



УДК 628.543.49.094.3

А. Г. Ахмадуллина, Г. М. Нургалиева,
Л. В. Белякова, И. К. Хрущева,
А. М. Гусейнов, Р. А. Каримов

ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТА ОТ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ НА УСТАНОВКАХ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

На ряде установок замедленного коксования (УЗК) проектом предусмотрена очистка технологического конденсата (ТК) от сульфидной серы методом окисления кислородом воздуха при температуре 90—95 °С и давлении 0,4—0,5 МПа в трех колонных аппаратах с механическим перемешивающим устройством для диспергирования воздуха. Эксплуатация показала ненадежность узла уплотнения быстровращающегося вала диспергатора. В связи с этим БашНИИ НП были разработаны рекомендации по переводу указанных узлов очистки ТК с метода некаталитического окисления на метод отпарки [1].

В соответствии с этими рекомендациями ТК из емкостей орошения основных ректификационных колонн и коксовых камер направляется на отпарку в окислительные колонны, переоборудованные под отпарную разрезную колонну. Недостатками метода отпарки являются: высокая энергоемкость, связанная с необходимостью нагрева до 130—140 °С больших объемов коррозионно-активного сульфидсодержащего конденсата и перевода в парообразное состояние до 20 % очищаемого конденсата; образование состоящего из сероводорода и аммиака отходящего газа, сжигание которого в топке печей для подогрева сырья приводит к загрязнению атмосферы выбросами оксидов серы и азота.

С учетом изложенного во ВНИИУС разработан вариант реконструкции про-

ектного узла очистки ТК на УЗК Ново-Бакинского НПЗ под процесс локальной окислительно-каталитической очистки (ЛОКОС). Сущность этого процесса состоит в жидкофазном окислении кислородом воздуха содержащихся в стоках токсичных сульфидов в менее вредный тиосульфат в присутствии гетерогенного катализатора КС-1, в состав которого входит фталоцианин кобальта [2].

В ТК могут присутствовать цианиды, являющиеся ядами для фталоцианиновых катализаторов [3]. Поэтому нами с использованием модельных водных растворов сульфида и цианида натрия были проведены лабораторные исследования влияния цианид-ионов на каталитическую активность гетерогенного катализатора КС-1 и, для сравнения, гомогенного катализатора — натриевой соли дисульфидфталоцианина кобальта (ДсФцСо), широко используемого для демеркаптаннизации легкого углеводородного сырья [4].

Установлено, что катализатор КС-1 в отличие от катализатора ДсФцСо не теряет активности в присутствии цианид-ионов (см. таблицу). Полученные результаты согласуются с данными промышленного испытания катализатора КС-1 в течение более двух лет на Московском НПЗ в процессе очистки сернистых щелочных стоков в смеси с конденсатом установки каталитического крекинга Г-43-107 [5], в котором также могут присутствовать цианид-

ионы. За период испытания снижения активности катализатора КС-1 не отмечено, несмотря на относительно высокую температуру в окислительном реакторе (75—80 °С). Приведенные данные свидетельствуют о высокой термостабильности катализатора КС-1 и его стойкости к воздействию каталитических ядов и щелочному гидролизу, а также о возможности использования процесса ЛОКОС для очистки ТК с установок коксования.

Исследование ТК с УЗК Ново-Бакинского НПЗ показало, что сульфидная сера присутствует преимущественно в ТК основной ректификационной колонны, причем ее концентрация зависит от содержания общей серы в сырье коксования: при содержании серы в сырье 0,3 и 1,4 % (масс.) концентрация сульфидной серы в ТК составляет соответственно 1440 и 3200—3800 мг/л. В конденсате, образующемся при отпарке и охлаждении кокса, сульфидная сера практически отсутствует. Поэтому методом ЛОКОС целесообразно очищать конденсат из емкостей орошения основных ректификационных колонн. Конденсат, образующийся при отпарке и охлаждении кокса, рекомендуется после фильтрации (в нем содержится до 50 мг/л коксовой пыли с частицами размером до 0,1 мм) возвращать без сероочистки на УЗК для повторного использования либо направлять на ЭЛОУ для промывки нефти.

Условия обработки катализатора цианид-ионами	рН раствора		Концентрация H ₂ S			Степень окисления, %
	исходного	окисленного	в растворе, мг/л		в отдуве, % (оти.)	
			исходном	окисленном		
Катализатор КС-1						
Без обработки	8,55	9,7	169,7	22,7	15,8	71,0
200 мг/л CN ⁻ , 7 ч при 60 °С и 26 ч при комнатной температуре	8,70	9,8	179,4	22,2	12,5	75,2
Катализатор ДсФцСо						
Без обработки	8,50	10,8	188,6	Отс.	1,3	98,7
200 мг/л CN ⁻ , 2—3 ч при 50 °С	8,65	9,8	176,9	57,3	44,9	22,6
50 мг/л CN ⁻ , 34 ч при комнатной температуре	8,70	10,1	114,7	85,0	23,2	18,1

Примечания: 1. Режим окисления: расход кислорода — 720 мл/мин, длительность — 30 мин, температура — 60 °С в присутствии катализатора КС-1, 50 °С в присутствии катализатора ДсФцСо. 2. Для катализатора КС-1 приведены средние результаты из двух опытов.

Для внедрения процесса ЛОКОС на УЗК Ново-Бакинского НПЗ с максимальным использованием оборудования проектного узла очистки ТК необходимо:

демонтировать из окислительных колонн вращающиеся диски-активаторы и загерметизировать отверстие для ввода вала-активатора;

установить в нижней и верхней частях окислительных колонн колосниковые решетки и ситчатые тарелки и загрузить между ними слой катализатора КС-1 высотой 4—5 м;

вмонтировать в кубовую часть окислительных колонн эффективное газораспределительное устройство для подачи воздуха;

установить сепаратор-каплеотбойник на линии отвода отработанного воздуха для предотвращения уноса и попадания ТК в топку печи;

переобвязать окислительные колонны для работы по последовательной схеме.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения процесса ЛОКОС — 138,3 тыс. руб./год за счет экономии энергозатрат, а также исключения обезвреживания ТК, образующегося при отпарке и охлаждении кокса. Дополнительный народнохозяйственный эффект от предотвращенного экономического ущерба в результате ликвидации выбросов в атмосферу оксидов серы и азота составит 124 тыс. руб./год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев В. Г., Иоакимис Э. Г., Монгайт И. Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М., Химия, 1985. — 256 с.
2. А. с. 1041142 (СССР).
3. Кундо Н. Н. Канд. дис. Новосибирск, Институт катализа СО АН СССР, 1968.
4. Мазгаров А. М., Ахмадуллина А. Г., Туков Г. В. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 5, с. 28—30.
5. Ахмадуллина А. Г., Кижаяев Б. В., Абрамова Н. М. и др. — Химия и технология топлив и масел, 1988, № 3, с. 42—44.

ВНИИУС, Ново-Бакинский НПЗ