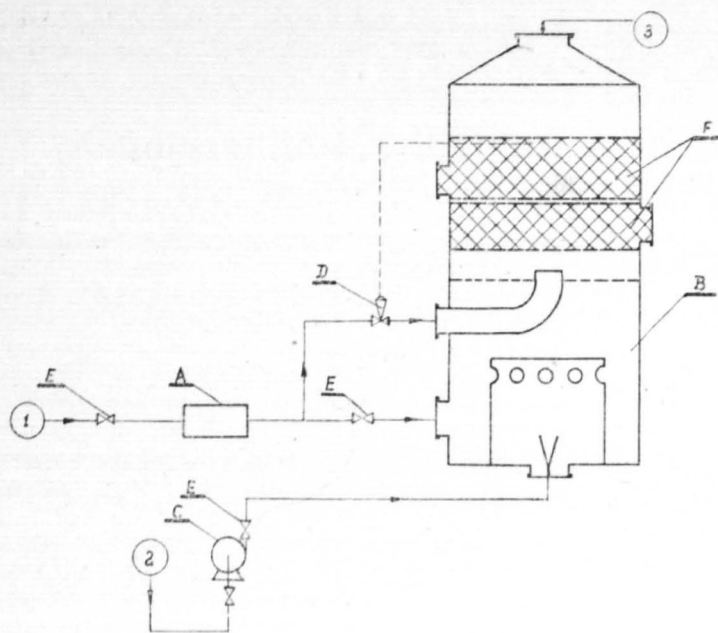
### Neutralizacja gazów z procesu wytwarzania asfaltów

Uchodzące do atmosfery pooksydacyjne gazy, zawierające węglowodory, substancje smołiste oraz związki siarkowe, wywołują zrozumiałe niezadowolenie wśród załóg fabrycznych i mieszkańców okolicznych osiedli. Skuteczne zneutralizowanie szkodliwych dla zdrowia ludzkiego związków chemicznych — występujących w tych gazach — było poważnym problemem techniczno-technologicznym do rozwiązania nie tylko w Polsce, ale w całym światowym przemyśle rafineryjnym. Główna przyczyna tych trudności tkwiła w ich względnie niewielkim stężeniu w całej emitowanej masie gazu, którego jest jednak wiele tysięcy  $\text{m}^3$  godzinowo. Szkodliwych dla środowiska składników jest 7-10  $\text{g}/\text{Nm}^3$ , co rocznie stanowi: siarkowodoru 95.000 kg, merkaptanów (organicznych związków siarki) 15.000 kg i węglowodorów wraz ze smółkami 650.000 kg.

Najsukuteczniejszym — wg danych z literatury specjalistycznej — okazał się proces spalania zanieczyszczeń, zawartych w gazach produkcyjnych z wytwórni asfaltów. Wobec faktu, że gazy te zawierają mało tlenu — a nadmiar azotu, pary wodnej oraz dwutlenku węgla czyni je niepalnymi — trzeba było je utleniać we wspólnym palniku z gazami odpadowymi rafinerii nafty.

W Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych pierwszy piec do dopalania gazów pooksydacyjnych o wydajności 13 000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  uruchomiono w 1975 roku. Przy odpowiedniej proporcji porafineryjnego gazu opałowego, powietrza oraz gazów pooksydacyjnych zawarte w nim związki chemiczne węgla, wodoru i siarki utleniają się do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{SO}_2$ . Dla poprawy ekonomiki tego procesu zainstalowano między palnikami a kominem kocioł, wytwarzający parę wodną dla celów grzewczych o ciśnieniu 1 MPa. Cała instalacja jest prosta w konstrukcji i łatwa w obsłudze. Piec osiąga wysoką sprawność neutralizowania zanieczyszczeń chemicznych — w granicach 95—98 proc:

- Średnie stężenie siarkowodoru spada z 620  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  do 4  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ .
- Zawartość merkaptanów obniża się z około 160  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  do 0,2  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ .



Uproszczony schemat katalitycznej neutralizacji pooksydacyjnych gazów z procesu produkcji asfaltów.

1 — dopływ gazów z oksydatorów asfaltu, 2 — powietrze, 3 — gazy spalinowe — zneutralizowane do atmosfery. A — przerywacz płomienia, B — reaktor neutralizacji spalin, C — dmuchawa, D — zawór z regulacją od temperatury w reaktorze, E — zasuwa, F — katalizatory.

- Średnie stężenie lekkich węglowodorów spada z 2 g/Nm<sup>3</sup> do 0,15 g/Nm<sup>3</sup>.
- Zawartość ciężkich węglowodorów obniża się z około 7 g/Nm<sup>3</sup> do 0,05 g/Nm<sup>3</sup>, co obejmuje najbardziej trujące chemikalia t.j. tiofen, piren, benzopiren, pochodne naftalenu, antracenu i inne. Wadą tej metody neutralizacji jest wysoka temperatura (a zatem duże zużycie gazu opałowego) i obecność w spalinach tlenku węgla (czadu) oraz dwutlenku siarki.

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” opracował oryginalną metodę neutralizacji pooksydacyjnych gazów z wytwórni asfaltów, obejmujące ich katalityczne spalanie w znacznie niższych temperaturach, niż ma to miejsce w poprzedniej metodzie. Schemat tego procesu zaprezentowano na rysunku 1. Ta nowoczesna instalacja została zlokalizowana na działce 7-F, gdzie znajduje się wytwórnia asfaltów, wykorzystująca nieczynne komory kokowania. Reaktor jest dwustopniowy, tj. wypełniony dwoma warstwami różnych katalizatorów, na które instytut otrzymał patenty. Działają one skutecznie w temperaturach 300 — 450°C. W ciągu czterech miesięcy nieprzerwanej pracy instalacji osiągnano prawie 95 procentowy stopień oczyszczenia. Obecnie instalacja poddawana jest modernizacji, gdyż jak każdy prototyp wymaga drobnych przeróbek i uzupełnień w pierwszej fazie rozruchu technologicznego.

#### Utylizacja popiołów z elektrociepłowni

Najwięcej emocji u załogi kombinatu wywołuje rozmiar szkodliwego wpływu na zdrowie ludzkie wanadu, zawartego w popiołach elektrociepłowni, opalanej mazutem. Zakrojone na szeroką skalę badania w tym temacie pro-

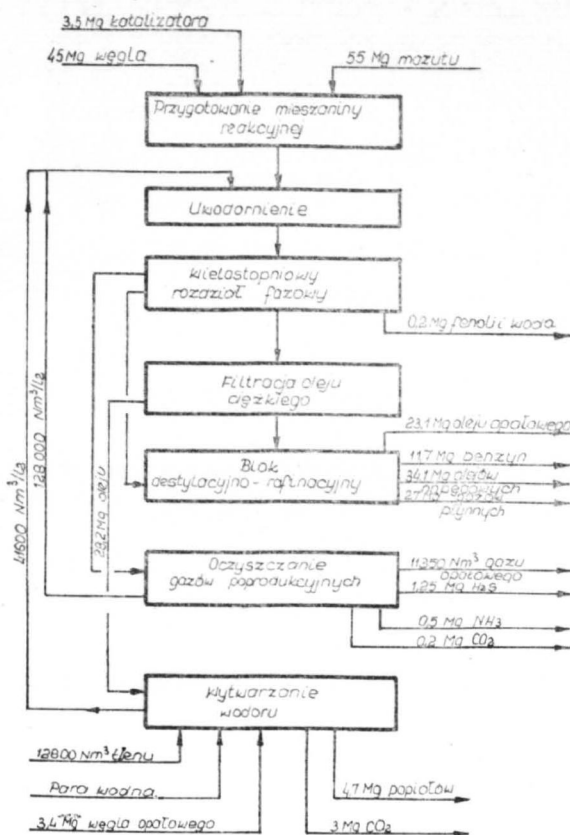
wadzi dr med. Tadeusz Garlej przy współudziale Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi, Instytutu Reumatologii w Warszawie oraz Akademii Medycznej w Gdańsku.

Dzięki doskonaleniu metod oczyszczania spalin, stężenie tlenku wanadu w powietrzu ulega obniżeniu, jednak wewnątrz kotłów — podczas ich remontów — stężenie pyłów z tym groźnym dla życia pierwiastkiem dochodzi do 1 mg/Nm<sup>3</sup>, co stanowi 10-krotne przekroczenie normy. Stwierdzono, że stosowanie w takich warunkach masek przeciwpyłowych, rękawic oraz szczelnie przylegających rękawów ubrań roboczych gwarantują pełną ochronę zdrowotną. Egzekwowanie stosowania środków ochrony osobistej i pranie odzieży roboczej po każdorazowym przebywaniu w kotle wykluczają zawodową chorobę, zwaną wanadizacją, która objawia się podobnymi zaburzeniami do porfirii.

Chociaż ropa zawiera średnio 70-80 ppm wanadu, to znacznie więcej jest go w oleju opałowym, a jeszcze więcej w niektórych miejscach zapozielenia kotłów, co ilustruje tablica 1.

Wanad wchłania się łatwo przez płuca, trudniej — bo tylko w 12% — przez przewód pokarmowy. Już po 20 minutach pracy w kotle występuje pieczenie oczu, łzawienie, katar, kichanie, drapanie w gardle, słodki posmak w ustach, kaszel, chrypka, utrudniony oddech, a przy tym obrzmienie i pieczenie twarzy, co ujęto tabelą 2. Po wyjściu z kotła pracownicy są bardzo zmęczeni, rozdrażnieni, skarżą się na brak apetytu i ogólne rozbicie, podobne do objawów grypy.

Dotąd nie rozpracowano racjonalnych metod utylizacji popiołów wanadowych z elektrociepłowni MZRIp, co zachęciło w 1977 roku naukowców Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” do zajęcia się tą problematyką. Podejmując ten temat założono, że trzeba



Rys. 2.

Schemat procesowy oraz bilans materiałowy hydrokrakingu węgla i mazutu w obecności składników popiołu z elektrociepłowni MZRiP.

rozeznac katalityczne właściwości składników popiołu w procesach petro- i karbochemicznych.

Wieloletnie badania wykazały, że w obecności 3,5% składników popiołu z elektrociepłowni PETROCHEMII można przeprowadzić hy-

drokraking mieszaniny oleju opałowego i węgla zmieszanych w stosunku 55-60:45-40, uzyskując średnio:

- Gazy — 8%
- Benzyna — 17%
- Oleje napędowe — 31%
- Odsiarczony olej opałowy 44%

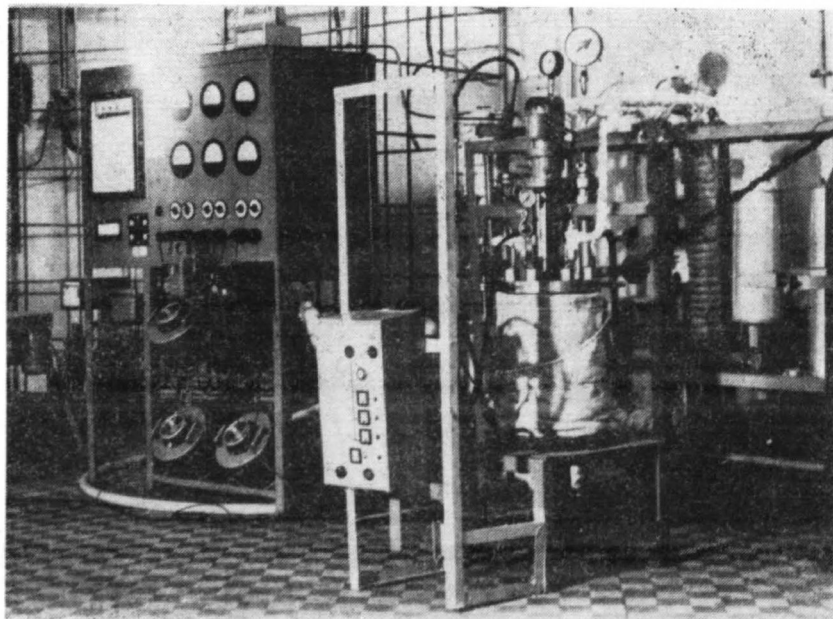
Zdjęcie aparatury badawczej prezentuje rys. 3. Proces przebiega pod ciśnieniem 10-12 MPa i w temperaturze 420°C. Praca ta wzbudziła ogromne zainteresowanie specjalistów ościennych państw RWPG na II Międzynarodowym Sympozjum Petrochemicznym w Lipsku NRD w 1980 roku oraz w państwach EWG, po jej opublikowaniu przez Niemieckie Stowarzyszenie ds. Olejów Mineralnych i Karbochemii w czasopiśmie Erdöl und Kohle, RFN, nr 33, 11, 526 (1980 r.). Uproszczony schemat procesowy i bilans materiałowy dla godzinowego przerobu ilustruje rysunek 2.

Nasz kraj przeżywa — i tak będzie przez wiele lat — ogromne kłopoty z zaspokojeniem potrzeb na paliwa motorowe. Tymczasem okazało się, że śląskie węgle energetyczne po wysuszeniu oraz zmieleniu można wspólnie z olejem opałowym przerobić przy stosunkowo łagodnych parametrach ciśnienia i temperatury do potrzebnych nam benzyn oraz olejów napędowych. Proces przebiega w klasycznej aparaturze ciśnieniowej z katalizatorem w suspensji, przy zastosowaniu technik, znanych specjalistom w Płocku. Warto przy tym wspomnieć, że zachowawczy (pierwotny) przerób ropy w MZRiP prowadzi do następujących uzysków. Gazy — 1%

- Benzyna — 18%
- Oleje napędowe — 33%
- Zasiarczone oleje opałowe — 48%

Dopiero poprzez próżniowy rozdział t.zw. pozostałości atmosferycznej uzyskuje się wsady dla wytwórczości olejów smarowych wzgl. dla procesu krakowania, celem pogłębienia przero-

Fotografia aparatury badawczej dla hydrokrakingu mazutu oraz węgla w obecności katalizatora, którego składniki pochodzą z popiołu elektrociepłowni MZRiP.



bu ropy i uzysku szlachetnych produktów naf-  
towych.

Powyżej zaprezentowano tylko główne przy-  
kłady współpracy badawczo-wdrożeniowej mię-  
dzy płocką PETROCHEMIA, a Instytutem  
Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w  
Kędzierzynie-Koźlu, inspirowanej przez lic-  
nych inżynierów MZRiP. Rozwiązywanie skom-  
plikowanych problemów ochrony środowiska  
oraz u efektywnienia ekonomii przerobu ropy  
w Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Pe-  
trochemicznych jest możliwe tylko przy szerokiej  
współpracy z zapleczem naukowym kraju.

Tabela 1. Skład chemiczny osadu w kotłach plockiej  
ciepłowni.

Miejsce po- bierania osadu do badania	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Podgrzewacz wody	17,74	16,55	7,15	7,0	5,78	44,20
Podgrzewacz pary II i IV stopnia	3,44	10,10	7,49	0,90	8,26	65,26

Tabela 2. Zestawienie objawów chorobowych w porfirii i wanadycy

Zespół objawów	Porfiria	Wanadycia
Zwiastuny	Pobudzenie nerwowe, depresja, ogólne zmęczenie, bezsenność, bóle mięśniowe	Podrażnienie nerwowe, zmęczenie, wy- czerpanie, ogólne rozbicie
Zespół brzuszny Porphyria abdominalis	Bóle brzucha, wymioty, zaparcia lub bie- gunka czasem z krwią, stan podżółtacz- kowy	Bóle brzucha, wymioty, biegunka w cięż- kich zatruciach krwawa, w doświadcze- niach na zwierzętach uszkodzenie wą- troby z żółtaczką
Zespół skórny Porphyria cutanea	Rumienienie twarzy i rąk, pęcherze, owrzodzenie, przebarwienie (photoder- matosis)	Pieczenie i obrzmienie twarzy i rąk, wypryski uczuleniowe
Zespół neurologiczno- psychotyczny Neurophyria Euforia	Porażenie wiotkie, zaburzenia czucia, halucynacje, ataki szału lub śpiączka, ewent. napady padaczkowe lub delirium tremens	Depresja, drżenie rąk, zaburzenia czu- ciowe. W ciężkich zatruciach drgawki i pora- żenie oddechu.
Zespół naczyniowy	Skłonności do zakrzepów, zatorów, mia- żdżycy, zawałów	Kurcze naczyniowe, zmiany krwotoczne w nadnerczach i różnych narządach
Zespół nerkowy	W porfirii ołowiczej u dzieci zespół Franconiego, a więc glycosuria, phosphat- uria i aminoaciduria	Wzrost przepuszczalności kanalików ner- kowych dla białka aminokwasów, ko- tokwasów i bilirubiny