

УДК 628.543.49.094

Проблемы обезвреживания концентрированных сульфидсодержащих водных технологических конденсатов НПЗ

А. Г. Ахмадуллин, А. С. Шабаета, И. К. Хруцева, Г. М. Нургадиева,
Л. Н. Орлова, Н. М. Абрамова

(ВНИИУС)

В отечественной промышленности для обезвреживания водных технологических конденсатов (ТК) в настоящее время используется метод локальной окислительно-каталитической очистки стоков (ЛОКОС), заключающийся в окислении кислородом воздуха токсичных сульфидных соединений в менее токсичные тиосульфаты при температуре 75–80°C. Этот метод впервые был внедрен в 1985 г. на установке Г-43-107 Московского НПЗ взамен проектного метода очистки отдувом сероводорода из ТК топливным углеводородным газом [1].

Степень очистки ТК от сульфидной серы методом отдува, осуществляемым при температуре 98°C и соотношении газ: ТК,

равном 100:1, составляла не более 70% отн. Последнее, по-видимому, связано с тем, что значительная часть сульфидной серы в ТК с установок Г-43-107 и КТ-1 присутствует в форме трудно отдуваемого гидросульфид-иона. По данным работы [2], полного удаления сульфидной серы из ТК с $\text{pH} \approx 8,5$ не удается достичь и при более высокой температуре (120–140°C), заметно смещающих равновесие в сторону образования молекулярного сероводорода. Таким образом, метод отдува не может самостоятельно обеспечить необходимую степень очистки ТК от сульфидной серы. Кроме того, он является энергоемким и неэкологичным, так как наряду с сероводоро-

дом из ТК отдувается значительная часть аммиака, попадающего в конечном итоге в атмосферу в виде токсичных оксидов азота, а также не обеспечивается глубокая очистка стоков от меркаптидной серы.

Метод ЛОКОС, в отличие от метода отдува, обеспечивает при более низкой температуре глубокую очистку от сульфидной и меркаптидной серы, требуемую для сброса обезвреженных ТК на БОС для последующей доочистки от фенолов и нефтепродуктов.

В настоящее время в связи с обострением проблемы дефицита воды целесообразно внедрять такие методы очистки водных ТК, которые позволят доводить их качество до требований к оборотной или подпиточной воде. Величина допустимого содержания в оборотной воде составляет 2000 мг/л, а в подпиточной или свежей воде - не более 500 мг/л [3]. В процессе обезвреживания ТК методом ЛОКОС происходит, как известно, некоторое возрастание содержания в очищаемых стоках за счет окисления содержащихся в них сульфид- и меркаптид-ионов до тиосульфат- и сульфонат-ионов [4], что препятствует возврату концентрированной части окисленных ТК в систему оборотного водоснабжения.

Из разработанных к настоящему времени процессов очистки ТК от сульфидной серы, сопровождающихся одновременно снижением их содержания, известен метод фракционирования, осуществляемый последовательно в двух колоннах при 150-160°C, и его упрощенный вариант - метод отпарки, проводимый в одной колонне при температуре 140-150°C с 20%-ным выходом очищаемого ТК. Эти методы весьма энергоемки и представляют в основном интерес при обезвреживании больших объемов высококонцентрированных ТК, из которых возможно получение товарных количеств сероводорода и аммиака (например, для установок гидрокрекинга).

С учетом вышеизложенного для обезвреживания ТК, содержащих более 1000 мг/л сульфидной серы, целесообразно использовать схему комбинированной очистки, предусматривающую предварительное селективное удаление сероводорода из

объема или из наиболее загрязненной части конденсата и последующую доочистку ТК от остаточной сульфидной серы методом ЛОКОС. Для селективного удаления молекулярно растворенного сероводорода из конденсата может быть использован метод отдува топливным углеводородным газом в специально подобранных условиях, исключающих извлечение аммиака из стоков. Обогащенный сероводородом отдувочный газ затем направляется на МЭА-очистку от сероводорода, не создавая при этом угрозы загрязнения атмосферы оксидами азота.

Аммоний-ионы, остающиеся в обезвреженном ТК, повышают значение pH, чем сокращают расход щелочи на стадии отмывки нефти окисленным конденсатом на ЭЛОУ.

Предложенная схема комбинированной очистки обладает рядом существенных преимуществ перед отдельно взятыми методами отдува, отпарки и ЛОКОС при очистке конденсатов, сильно загрязненных сульфидами, меркаптидами и фенолами. Это относится к водным конденсатам с установок каталитического крекинга, замедленного коксования, гидроочистки, а также с АВТ, перерабатывающих нетермостойкое высокосернистое сырье (тенгизскую нефть, карачаганакский газовый конденсат и т.п.).

Комбинированная схема очистки позволяет обеспечить глубокую очистку стоков от сульфидной и меркаптидной серы, уменьшить содержание очищенных стоков и решить проблему их повторного использования на ЭЛОУ или в оборотном водоснабжении, снизить содержание фенолов в стоках за счет их извлечения из ТК нефтью на ЭЛОУ [5], улучшить экологическую обстановку за счет уменьшения выбросов H_2S , SO_2 и NO_2 в атмосферу. Другим вариантом очистки таких водных ТК может быть комбинирование процесса ЛОКОС с мембранным обессоливанием окисленных стоков или методом отпарки.

Целесообразность применения того или иного метода должна решаться в зависимости от конкретных условий каждого предприятия с учетом имеющихся на нем технологических установок, их места расположения, а также состава и объема образующихся водных ТК. Так, например, установлено для установки ЛК-6У Мажейкского НПЗ,

что реакционная вода с узлов гидроочистки керосина и дизтоплива содержит до 75% от общего количества сульфидной серы в стоках.

С целью доведения содержания сульфидной серы в общих стоках ЛК-6У до требуемой величины (ниже 1000 мг/л) целесообразно подвергать предварительному обессериванию методом отдува именно этот поток, составляющий всего 5% от общего объема стоков, а затем подавать его вместе с остальным ТК на блок ЛОКОС. Это позволит произвести эффективную очистку всего объема ТК от H_2S с наименьшими энерго- и капитальными затратами и малым расходом газа на отдув и получить при этом ТК с низким содержанием.

Следует заметить, что конденсаты с одинаковых установок различных предприятий могут сильно отличаться между собой как по объемам, так и по содержанию сульфидной серы в зависимости от конструктивных особенностей отдельных узлов.

Так, введение узла горячей сепарации гидрогенизата в состав новой установки КТ-1 Мажейкского НПЗ привело к резкому возрастанию сульфидной серы в реакционной воде с этого узла, а следовательно, и в общем стоке с установки. Учитывая наличие такого узла в составе строящихся и вновь проектируемых установок типа КТ-1 и Г-43-107, на них также следует ожи-

дать получение концентрированных по сульфидной сере водных ТК в 1,5 - 2 раза, что необходимо учитывать при проведении экологической экспертизы.

Таким образом, квалифицированное решение проблемы обезвреживания концентрированных сульфидсодержащих водных технологических конденсатов может быть обеспечено только на основании данных детального обследования состава ТК с учетом конкретных условий каждого предприятия и каждой технологической установки.

Л и т е р а т у р а

1. Ахмадуллина А.Г. и др. //ХТТМ. - 1988. - № 3. - С.42-44.
2. Пономарев В.Г., Иокимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод. - М.: Химия, 1985. - 255 с.
3. Ведомственные указания по проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. - М.: МНХП СССР. - 1986. - 87 с.
4. Ахмадуллина А.Г. и др. //Журнал прикладной химии. - 1989. - № 1. - С. 53.
5. Справочник нефтепереработчика / под ред. Г.А.Ластовкина и др. - Л.: Химия, 1986. - С. 648.