

## ЭКОЛОГИЯ И БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 628.543.49.094.3

### ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ И ВОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОВ

А.Г.Ахмадуллина, Б.В.Кижжаев, И.К.Хрущева, Н.М.Абрамова,  
Г.М.Нургалиева, А.Т.Бекбулатова, А.С.Шабаева

В данной статье обобщен опыт промышленной эксплуатации гетерогенных фталоцианиновых катализаторов сероочистки КС-1 и КС-2 на полимерной основе [1], углеродно-волокнутого катализатора очистки стоков ТИКОС в процессах локального окислительно-каталитического обезвреживания сернисто-щелочных стоков (СЩС) и водных технологических конденсатов (ТК) - процесс "ЛОКОС".

Катализаторы КС представляют собой композиции фталоцианина кобальта с полиэтиленом высокого давления (КС-1) и с полипропиленом (КС-2). Они выполнены в виде удобных в эксплуатации насадочных элементов с развитой геометрической поверхностью и загружаются в окислительный реактор одним слоем внавал, где выполня-

ют одновременно роль насадки, способствующей улучшению массообмена между окисляемым водно-щелочным раствором и воздухом.

Катализатор УВКО представляет собой углеродно-волокнутую ткань с активным компонентом, которую для придания устойчивой формы и улучшения массообмена сворачивают в рулон совместно с металлической сеткой Рабица, играющей роль каркаса. Рулоны УВКО монтируют вертикально несколькими слоями по высоте колонного реактора.

Катализатор ТИКОС - это губчатый титан, изготовленный в виде колец Рашига диаметром 25 - 80 мм. Он засыпается в окислительный реактор внавал и выполняет в нем одновременно роль насадки и эффективного диспергатора газа-окислителя.

Т а б л и ц а 1

## Использование катализаторов в процессах сероочистки

Наименование предприятия	Наименование процесса	Очищаемый продукт	Тип установки	Год внедрения	Тип катализатора
Ново-Куйбышевский НХК	ЛОКОС	СЩС	ЦФУ-3	1985	КС-1
Московский НПЗ	ЛОКОС	ТК + СЩС	УОСЩС	1985	КС-1
Московский НПЗ	То же	ТК + СЩС	УОСЩС	1990	КС-2
Павлодарский НПЗ	—	ТК	КТ-1	1989	КС-1
Павлодарский НПЗ	—	То же	То же	1991	ТИКОС
Мажейкский НПЗ	—	—	—	1989	КС-1
Мажейкский НПЗ	—	—	—	1990	КС-2
Мажейкский НПЗ	ДЕМЕР-ЛУВС	ББФ	—	1990	КС-2
Рязанский НПЗ	ЛОКОС	ТК	1А-М,АТ,24/6,7	1990	УВКО

В табл. 1 приведен перечень заводов и год внедрения процессов сероочистки с использованием вышеописанных катализаторов.

Процесс ЛОКОС на Новокуйбышевском НХК работает уже более шести лет на катализаторе КС-1. Здесь обезвреживаются СЩС от зашлакачивания сырья ЦФУ-3, содержащие 3000 – 25000 мг/л сульфидной серы и 1000 – 8000 мг/л меркаптидной серы, имеющие рН 11,5 – 13,0. Из-за малого объема и периодичности сброса СЩС (менее 1 м<sup>3</sup>/сут.) продолжительность их пребывания в окислительном реакторе не является лимитирующей. Поэтому в реакторе поддерживают низкую температуру (40–50°С вместо 80°С по проекту) и процесс ЛОКОС ведут до поступления на установку новой партии СЩС. Многолетняя эксплуатация катализатора КС-1 на Новокуйбышевском НХК показала, что обезвреженные с его помощью стоки не содержат фталоцианина кобальта и по данным отдела охраны природы завода не оказывают вредного воздействия на работу биологических очистных сооружений. Последнее доказывает неправомочность и необоснованность утверждения авторов работы [2] о якобы имеющем место загрязнении очищенных на КС-1 стоков токсичными ионами кобальта. Кроме того, атомы кобальта, содержащиеся в КС, прочно связаны с фталоцианином во внутрикомплексное соединение,

не склонное к свободной диссоциации и ионизации в водно-щелочных растворах. Поэтому фталоцианины кобальта нашли широкое применение в мире для сероочистки нефтепродуктов и сточных вод.

Однако катализатор КС-1 оказался уязвимым в аварийных ситуациях. Так, на МНПЗ из-за выхода из строя теплообменника в колонну с катализатором КС-1 для обогрева стоков был подан острый пар с давлением 0,3 МПа, в результате чего произошло частичное разрушение полимерного носителя катализатора (ПЭВД). На Павлодарском НПЗ после 4-х месяцев успешной работы катализатор КС-1 был растворен бензином каткрекинга, попавшим в окислительную колонну в результате аварийного отключения электроэнергии.

В этой связи авторами разработан новый модифицированный фталоцианиновый катализатор КС-2, в котором полиэтиленовый носитель заменен на полипропилен. Он не разрушается даже при кипячении в СЩС и бензоле, а его рабочая температура может достигать 150°С.

В табл. 2 приведены данные работы процесса ЛОКОС на катализаторе КС-2 при обезвреживании стоков Московского НПЗ. На очистку поступает смесь ТК с установки Г-43-107 и СЩС от зашлакачивания ППФ и бензина. Они содержат 200–2000 мг/л меркаптидной, 3000–8000 мг/л сульфидной серы и до 10000 мг/л щело-

Т а б л и ц а 2

## Результаты работы процесса ЛОКОС на катализаторе КС-2

Сульфидная сера, мг/л		Степень очистки, %	Общая щелочность, мг NaOH/л	
На входе	На выходе		На входе	На выходе
6300	540	91,4	8800	3600
7700	190	97,5	8800	2800
5100	90	98,2	8400	2800
6800	680	90,0	12000	10000
7650	900	88,2	10000	6400
7650	340	95,6	8800	2000

чи. Процесс ЛОКОС на этом предприятии внедрен на списанном котлоненадзорном оборудовании УОСШС, что препятствовало повышению давления в окислительной колонне до оптимального (0,3–0,4 МПа). Поэтому процесс ЛОКОС на Московском НПЗ осуществляется при: давлении, близком к атмосферному (не более 0,03 – 0,05 МПа); температуре 78–80°C; расходе воздуха 30 – 40 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> стоков. Производительность установки по стокам 8–10 м<sup>3</sup>/ч. В настоящее время в реактор загружена 1 т КС-2 вместо требуемых 2,5 т. Несмотря на это, установка за весь период эксплуатации КС-2 (1,5 года) обеспечивала 90%-ную степень очистки стоков от сульфидной серы (см. табл. 2).

На Мажейкском НПЗ катализатор КС-2 используется с конца 1990 года на установке КТ-1 для обезвреживания ТК (ЛОКОС) и для демеркаптанализации ББФ (ДЕМЕР-ЛУВС). На блоке ЛОКОС обеспечивается проектное снижение содержания сульфидной серы в стоках на 3000–4000 мг/л. Но поскольку фактическое содержание сульфидной серы в ТК оказалось в 2–3 раза выше проектного, то для достижения требуемой степени очистки ТК рекомендовано проводить предварительное селективное удаление молекулярно растворенного сероводорода из ТК отдувом топливным газом.

Следует заметить, что использование окислительного метода для обезвреживания таких концентрированных ТК вообще нецелесообразно в связи с высоким содержанием и трудностью утилизации окисленных стоков. Как показывает опыт про-

мышленной эксплуатации установок очистки водных ТК, слабоконцентрированные ТК с содержанием сульфидной серы до 1000 мг/л можно обезвреживать окислением воздухом в присутствии катализатора или без него и направлять окисленные стоки на ЭЛОУ для промывки нефти взамен свежей воды. Для удовлетворения требованиям к промывной воде на ЭЛОУ по содержанию (2000 мг/л) ТК с концентрацией сульфидной серы от 1500 до 4000 мг/л рекомендуется предварительно обессеривать отдувом молекулярно растворенного сероводорода топливным газом, а оставшиеся в конденсате токсичные гидросульфидные соединения обезвреживать методом ЛОКОС. Высококонцентрированные водные ТК, образующиеся в больших объемах на современных установках комбинированной переработки нефти типа КТ и Г-43-107 (особенно имеющих в своем составе блоки легкого гидрокрекинга вакуумного газойля, как на Ново-Горьковском и Киришском НПЗ), необходимо очищать методом ректификации ТК, позволяющим утилизировать как очищенные ТК, так и содержащиеся в них аммиак и сероводород.

Эксплуатация в течение 1,5 года блока ДЕМЕР-ЛУВС на катализаторе КС-2 для демеркаптанализации ББФ также показала высокую эффективность и надежность нового катализатора. По данным Мажейкского НПЗ на блоке ДЕМЕР-ЛУВС обеспечивается стабильная очистка 25 м<sup>3</sup>/ч ББФ от меркаптановой серы с 0,08–0,09% мас. до 0,0005–0,001% мас. Замена щелочного раствора в процессе демеркаптанализации

ББФ осуществляется не чаще 2-х раз в год.

Обезвреживание водного ТК установки КТ-1 Павлодарского НПЗ с 1991 г. осуществляется на катализаторе ТИКОС. На блоке ЛОКОС обеспечивается глубокая очистка 25-35 м<sup>3</sup>/ч ТК с исходным содержанием сульфидной серы 1500-3000 мг/л. Обезвреживание ТК на ТИКОСе проводится окислением воздухом при 80°C, расходе воздуха 450-500 м<sup>3</sup>/ч и давлении 0,07 МПа. При этом токсичная сульфидная сера окисляется в безвредные тиосульфат (75%) и сульфат аммония (25%). Остаточное содержание сульфидной серы не превышает 20 мг/л. Катализатор ТИКОС запатентован, а его производство освоено в промышленности.

На Рязанском НПЗ для обезвреживания СШС используется катализатор УВКО [2]. Процесс осуществляется при температуре 75-80°C, расходе воздуха 300 м<sup>3</sup>/ч и давлении 0,3 МПа в колонне, в которую помещено 900 м<sup>2</sup> УВКО, свернутой с металлической сеткой в рулоны, уложенные двумя слоями по 2 м. Анализ работы установки показал, что обезвреживанию подвергаются 12-14 м<sup>3</sup>/ч водных ТК (а не концентрированные СШС, как это следует из статьи [2]), с содержанием сульфидной серы не более 2500 мг/л (в среднем 1200 мг/л). При этом остаточное содержание сульфидной серы составляло не более 20 мг/л, pH было ~8,3.

Поскольку авторами статьи [2] сделан вывод о 4-8-кратном превышении активности УВКО по сравнению с КС-1, представляло интерес сравнить их активность при обезвреживании реальных СШС и модельных растворов в условиях, приближенных к промышленным. Следует заметить, что авторами [2] проводилось сравнение равных весовых количеств катализаторов КС-1 и УВКО без учета реального объемного соотношения катализаторов к окисляемым стокам в промышленных реакторах. Кроме того, в опытах не были созданы сопоставимые с промышленными гидродинамические условия проведения экспериментов, а именно: тканевый катализатор в реакторе располагался свернутым с сеткой Панченкова, в то время как КС-1 использовался в виде гранул без вышеуказанной сетки, хотя в промышленности катализатор КС используется в виде диспергирующей воздух насадки.

Количество катализатора УВКО для лабораторных опытов рассчитывалось авторами в соответствии с фактической объемной плотностью его загрузки на Рязанском НПЗ. Оно

составило 285 м<sup>2</sup> УВКО на 1 м<sup>3</sup> реактора или 280 см<sup>2</sup> на 100 см<sup>3</sup> реакционного объема. Количество КС-2, рассчитанное с учетом свободного объема применяемых в промышленном реакторе колец Палля или "лепестков" (0,80-0,85), составило 18 г на 100 см<sup>3</sup> реактора. Оба катализатора

Т а б л и ц а 3

Результаты очистки СШС с установки концентрирования пропилена Московского НПЗ

Катализатор	$S_{Na_2S}$ , % мас		Степень очистки, %	$S_{RSNA}$ , % мас		Степень очистки, %		
	$\tau = 0$	$\tau = 60$ мин		$\tau = 0$	$\tau = 60$ мин	Всего	В том числе окисленно	Отдув
КС-2	0,63	Следы	99,0	0,74	Отс.	100	96	4
КС-2	0,78	Следы	99	0,53	Отс.	100	89	11
КС-2	0,31	0,032	89,6	0,68	0,032	95,3	86,7	8,6
УВКО	0,62	0,15	76	0,53	0,14	73,6	52,8	20,8
УВКО	0,28	0,059	78,9	0,37	0,026	93	71,9	21,1
Без К	0,72	0,24	66,7	0,69	0,53	23,2	2,9	20,3

для равномерного распределения по высоте и обеспечения равноценных гидродинамических условий упаковывали в металлическую сетку Панченкова одинакового размера. Окисление проводили при 60°C молекулярным кислородом в кинетическом режиме.

Как видно из табл. 3, степень очистки реальных СШС с установки концентрирования пропилена Московского НПЗ на катализаторе КС-2 оказалась заметно выше как по сульфидам, так и по меркаптидам, а отдув меркаптанов с отработанным воздухом в присутствии КС-2 на 10-16% меньше, чем на тканевом катализаторе УВКО. При этом, если окисление сульфидной серы в стоках идет достаточно интенсивно и в отсутствие катализатора, то меркаптидная сера, являющаяся наиболее нежелательным дурнопахнущим компонентом стоков, без катализатора практически не окисляется. Испытание активности титанового катализатора ТИКОС в процессе обезвреживания этих СШС, а также смешанных сульфид-меркаптидсодержащих стоков от зашелачивания сырья ГФУ ПО "Киришинефтеоргсинтез", показало, что ТИКОС, так же как и УВКО, уступает фталоцианиновому катализатору КС-2 по активности в отношении меркаптидной серы. Если на ТИКОСе степень окисления меркаптидной серы за 90 мин составляет 73-75%, а в отдуваемом воздухе содержится 11,5-16,5% мас исходного количества меркаптидной серы в стоках, то на КС-2 уже за 72 мин достигается 99,2%-ная конверсия меркаптидов. Содержание меркаптановой серы в отдуве на КС-2 не превышает 0,8% мас.

Сравнение активности катализаторов на модельных водных растворах сульфида

натрия в вышеописанных условиях показало, что при окислении стоков, содержащих только сульфидную серу, катализаторы УВКО и ТИКОС являются несколько более активными, чем КС-2, однако это различие не столь велико, как было указано в статье [2]. Так, за 15 мин на УВКО и ТИКОСе при равных прочих условиях окислилось 80-85% сульфидов, а на КС-2 - 71-78%.

Таким образом, можно сделать заключение, что для регенерации меркаптидсодержащих щелочных растворов с установок демеркаптанализации легкого углеводородного сырья, а также для обезвреживания смешанных сульфид- и меркаптидсодержащих СШС, из вышеописанных гетерогенных катализаторов предпочтительно использование фталоцианиновых катализаторов типа КС. Для обезвреживания сульфидсодержащих водных ТК может быть использован любой из названных катализаторов. Выбор того или иного катализатора для обезвреживания стоков должен решаться заказчиком с учетом стоимости, эксплуатационных характеристик и удобства их эксплуатации в производственных условиях.

#### Л и т е р а т у р а

1. А х м а д у л л и н а А. Г., К и ж а е в Б. В., А б р а м о в а Н. М. и др. //ХТТМ. - 1988. - № 3. - С.42-44.
2. В и л ь д а н о в А. Ф., Л у г о в с к о й А. И., А р х и р е е в а И. А. и др.//ХТТМ. - 1990. - № 10. - С. 32.