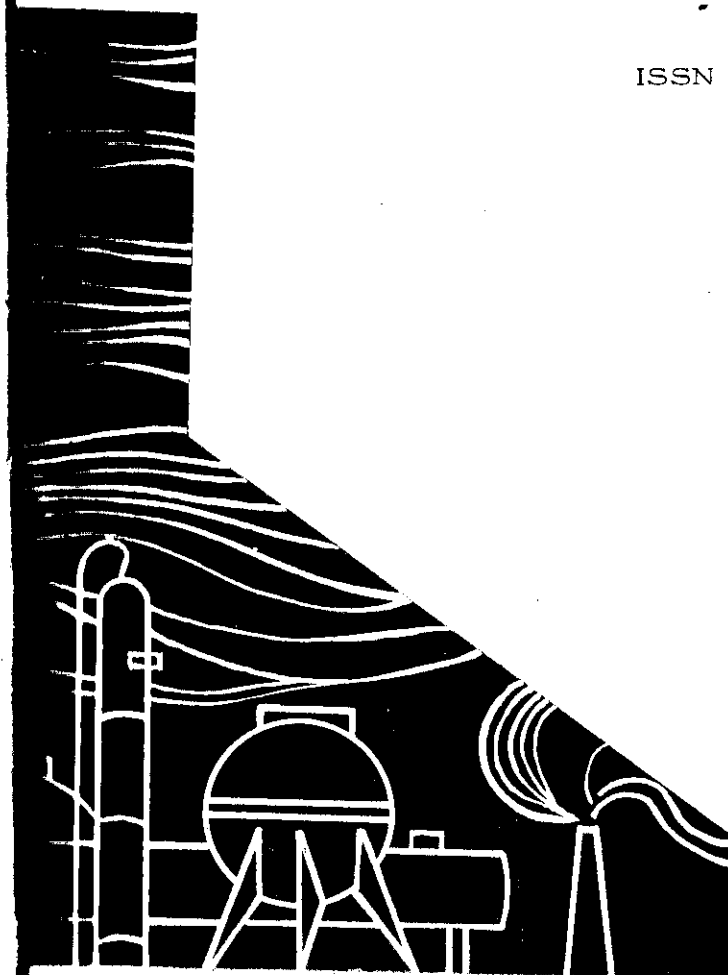


2р. 50к.



ТЕМАТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

ISSN 0206-3689



ОБ ОЖИВИТЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРНИСТО-
ЩЕ ПОРНЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ
И НЕФТЕХИМИИ

МОСКВА

1990

Министерство химической и нефтеперерабатывающей
промышленности СССР

Центральный научно-исследовательский институт
информации и технико-экономических исследований
нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности
/ЦНИИТЭнефтехим/

НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩАЯ И НЕФТЕХИМИЧЕСКАЯ
ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

С е р и я: Охрана окружающей среды.

Обзорная информация

В ы п у с к 4

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ
ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

Ю.Р.Абдрахимов, А.Г.Ахмадуллина, И.Н.Смирнов

Издается с 1977 г. Москва 1990 Выходит 6 раз в год

В В Е Д Е Н И Е

Вопросы предотвращения загрязнений окружающей среды с каждым годом приобретают все большую актуальность.

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одна из основных экологических проблем связана с необходимостью обезвреживания или утилизации загрязненных сернистыми соединениями отработанных щелочных растворов /СЩР/ и водных технологических конденсатов /ТК/, составляющих сернисто-щелочные стоки /СЩС/. Они образуются при очистке газов пиролиза от сероводорода и диоксида углерода в производстве низших олефинов, при щелочной обработке сжи-

© Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 1990 г.

женных газов, бензиновых и керосиновых фракций в процессах нефтепереработки. На установках первичной переработки нефти, каталитического крекинга, замедленного коксования и др., где в технологическом процессе используется водяной пар, образуются загрязненные сероводородом водные технологические конденсаты.

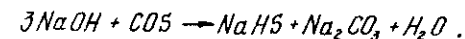
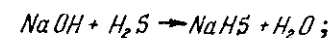
Эти отходы обладают крайне неприятным запахом вследствие присутствия сероводорода и меркаптанов, имеют повышенную токсичность, поэтому попадание таких веществ в атмосферу и водоемы должно быть практически исключено. Кардинальное решение данной проблемы заключается в максимальном сокращении объема щелочных стоков путем резкого снижения расхода щелочи на очистку нефтепродуктов за счет внедрения регенерационных процессов. Однако полностью исключить применение щелочи при сероочистке не представляется возможным, и поэтому необходимо интенсифицировать исследования в области разработки эффективных методов утилизации сернисто-щелочных стоков и их обезвреживания. Последнее относится также к загрязненным сероводородом и меркаптанами водным ТК.

Вопросы, рассматриваемые в данном обзоре, могут представлять интерес не только для работников нефтепереработки и нефтехимии, но и других отраслей народного хозяйства, где приходится иметь дело с очисткой газов или обезвреживанием воды, загрязненных такими же примесями.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ

1. Сернисто-щелочные стоки с установок пиролиза

В производстве низших олефинов предъявляются очень высокие требования к качеству этилена и пропилена: содержание сернистых соединений $< 1 \text{ мг/м}^3$ в пересчете на серу, диоксида углерода $< 10^{-3}\%$. Для очистки газов пиролиза, содержащих легкополимеризующиеся диеновые и ацетиленовые углеводороды, применяют растворы каустика NaOH 5-20%-ной концентрации. При этом происходят следующие реакции:



Расходное количество каустической соды NaOH на 1 т вырабатываемых этилена и пропилена изменяется от 1,5-2 кг/кг для одних производств, до 10 кг/т и более для других и зависит как от содержания примесей в сырье, так и ряда технологических факторов. Общий расход каустика по производствам низших олефинов составил на 1989 г. ~ 20 тыс. т/год, что соответствовало объему сернисто-щелочных стоков ~ 250 тыс. т/год.

Сернистые соединения в пирогазе представлены в основном сероводородом, концентрация которого в зависимости от общего содержания серы в сырье может изменяться от тысячных до десятых долей процента. При этом влияние вида сернистых соединений в сырье (меркаптанов, органических сульфидов, элементарной серы и др.) на образование сероводорода практически не существенно. Сероводород образуется при пиролизе также в том случае, когда в целях предотвращения интенсивного коксообразования используют серосодержащие ингибиторы.

Кроме H_2S при пиролизе образуется некоторое количество сероокиси углерода COS , как правило, не более тысячных долей процента, и проблем с ее удалением обычно не возникает.

Содержание диоксида углерода CO_2 в пирогазе также может колебаться в широких пределах - от нескольких тысячных до нескольких десятых долей процента, в некоторых случаях превышает 1% мас. Появление CO_2 в газах пиролиза зависит от многих факторов. Для легких видов сырья (этан, пропан, ШФЛУ) CO_2 часто содержится непосредственно в исходном сырье до пиролиза. Например, в этане после удаления сероводорода на установках моноэтаноламиновой очистки газобензиновых заводов остаточное содержание CO_2 может достигать нескольких процентов. Практически не претерпевая превращений, CO_2 переходит из сырья в газы пиролиза. Кроме того, CO_2 образуется при

пиролизе наряду с CO при наличии в сырье пиролиза кислородсодержащих примесей, таких, как метанол, ацетон и др. Метанол, как известно, часто используют в газодобыче и низкотемпературном фракционировании газов для предупреждения гидратообразования. Значительное количество CO₂ может образоваться при пиролизе в случае использования ингибиторов коксообразования на основе солей щелочных или щелочно-земельных металлов. Попадание таких солей возможно также с водяным паром или с самим сырьем при его недостаточном отстое. Особенно чувствительны к попаданию щелочных солей процессы каталитического пиролиза. В отсутствие щелочных металлов ингибирование с использованием серосодержащих реагентов ведет к снижению образования CO₂ в пирогазе. Выход CO₂ при пиролизе зависит также от особенностей ведения этого процесса /давления, величины разбавления водяным паром, степени закоксованности печи/.

Учет вышеназванных факторов позволяет свести к минимуму содержание CO₂ в газах пиролиза, а следовательно, уменьшить расход щелочи и объем образования щелочных стоков. По своему составу эти стоки представляют собой водный раствор солей натрия /сульфид, гидросульфид, карбонат, бикарбонат и едкого натра, содержащих в виде примесей растворенные углеводородные газы, органические соединения, низкомолекулярные полимеры, взвешенные вещества /продукты коррозии, нерастворимые минеральные соли/. В зависимости от типа этиленового производства и вышеназванных факторов, влияющих на расход NaOH, состав стоков может колебаться в следующих пределах:

H ₂ O, % мас	82-98
Na ₂ S, NaHS % мас	0-10
Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , % мас	0,1-15
NaOH, % мас	0-8
Эфириозвлекаемые углеводороды, мг/л	50-2500
Полимеры, % об.	0-2
Взвешенные вещества, мг/л	80-400

Щелочные стоки отличаются высокой щелочностью, обусловленной присутствием щелочных карбонатов и суль-

фидов натрия и остаточного количества непрореагировавшей свободной щелочи. Величина pH таких стоков составляет 13-14.

2. Стоки щелочной очистки сырья и готовой продукции

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности широко используется щелочная очистка сырья и готовой продукции от сернистых и углекислых соединений. При этом образуются сернисто-щелочные стоки, представляющие собой водные растворы смеси сульфидных, меркаптидных, карбонатных, сульфатных солей натрия разной концентрации, а также фенолятов натрия и водорастворимых или эмульгированных нефтепродуктов /табл.1/.

Т а б л и ц а 1

Усредненные результаты обследования. СШС на Новогорьковском, Рязанском и Ново-Ярославском НПЗ

Показатели	Объект очистки			
	Защелачиваемый бензин /АВТ/	Керосин /АВТ/	Бензин /крекинг/	Газ /крекинг/
Осадок, г/л	54-212	45-66	46-133	-
Щелочность, мг.экв/л	400-1500	575-750	550	2000
ХПК, гO ₂ /л	8-63	37-83	193-545	96
БПК, гO ₂ /л	2,4-44	9-25	13-100	45
Сумма фенолов, мг/л	0,2-8	11-28	17-168	0,1
Углеводороды, г/л	0,2-1,2	0,7-1,5	0,7-5,3	0,6
Нафтеновые кислоты, г/л	0,1-0,9	2,6-6,4	1,4-10	0,13
S _{общ.} , г/л	2-48	0,7-1,1	4,5-4	53
В том числе:				
S ₂ O ₃ ⁻²	0,7-6	0,06-0,42	1-12	6,1
SRSNa	0,5-9	0,04-0,02	2-17	8,5
SNaHS	0,8-33	0,02-0,09	0,8-13	31

Т а б л и ц а 2

Состав сернистых соединений в СШС с блоков зашелачивания
легкого углеводородного сырья

Предприятие	Установка	Защелачи- ваемый продукт	Состав СШС, г/л			
			SNaHS	SRSNa	Общая щелоч- ность	Свобод- ная щелочность
Ангарский НПЗ	ГФУ	ББФ	Отс.	33,2	-	69,6
Батумский НПЗ	Уст. 23а	Сжиженный газ термо- крекинга	28,3	7,8	78	38,8
Туапсинский НПЗ	Стабили- зация бен- зина	То же	113	13	200	30
Ново-Горьковский, Рязанский и Ново- -Ярославский НПЗ	Термо- и каткре- кинг	Сжиженный газ	31	8,5	80	-
Новокуйбышев- ский нефтехим- комбинат	ЦГФУ	ШФЛУ и фракции C ₄ -C ₅	26,3	26	177,5	82,4
ПО "Салават- нефтеоргсинтез"	ЦГФУ	Сырье ЦГФУ и фр. C ₄	86	2,2	184	132,8

Продолжение табл. 2

Предприятие	Установка	Защелачи- ваемый продукт	Состав СШС, г/л			
			SNaHS	SRSNa	Общая щелоч- ность	Свобод- ная щелочность
Новокуйбышев- ский НПЗ	ГФУ-1	ППФ, ББФ	39,8	20,4	195,2	186,4
	ГФУ	Сухой газ	87,06	29,61	-	Отс.
		ППФ	49,29	40,50	-	Отс.
	ЦГФУ-1,2	ББФ	0,79	33,93	-	217,6

Примечание. ГФУ - газофракционирующая установка; ППФ - пропан-пропиленовая фракция; ББФ - бутан-бутиленовая фракция.

Состав и количество СЩС зависят от вида и качества зашлачиваемого продукта. Наиболее концентрированные СЩС образуются при щелочной очистке от сернистых соединений легких углеводородных фракций, с установок вторичной переработки нефти, работающих на сернистом сырье /табл.2/.

В процессах вторичной переработки нефти сернистые соединения, содержащиеся в сырье, подвергаются термическому и каталитическому расщеплению до сероводорода и легких меркаптанов, которые переходят преимущественно в углеводородные газы и легкие бензиновые фракции, ухудшая их качество, придавая им неприятный запах и коррозионную активность. Это обуславливает необходимость очистки указанных продуктов от сернистых соединений, которая на большинстве отечественных предприятий производится нерегенерируемым водным раствором щелочи, приводя к образованию большого объема токсичных дурнопахнущих СЩС. Так, только на очистку сжиженных углеводородных газов в нефтепереработке расходуется до 6 тыс.т/год 100%-ной каустической соды, а на очистку только газов пиролиза 18-20 тыс.т, т.е. образуется до 200 тыс.т СЩС в пересчете на 10%-ный водный раствор щелочи.

Сернисто-щелочные стоки с блоков зашлачивания сжиженных газов в отличие от стоков с узлов зашлачивания бензинов и керосинов практически не содержат растворенных нефтепродуктов и фенольных соединений. Они характеризуются высокой концентрацией сернистых соединений и щелочи. С точки зрения охраны окружающей среды и более полного использования содержащихся в СЩС ценных химических реагентов /щелочи и сульфида аммония/ наибольший интерес представляет утилизация этих стоков в смежных отраслях промышленности [1,2].

СЩС с зашлачивания нефтепродуктов загрязнены дурнопахнущими меркаптидными соединениями, препятствующими их непосредственной утилизации.

3. Водные технологические конденсаты

Водные технологические конденсаты, загрязненные сероводородом и фенолами, образуются во всех технологических процессах, где используется водяной пар. Подроб-

ная информация о составе и объеме образующихся ТК в зависимости от вида технологических установок и типа перерабатываемой нефти приведена в монографии [3].

Следует отметить, что существует прямая взаимосвязь между составом образующегося конденсата и содержанием серы в исходном сырье. Отличительной особенностью ТК, образующихся при переработке сырья с не термостойкими сероорганическими соединениями, является присутствие в них дурнопахнущих меркаптидных соединений, что связано с расщеплением сероорганических соединений в процессе переработки сырья с образованием большого количества сероводорода и легких меркаптанов, способных частично растворяться в воде.

При одинаковом содержании общей серы в исходном сырье качество образующихся ТК может сильно различаться в зависимости от термостойкости содержащихся в нем сероорганических соединений. Так, при переработке карачаганакского газового конденсата и тенгизской нефти, в которых содержание общей серы меньше, чем в западносибирской нефти, содержание сульфидной серы в ТК на порядок выше /табл.3/.

Т а б л и ц а 3
Содержание сульфидной серы в ТК в зависимости от содержания общей серы в сырье

Вид сырья	Содержание	
	S в сырье, % мас.	H ₂ S в ТК, мг/л
Карачаганакский конденсат	0,89	300-1000
Тенгизская нефть ...	0,60	1500-2500
Западносибирская нефть	1,2-1,5	250-300

В табл.4 приведены результаты обследования ТК, образующихся на различных секциях установки комбинированной переработки нефти.

Более высокое содержание сульфидной серы в ТК гидроочистки на Мажейкском НПЗ по сравнению с Павлодарским НПЗ связано с наличием в составе первого узла

Т а б л и ц а 4

Характеристика ТК, образующихся на различных секциях установок КТ-1

Процессы	Место отбора проб	Мажейский НПЗ		Павлодарский НПЗ	
		Объем, м ³ /ч	Содержание, мг S/л	Объем, м ³ /ч	Содержание, мг S/л
Гидроочистка	Е-102	6,3	61000-120000	5,0	500
	Е-103	6,3	2000-55000	-	12500
Каткрекинг АГФУ	О-201	9	1000-12000	13	2500-4200
	Е-307	0,12	2000-7500	1	10500-20000
Висбрекинг гудрона	К-201	-	-	1	300-750
	К-202	-	-	1	-
Вакуумная перегонка мазута	Е-603	38,3	-	} 30	10-30
	Е-701	3,38	-		

горячей сепарации гидрогенизата, являющегося источником высококонцентрированной реакционной сероводородсодержащей воды. Из приведенных данных видно, что углубление процесса переработки нефти сопровождается образованием больших объемов ТК, сильно загрязненных токсичными сернистыми соединениями, которые необходимо перед сбросом в канализацию подвергать локальной очистке с целью доведения содержания сульфидной серы до требуемых значений ПДК [4].

П. ПУТИ СОКРАЩЕНИЯ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ

1. Анализ подходов к проблеме СШС

Основные усилия в решении проблемы токсичных СШС должны быть направлены не на поиск путей их обезвреживания, а на разработку мероприятий, позволяющих значительно снизить объемы их образования. Главными мероприятиями в этом направлении должны быть разработка рациональной схемы сероочистки с учетом качественного и количественного состава содержащихся сернистых соединений и использование прогрессивных малоотходных и безотходных технологий.

Процесс щелочной очистки, как уже говорилось выше, предназначен для извлечения сероводорода и меркаптанов из нефтепродуктов. Сероводород является вредной примесью и обуславливает высокую коррозионную активность нефтепродуктов, поэтому он должен максимально удаляться уже из сырьевых потоков. Меркаптаны, имеющие неприятный запах, в больших концентрациях также являются вредной примесью и усиливают коррозионную активность. Присутствие небольших количеств меркаптановой серы /до 0,01% мас./, например в сырье пиролизных установок, является даже желательным. При этой концентрации меркаптанов наблюдается значительное снижение коксообразования и увеличение межремонтных пробегов установок пиролиза. При использовании сжиженных газов в качестве коммунально-бытового топлива меркаптаны в концентрации 0,002-0,013% мас. также являются необходимым компонентом, так как специфический сильный запах может служить сигналом создания опасных условий эксплуатации. При

концентрации меркаптановой серы $< 0,002\%$ мас. газ приходится искусственно одорировать путем добавления в него недостающего количества дорогостоящих меркаптанов. Поэтому в сжиженных газах, предназначенных для использования в коммунально-бытовых целях или в процессе пиролиза, желательно сохранять необходимое количество природных меркаптановых соединений, содержащихся в газах, осуществляя дозированную сероочистку.

При использовании сжиженных газов в процессах дегидрирования, изомеризации и полимеризации требования к содержанию сернистых соединений более жесткие. Так, при дегидрировании остаточное содержание серы в сырье не должно превышать $0,005\%$ мас., а при полимеризации пропилена $0,00005\%$ мас. Поэтому при выборе места размещения блоков сероочистки в технологической схеме газопроизводящих и газоперерабатывающих установок необходимо прежде всего учитывать направления использования товарных продуктов.

Одним из мероприятий, позволяющим более чем в 10 раз сократить объем СШС, является замена нерегенеративной щелочной очистки углеводородных газов и нефтепродуктов на комплексную схему очистки с применением моноэтаноламина, обеспечивающую очистку от сероводорода и малоотходную регенеративную каталитическую демеркаптанизацию щелочным раствором по способам "Мерокс" или ВНИИУС-12 [5]. Так, анализ норм расхода щелочи на НПЗ показывает, что на тех предприятиях, где отсутствуют установки МЭА-очистки сырья ГФУ от сероводорода /ПО "Пермнефтеоргсинтез", Ново-Бакинском НПЗ, ПО "Фергананефтеоргсинтез", Красноводском НПЗ и т.п./, расход щелочи на очистку в 2-6 раза превосходит среднеотраслевую норму $/1,5 \text{ кг/т/}$.

На ряде предприятий, где отсутствуют установки по производству элементарной серы и серной кислоты, нет возможности перерабатывать и утилизировать концентрированный сероводородсодержащий газ, выделяющийся при регенерации раствора моноэтаноламина. Это сдерживает внедрение регенеративного процесса МЭА-очистки газов. Поэтому были разработаны методы очистки газов от сероводорода с одновременным окислением его в элементар-

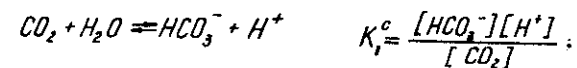
ную серу - ВНИИУС-2 и ВНИИУС-6, которые могут использоваться как в комплексе с МЭА-очисткой, так и самостоятельно [7,6].

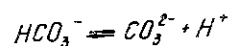
Удельный расход щелочи в процессе ВНИИУС-12 составляет всего $0,1 \text{ кг}$ на 1 т сжиженного газа. Этот процесс внедрен и успешно эксплуатируется с 1974 г. на ЦГФУ Новокуйбышевского НХК для очистки н.пентановой фракции от меркаптанов и с 1976 г. на ПО "Салаватнефтеоргсинтез" для демеркаптанизации сырья АГФУ и ЦГФУ, а с 1989 г. для демеркаптанизации ББФ на Рязанском НПЗ. Гетерогенно-каталитический вариант этого процесса включен в состав установки Г-43-107 и КТ-1 для демеркаптанизации ББФ в Уфе, Мажеке, Лисичанске и Омске.

2. Сокращение СШС с установок пиролиза

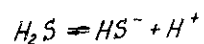
В производстве низших олефинов расход щелочи, а следовательно, и объем образующихся СШС может быть существенно уменьшен при условии учета факторов, влияющих на образование CO_2 в процессе пиролиза. Дальнейшее снижение расхода щелочи может быть достигнуто за счет оптимизации работы стадии щелочной очистки пирогаза. На большинстве предприятий при минимальном объеме аналитического контроля подачу свежего раствора NaOH проводят с гарантированным избытком, обеспечивающим надежную очистку пирогаза в условиях переменных концентраций H_2S и CO_2 . Это приводит к тому, что насыщенность NaOH кислыми газами, как правило, невелика и составляет $0,2-0,3 \text{ моль/моль NaOH}$. В то же время для тех газов пиролиза, где преобладает CO_2 , насыщенность щелочи может составлять $0,4-0,5 \text{ моль кислого газа/моль NaOH}$, а в случае преобладания сероводорода этот показатель может быть равен $0,6-0,7$. Это подтверждается не только практикой эксплуатации установок щелочной очистки, но и исследованиями по определению константы второй ступени диссоциации сероводорода.

Равновесие в системе сероводород-диоксид углерода - раствор щелочи может быть представлено основными уравнениями в ионной форме:

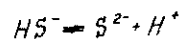




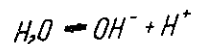
$$K_2^c = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]};$$



$$K_1^s = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]};$$



$$K_2^s = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]};$$



$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+];$$

где K^c , K_2^c , K_1^s , K_2^s и K_w - соответственно константы диссоциации первой и второй ступени для CO_2 и H_2S и ионное произведение воды. Соотношение между ионами карбоната и гидрокарбоната, а также сульфида и гидросульфида может быть представлено следующим образом:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_2^c}{[\text{H}^+]}; \quad \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_2^s}{[\text{H}^+]}$$

Величина K_2^c имеет порядок 10^{-12} , следовательно, в сильнощелочных растворах, например при концентрации свободной щелочи 1 моль/л, содержание карбонат-иона в сотни раз превышает содержание бикарбоната. Но K_2^s , на основании проведенных исследований, имеет порядок 10^{-17} [8], и поэтому даже в сильнощелочных растворах содержание сульфид-иона S^{2-} в сотни раз меньше, чем гидросульфид-иона HS^- . Этой особенностью диссоциации сероводорода объясняется тот факт, что при поглощении одного моля сероводорода, в отличие от CO_2 , расходуется не два моля NaOH , а только один.

Учет соотношения сероводород-диоксид углерода и их абсолютного количества в пирогазе позволяет вести щелочную очистку с минимальным расходом NaOH . Такие показатели могут обеспечиваться при поточном контроле за содержанием CO_2 до и после очистки и своевременном изменении расхода щелочи на подпитку. Это, в свою очередь, приводит к снижению количества щелочных стоков в 1,5-2 раза. Одновременно должен быть осуществлен комплекс мероприятий по обеспечению надежности работы стадии щелочной очистки: предупреждение забивки аппаратуры минеральными и органическими отложениями, своевременный вывод пироконденсата из системы циркуляции щелочи и т.д.

Наиболее существенное снижение расхода щелочи может быть достигнуто при внедрении регенеративных методов очистки газов пиролиза. При этом щелочь оставляют только на доочистку, что сокращает расход ее в 5-10 раз. Полученный на стадии регенерации сероводород отправляют на получение элементарной серы или, если в пирогазе содержится в основном CO_2 , на факел. Во избежание загрязнения атмосферы оксидами серы, образующимися при сжигании некондиционных кислых газов на факелах, ВНИИУСом разработаны процессы очистки таких газов от сероводорода с одновременным получением элементарной серы [6,7].

В отличие от очистки природных и нефтезаводских газов, при очистке газов пиролиза регенерируемым абсорбентом, например водным раствором моноэтаноламина, приходится осуществлять дополнительные мероприятия по предупреждению забивки регенератора полимерами, повышенной вспениваемости растворов, попадания непредельных углеводородов в сероводород и др.

В настоящее время осуществляемые мероприятия по уменьшению расхода щелочи в производстве этилена не позволяют полностью отказаться от щелочного метода очистки, а следовательно, и от образования щелочных стоков.

III. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СШС

1. Утилизация СШС в целлюлозно-бумажной промышленности

Наиболее перспективным направлением переработки сернисто-щелочных стоков может быть утилизация содержащихся в них компонентов. Попытка решить эту проблему была осуществлена на Новотроицком заводе хромовых соединений [9], где с 1964 г. работала промышленная установка по получению плавленого сернистого натрия из отходов нефтепереработки. На этой установке сернистые стоки выпаривались до концентрации 65-70%. С паром уходило ~70% органических примесей, а в плавленом продукте, представляющем собой смесь сульфида и гидросульфида натрия, оставалось до 0,5% фенолов и до 0,2% меркаптанов. Сульфид, полученный таким способом, яв-

ляется полноценным заменителем чистого сернистого натрия который в основном потребляется предприятиями цветной металлургии. Однако присутствие фенолов и меркаптанов препятствует широкому развитию этого направления утилизации щелочных стоков с НПЗ. Такие же проблемы возникли при попытке использования щелочных отходов нефтепереработки в целлюлозно-бумажной промышленности /ЦБП/ в процессах варки целлюлозы.

Центральным научно-исследовательским институтом бумаги ЦНИИБ было установлено, что по минеральному составу сернисто-щелочные стоки этиленовых производств пригодны для использования при варке целлюлозы по сульфатному способу [10]. При этом исключается или существенно сокращается потребления Na_2SO_4 и NaOH , которыми возмещают потери реагентов в процессе регенерации варочных растворов, снижаются затраты тепла при регенерации щелочи и расход извести. В отличие от стоков с НПЗ щелочные стоки этиленовых производств не содержат меркаптанов и фенолов, что устранило одно из основных препятствий их дальнейшего использования. Однако наличие в щелочных стоках растворимых органических примесей, эмульсии пироконденсата, полимеров, механических примесей не позволило использовать их без предварительной подготовки.

ВНИИОС, ЦНИИБ совместно с ПО "Нижнекамскнефтехим" [11-14] разработали технологию подготовки щелочных стоков этиленовых производств для утилизации в ЦБП, заключающуюся в экстрактивной обработке стоков ароматическими углеводородами с целью растворения и удаления полимеров, тщательном отделении экстрагента и утилизации его непосредственно на этиленовом производстве; отпарке экстрагента и упарки стоков до требуемого солевого содержания. Процесс осуществлен на оборудовании цеха карбонизации отработанного щелочного раствора этиленового производства ЭП-450, и получаемые стоки должны соответствовать требованиям ТУ 387-103615-87 на отработанный каустик /табл.5/. Предусмотрен выпуск по ТУ трех марок отработанного каустика: сернистого, малосернистого и бессернистого с содержанием солей 150 г/л в пересчете на оксид натрия. По соглашению с потребите-

лем допускается поставка с солевым содержанием 120 г/л. Для исключения выделения сероводорода при использовании отработанного каустика предусмотрено остаточное содержание гидроксида в нем не менее 5 г/л. Обеспечение требований ТУ на ПО "Нижнекамскнефтехим" достигается следующим образом. Отработанный щелочной раствор вместе с промывной водой после дегазации откачивают на установку подготовки стоков, где смешивают с фракцией ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{-C}_8$ с последующим разделением в сепараторе-отстойнике. Стоки, освобожденные от эмульгированных углеводородов и полимеров, направляют в сборник неупаренных стоков, из которого с помощью подъемной трубы предусмотрена возможность дополнительного отвода углеводородов. Из сборника стоки направляют на упарку, где концентрация солей повышается до 16-18%. После охлаждения упаренные стоки направляют в сборник, откуда их по мере накопления закачивают в железнодорожные цистерны для отправки в ЦБП [15-19]. Упрощенная схема упарки сернисто-щелочных стоков показана на рис.1. Основным аппаратом в технологической схеме является отпарная колонна, где происходит концентрирование СШС при температуре 120°C и давлении 2,5 МПа. Перед подачей на отпарку производится отмывка стоков от органических соединений пиробензином в эжекторе-смесителе. Одновременно происходит и выделение из СШС газообразных углеводородов. После отстоя, расслаивания и разделения углеводородной части в отстойниках СШС направляются в отпарную колонну. Упаренные стоки после охлаждения направляются в товарный цех для отгрузки на целлюлозно-бумажный комбинат.

Парогазовая смесь с верха отпарной колонны поступает в конденсатор-холодильник, откуда газожидкостная смесь отводится в факельную систему, а жидкая откачивается в промливневую канализацию.

Расход СШС, подаваемых в отпарную колонну, составляет 8-16 м³/ч.

Требования к составу исходного сырья следующие, % мас.:

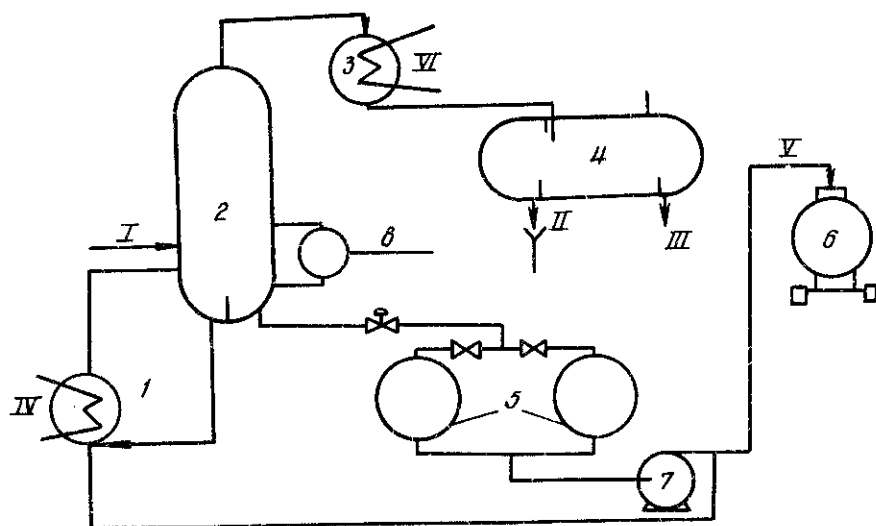


Рис.1. Схема узла упарки сернисто-щелочных стоков этиленовых производств:

1 - кипятильник; 2 - выпарной аппарат; 3 - конденсатор; 4 - отстойник; 5 - емкость для сбора щелочи; 6 - ж.д. цистерна; 7 - насос; 8 - регулятор уровня. Поток: I - сернисто-щелочные стоки; II - вода в канализацию; III - углеводороды; IV - пар; Y - упаренные щелочные стоки; Y1 - охлажденная вода.

NaOH	>1,0
Na ₂ S, NaHS	4,45
Na ₂ CO ₃	4
Нефтепродукты	Следы
Содержание воды	По балансу

В настоящее время Марийский ЦБК использует ~ 8 тыс.т/год упаренного сернисто-щелочного реагента, поставляемого с ПО "Нижнекамскнефтехим". В дальнейшем намечается вреднение упаренных СШС при варке специальных сортов целлюлозы.

Опыт эксплуатации установки подготовки СШС на ПО "Нижнекамскнефтехим" показал, что углеродистая сталь

Таблица 5
Технические требования на отработанный каустик по ТУ 38-103615-87

Показатели	Норма для марки каустика	
	сернистого	малосернистого [бессернистого]
Массовая концентрация солей / суммарная / в пересчете на Na ₂ O, г/л, не менее ...	150	150
В том числе:		
гидроксид натрия	5	5
сульфида натрия	50	30
Массовая концентрация веществ, растворенных в эфире, мг/л, не более	70	100
Массовая концентрация механических примесей, мг/л, не более	100	200
Нерастворимые углеводороды / полимеры /	Отсутствуют	Отсутствуют

Примечание. По согласованию с потребителем допускается массовая концентрация солей / суммарная / не менее 120 г/л в пересчете на Na₂O.

в горячей зоне подвергается интенсивной коррозии, а нержавеющие стали X18H10T склонны к растрескиванию. Поэтому для данного процесса рекомендуются экономнолегированные стали 08X22H6T [20]. Внедрение разработанного процесса на ПО "Нижнекамскнефтехим" дало экономический эффект ~1 млн.руб. по сравнению с первоначальным вариантом обезвреживания стоков карбонизацией. Лимитная цена на СЩС установлена 2 руб/м³. Фактическая себестоимость подготовленных стоков на ПО "Нижнекамскнефтехим" ~ 30 руб/м³, в основном из-за необходимости отпарки щелочного раствора вместе с промывной водой. Для усовершенствованной стадии подготовки стоков с ЭП-300 себестоимость снижается до 6 руб/м³.

Дальнейшее совершенствование процесса состояло в исключении стадии упарки отработанного щелочного раствора и получении товарного отработанного каустика непосредственно на узле щелочной очистки пирогаза за счет использования 20%-ного щелочного раствора. Экстракция полимеров из стоков ароматической фракции производится непрерывно в щелочном абсорбере. После отстоя и отделения углеводородов стоки отпариваются от остаточных количеств углеводородов с минимальными затратами пара и отправляющийся персонал, энергоресурсы, капитальные вложения себестоимость подготовки стоков составляет ~ 2 руб. за 1 т.

Экономический эффект от внедрения процесса на Лисичанском НПЗ по сравнению с упаркой до сухих солей на обшезаводской установке составил 180 тыс.руб. Следует отметить, что любые нарушения технологического режима - снижение концентрации подпиточной щелочи и ее расхода, пропуски теплообменного оборудования, кратковременные остановки этиленового производства в целом, забивка отпарной колонны - ухудшают качество отработанного каустика. В связи с этим общее солесодержание, в соответствии с двухсторонними ТУ между Лисичанским НПЗ и Херсонским ЦБК, было снижено до 110 г/л /в пересчете на Na₂O/. Данный процесс опробован при кратковременных пробегах на этиленовом производстве ЭП-300 в городах Кстово, Ангарске, Салавате, где после выполнения ме-

роприятий, исключающих разбавление щелочного раствора водными потоками, и организации отгрузки возможно его внедрение.

Наиболее сложной будет установка подготовки стоков на Казанском ПО "Оргсинтез". Строительство ее планируется в составе этиленового производства 3-200-2. Согласно проекту, стоки с этиленового производства ЭП-60, ЭП-100, ЭП-200, ЭП-300 подвергаются экстракции толуолом, отделяются от углеводородной фазы и поступают на двухступенчатую отпарку. Упаренные стоки выводятся в товарную емкость, где дополнительно отстаиваются от взвешенных веществ. Водяной пар из выпарного аппарата отпаривает водный конденсат от углеводородов перед сбросом его в канализацию. Экстрагент после разделения регенерируется в присутствии ингибитора полимеризации. Выделившаяся при этом смола утилизируется совместно со смолой пиролиза, а толуол возвращается на экстракцию. Ожидаемый объем товарного каустика составит ~200 т/сут, что вызовет трудности с его отгрузкой. Необходимость перевозки отработанных стоков на дальние расстояния по железной дороге - одна из основных проблем в утилизации щелочных отходов. Поэтому необходимо продолжать поиск альтернативных вариантов их использования, например при производстве строительных материалов, чтобы найти потребителей отходов как можно ближе к источнику их образования.

Однако основные усилия должны быть направлены на разработку перспективных регенеративных малоотходных способов очистки пирогаза от примесей CO₂ и сернистых соединений, в частности на доработку и внедрение процессов абсорбционной очистки водными растворами аминовых соединений.

2. Применение отработанной щелочи для зашелачивания нефти

Одним из простейших и достаточно эффективных способов утилизации сернисто-щелочных отходов является использование их для зашелачивания нефти взамен свежих щелочных реагентов или в смеси с ними.

Основным требованием к применяемому для зашлачивания нефти реагенту является эффективное уменьшение низкотемпературной и высокотемпературной коррозии оборудования установок первичной переработки нефти и термического крекинга. Реагенты не должны вызывать закоксовывание змеевиков печных труб, каустического охрупчивания и растрескивания оборудования, должны быть экономичны, общедоступны и удобны в эксплуатации.

В работе [21] проверена эффективность зашлачивания нефти каустической и кальцинированной содой и их смесью, а также обработанной щелочью на установках КУ-1,2 Уфимского НПЗ и одной из установок АВТ Ново-Уфимского НПЗ.

На АВТ перерабатывалась смесь туймазинских, ромашкинских и шкаповских нефтей, на КУ-1 и КУ-2 - смесь арланских и угленосных нефтей разных месторождений. Температура нагрева нефти в печах АВТ и КУ-2 составляла 360-365°C, в печах КУ-1 - 330-335°C. В схеме АВТ имелся эвапоратор. В шлемы атмосферных колонн КУ-1 и КУ-2 подавалась аммиачная вода. Эффективность зашлачивания контролировалась по содержанию хлоридов в дренажной воде. Результаты исследований приведены в табл.6.

Из данных табл.6 следует, что независимо от вида реагента содержание в нефти ионов натрия (в виде NaOH, Na₂CO₃, Na₂S, NaNH₂, NaNHCO₃) определяет концентрацию хлоридов в воде отстойника бензина. По результатам данного исследования трудно отдать предпочтение какому-либо индивидуальному реагенту или одной из их смесей. Кроме того, отработанная в схеме АВТ /после зашлачивания бензина/ щелочь, которая с точки зрения реакции ионного обмена совершенно не пригодна для зашлачивания нефти вследствие образования растворимых сульфидов и гидросульфидов кальция и магния, более эффективно уменьшает содержание хлоридов в воде, чем кальцинированная сода. Принцип действия отработанной щелочи заключается в восстановлении содержащего в нефти свободного кислорода. Отсутствие последнего обеспечивает невозможность окисления нефти при ее нагреве и образования кислот, стимулирующих разложение хлорорганических соединений с образованием высококоррозионного хлористого водорода. В туйменских и арланских нефтях содержание хлорорганических

Т а б л и ц а 6
Эффективность зашлачивания нефтей различными реагентами

Установка	Применяемый реагент	Процесс зашлачивания		Содержание в нефти		Дренажная вода	
		Продолжительность опыта, сут	хлоридов, мг/л	серы, % мас.	% воды, % мас.	щелочного реагента в пересчете на Na, мг/л	хлориды, мг/л
КУ-1	Na ₂ CO ₃	10	65-100	32-3,3	0,6-0,75	30-32	7-7,8
	NaOH	7	100-130	2,9-3,2	0,75-0,8	27-30	7,5-8,4
	NaOH и Na ₂ CO ₃ / 1 : 1 /	6	70-95	2,7-2,8	0,55-0,05	25-27	6-8
КУ-2	Na ₂ CO ₃	200	20-30	2,7-3	0,1-0,2	34-36	7-8,5
	Na ₂ S, NaNH ₂ и Na ₂ CO ₃ / 1:3:1 /	240	15-20	2,7-3	0,1-0,2	30-33	0-10
АВТ	Na ₂ CO ₃	3	24-48	1,6-1,65	0,5-0,5	25-26	4,1-6,4
	NaOH	2	15-20	1,6-1,7	0,1-0,25	23-25	3,8-4
	NaOH и Na ₂ CO ₃ / 2 : 1 /	5	7-20	1,65-1,17	0,1-0,25	23-25	3,5-4,5
							50-130

соединений колеблется в пределах 50-250 мг/л /в расчете на хлор-ион/ и не зависит от глубины обессоливания.

Наиболее быстро корродируют на АВТ атмосферная колонна К-2 ниже зоны ввода сырья, вакуумные печи, трансферные линии и низ вакуумных колонн, а на установке термического крекинга - приемные и выкидные трубопроводы печных насосов и печные трубы.

Данный метод использования СЩС наиболее простой и не требует больших капитальных вложений. Система защелачивания нефтей с помощью СЩС в течение достаточно долгого времени применяется на уфимской группе заводов и некоторых других. Для этого на установках, где производится защелачивание нефтепродуктов, устанавливаются и обвязываются емкости для сбора отработанных СЩС, а также монтируются трубопроводы для транспортировки их от сборных емкостей на установке первичной переработки нефти. На Уфимском НПЗ все количество отработанной щелочи утилизируется таким способом. Использование щелочных отходов для защелачивания представляется не только экономически выгодным, но и экологически ценным мероприятием.

При применении реагентов для защелачивания нефти, в том числе и отработанной щелочи, требуется точная дозировка подаваемого реагента. При этом передозировка реагента недопустима, так как приводит к коррозии высокотемпературного оборудования, а недозировка усиливает коррозию низкотемпературного оборудования.

На Уфимском НПЗ в настоящее время отработанная щелочь добавляется в перерабатываемую нефть на установках АВТ-2, КУ-2 и АВТ-6. На АВТ-6 одновременно для уменьшения коррозии низкотемпературного оборудования применяется ингибитор коррозии ИКВ-2/2 в количестве, рекомендованном БашНИИ НП. Дозировка отработанной щелочи контролируется и корректируется по содержанию в дренажной воде хлоридов и ионов железа. Количество подаваемой щелочи на разных установках несколько различается и варьируется в пределах 30-60 г/т. Скорость коррозии по контрольным стальным образцам составляет 0,02-0,05 мм/год.

Всего в перерабатываемых нефтях в 1980 г. содержалось 5,7 млн.т серы, которая распределялась примерно следующим образом, % мас.:

Осталось в товарных продуктах 76
В том числе:

в светлых нефтепродуктах 17
в товарно-котельном топливе 49
в остальных продуктах /маслах, битумах, коксе и др./ 10
Получено в виде товарной серы и серной кислоты 9
Поступило в атмосферу в виде SO_2 , H_2S и др. ... 9,6
Сброшено в сернисто-щелочные и сульфидные стоки 4,3
Неучтенные потери 1,1

Таким образом, только 9% серы, поступающей вместе с нефтью на НПЗ, используется для выработки серы и серной кислоты; остальное количество прямым или косвенным образом послужило источником загрязнения природной серы.

3. Использование сернисто-щелочных стоков при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов

Одним из возможных направлений использования сернисто-щелочных стоков может быть применение их в качестве сульфидно-щелочного реагента при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Сточные воды, содержащие тяжелые металлы в больших количествах, образуются в различных отраслях народного хозяйства. Огромные объемы таких сточных вод имеются на предприятиях, где проводятся процессы гальванопокрытия и травления металлов. Практически на всех крупных предприятиях машино- и приборостроительного, а также электротехнического комплексов имеются такие производства. Отличительной особенностью сточных вод указанных производств является высокая кислотность /рН колеблется от 1 до 4/ и содержание большого разнообразия ионов металлов /до 10 и более видов/, что зависит от набора технологических процессов травления и нанесения гальванопокрытий. Количественное содержание каждого из этих металлов в сточных водах также различное и может колебаться от 1-2 до нескольких сотен мг/л.

На предприятиях нефтеперерабатывающей и химической промышленности металлосодержащие стоки, кроме того, дают катализаторные производства.

Большинство катализаторов нефтепереработки, нефтехимии и химических производств вырабатывается способом соосаждения реагентов из водных растворов, в результате чего образуются сточные воды, содержащие ионы металлов. Эти сточные воды имеют сложный химический состав, что затрудняет их очистку. В связи с углублением переработки нефти в последние годы синтезировано много новых катализаторов для гидрогенизационных и нефтехимических процессов, в состав которых входят все новые и новые элементы. Это привело к повышению загрязненности сточных вод и усложнило работу общезаводских очистных сооружений.

Поскольку сброс сточных вод в открытые водоемы по санитарным нормам можно производить только в пределах pH 6,5-8,5, то требуется предварительно нейтрализовать их щелочным реагентом. В случае направления кислых металлосодержащих сточных вод на физико-химические или биологические очистные сооружения для нормальной их работы необходима предварительная нейтрализация.

При обработке кислых металлосодержащих сточных вод щелочным реагентом одновременно с нейтрализацией происходит и осаждение ионов металлов в виде соответствующих гидроксидов. Поэтому на практике, как правило, обработка сточных вод щелочью преследует и цель очистки от металлов.

Для нейтрализации и очистки кислых сточных вод от ионов тяжелых металлов преимущественно используют реагентные методы, которые заключаются в обработке их щелочью или серосодержащими реагентами, в качестве которых чаще всего используют гидросульфиды и сульфиды щелочных металлов или элементную серу [22].

Сульфиды и гидросульфиды щелочных металлов являются дорогими и дефицитными реагентами, крупнотоннажное производство их не налажено. Применение элементарной серы вместо сульфидов дает значительно худшие результаты. Поэтому сернисто-щелочные стоки, состоящие из щелочей и сульфидов, могут одновременно служить как нейтрализации кислых сточных вод, так и осаждению из них ионов тяжелых металлов. Сульфидно-щелочной метод обработки сточ-

ных вод предпочтительнее из-за дешевизны и доступности реагента. Достоинством технологии являются быстрая коагуляция и осаждение осадка из-за малой растворимости сульфидов металлов.

Исследования по оценке эффективности осаждения ионов тяжелых металлов были проведены с применением СШС процессов сероочистки пирогаза и крекинг-газов. В опытах использованы СШС производства ЭП-300 ПО "Салават-нефтеоргсинтез" и сульфидированная щелочь с установки сероочистки жирного газа Уфимского НПЗ.

Состав СШС очистки пирогаза

Сульфиды, % мас.	9
Карбонаты, % мас.	5
Едкий натр, % мас.	4
Вода, % мас.	85
Органика, извлекаемая эфиром, мг/л	120
Взвешенные вещества, мг/л	90

Состав СШС очистки газов нефтепереработки, г/л

Маркаптаны и меркаптиды натрия	10
Сульфиды натрия, в пересчете на Na_2O	4,8
Фенол	0,25
Свободная щелочь	30
Вода и органика	Остальная часть

Названными реагентами обрабатывали сточные воды одного из предприятий электротехнической промышленности. Характерной особенностью этих стоков является наличие ионов ртути - высокотоксичного металла с очень низкой, предельно допустимой концентрацией. Кроме ртути, в стоках также содержатся ионы меди, никеля, железа и цинка.

Методика обработки сточных вод состояла в следующем. К 500 мл сточных вод с pH=2,2 в определенных количествах добавляли реагенты: СШС очистки пирогаза, СШС очистки газов нефтепереработки или раствор NaHCO_3 . Далее добавлением 27%-ного раствора NaOH доводили pH до 9. Предварительными исследованиями установлено, что при этом значении pH происходит максимальное осаждение ионов высокотоксичной ртути. При pH >9 сульфиды ртути вновь на-

чинают растворяться в щелочи. Для интенсификации коагуляции и утяжеления осадка добавляли еще 1 мл 5%-ного раствора $Al_2(SO_4)_3$ и 0,5%-ного водного раствора полиакриламида.

Нейтрализацию сточных вод до pH 9 можно проводить только одним из реагентов СЩС, не добавляя щелочи, так как в СЩС присутствуют NaOH, Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. Однако делать это нецелесообразно из-за возможного загрязнения стоков избыточным количеством соединений серы. Поэтому в стоки СЩС подавали в очень малых дозах, а затем, добавляя NaOH, добивались необходимой полноты осаждения металлов. Выпавшие в осадок сульфиды и гидроксиды металлов через 1 ч отстаивания отделяли, а воду фильтровали через кварцевый песок для удаления мелких взвешенных веществ и определяли остаточное содержание в ней металлов. Для сравнения сточные воды обрабатывали только 27%-ным NaOH.

Наихудшие результаты получены при обработке сточных вод 27%-ным NaOH, несколько лучшие - раствором NaHS [табл. 7]. Наилучшие результаты достигнуты при добавлении в стоки 0,4% об. СЩС. Таким образом, СЩС очистки газов пиролиза и нефтепереработки могут быть использованы взамен дорогих и дефицитных сульфидов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Для практического использования более предпочтительны СЩС пиролиза бензинов, поскольку в них отсутствуют примеси фенола и они меньше загрязнены органическими веществами. С другой стороны, в этих СЩС дополнительно содержатся Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, которые повышают щелочность и тем самым снижают количество щелочного реагента нейтрализации.

Для проведения промышленных испытаний сульфидного реагента на одном из предприятий электротехнической промышленности ПО "Салаватнефтеоргсинтез" было доставлено на предприятие 2 т реагента.

Испытание проводили на существующей станции нейтрализации. Дозировка реагента 27%-ного NaOH в количестве 0,1 мл. на 1 л сточной воды.

Т а б л и ц а 7

Результаты очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сульфидно-щелочного реагента

Исследуемый объект	Содержание ионов металлов, мг/л					pH
	Zn	Cu	Ni	Hg	Fe	
Исходная вода	1,5	8	0,76	0,74	20	2,2
Добавка 27% NaOH, % об.:						
2,6	0,06	0,05	0,16	0,01	0,5	9,5
СЩС очистки пиролиза (с добавкой 27% NaOH), % об.:						
0,2	Отс.	0,1	0,2	0,006	0,005	9
0,4	Отс.	Отс.	Отс.	0,001	Отс.	9,4
0,6	0,06	0,04	Отс.	0,008	0,08	9,2
СЩС очистки крекинг-газов (с добавкой 27% NaOH), % об.:						
0,2	Отс.	0,1	0,36	0,016	Отс.	9,1
0,4	Отс.	Отс.	Отс.	0,002	Отс.	9,3
0,6	0,12	Отс.	0,2	0,006	0,2	9,2
10%-ный раствор NaHS % об.:						
0,2	0,16	0,11	0,24	0,06	0,5	9,5
0,4	0,26	3,3	0,097	-	0,4	7
0,6	0,1	0,25	0,22	0,3	0,04	7

При режиме нейтрализации и осаждения металлов станция очистки проработала в течение 24 ч. Результаты испытаний близки к полученным в лабораторных условиях.

Поскольку СЩС разбавлены водными растворами щелочей и сульфидов, транспортировать их на большие расстояния экономически не выгодно. Целесообразно организовать их применение недалеко от места образования, а

лучше на том же предприятии, где они образуются. Подавать СШС к соседним предприятиям можно по трубопроводу или перевозить автомобильным транспортом. Возможность использования СШС на нефтеперерабатывающем заводе была проверена при очистке сточных вод производства катализатора.

Очистке подвергали сточные воды производства медно-хромовых катализаторов Уфимского НПЗ с содержанием 880 мг/л меди и 1360 мг/л хрома. В данной работе с целью перевода Cr^{+6} в Cr^{+3} воду обрабатывали железным купоросом, после чего добавляли 0,6% мас. СШС нефтепереработки /табл.8/.

Т а б л и ц а 8

Результаты очистки сточных вод от ионов меди и хрома

Номер опыта	Количество добавляемого реагента, % мас.	Время коагуляции осадка, мин	Концентрация в очищенной воде, мг/л	
			меди	хрома
1	0,1	26	17,9	146,4
2	0,3	25	0,8	1,4
3	0,6	23	0,01	0,05
4	0,7	25	0,01	0,08

После осветления и обезвоживания образующуюся воду собирают в специальном накопителе-емкости, затем направляют на локальную очистку и обезвреживание. Полученный осадок намечается добавлять в строительные материалы, в частности керамзит.

Использование упаренных СШС при очистке ртутьсодержащих сточных вод. Проведенные исследования и результаты их внедрения на НПЗ явились основанием для дальнейших поисков по распространению данного опыта на предприятия других отраслей промышленности. С этой целью были проведены исследования по очистке стоков, содержащих одновременно чрезвычайно токсичные химические элементы - ртуть и свинец. Такие сточные воды в больших объемах имеются в химической и электротехнической

промышленности /производство сухих элементов и специальных аккумуляторов/.

Приведенные выше составы и качества СШС нефтепереработки и нефтехимии показывают, что для очистки сточных вод более предпочтительно использовать щелочно-сульфидный комплекс пиролиза бензинов. Во-первых, это крупнотоннажный продукт и ресурсы его огромные, во-вторых, он наименее загрязнен нежелательными примесями. В его составе практически отсутствуют меркаптановые соединения и фенолы, обладающие высокой токсичностью и плохими органолептическими свойствами. С другой стороны, в нем содержится значительное количество Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Присутствие их в составе сернисто-щелочного комплекса объясняется тем, что в процессе высокотемпературного пиролиза бензинов образуется некоторое количество углекислого газа, вступающего в реакцию с NaOH при щелочной очистке. СШС пиролиза значительно минерализованы, что особенно относится к упаренному реагенту.

Были опробованы [23] упаренные СШС с ПО "Нижнекамск-нефтехим" следующего состава, г/л:

Общее солесодержание /в пересчете на Na_2O / 155

В том числе сульфиды и гидросульфид натрия 78

Содержание:

углекислотных солей натрия /в пересчете на Na_2O / 47

взвешенных веществ 93

органических непредельных соединений 0,09

Общая щелочность 13,8

Методика проведения экспериментов состояла в следующем. В 500 мл сточных вод с $\text{pH} = 2,2$ добавляли 27%-ный раствор едкого натра и нейтрализовали до $\text{pH} = 9,4$. Далее в воду добавляли 0,01 - 0,1% мас. реагента СШС и обрабатывали 1 мл 5%-ного раствора сульфата алюминия и 0,5 мл 0,5%-ного раствора полиакриламида. После перемешивания и отстоя осадка в осветленной воде определяли содержание металлов. Полученные результаты исследований приведены в табл.9.

При добавке 0,06% реагента происходит максимальная степень очистки от всех металлов. Особенно ценным яв-

Т а б л и ц а 9
Результаты очистки ртутьсодержащих сточных вод
упаренным СШС

Сточная вода	Количество добавляемого реагента, % мас.	Концентрация металлов в воде, мг/л				
		Hg	Pb	Zn	Cu	Fe ⁺³
До обработки	-	0,74	4,3	1,5	8,0	20
После обработки	0,01	0,28	0,62	0,1	0,9	3,1
То же	0,02	0,006	0,06	0,08	Не обнаружено	0,2
"	0,05	0,006	0,05	0,04		Не обнаружено
"	0,06	0,008	0,04	0,06	0,1	0,08
"	0,1	0,012	0,12	0,08	0,1	Не обнаружено

ляется достижение глубокой очистки от ионов ртути, так как проблема удаления ее из водных растворов на сегодняшний день не решена. Глубина очистки от ртути в данном случае находится на уровне ионообменного метода. Возрастание концентрации ионов ртути и свинца в воде при добавлении реагента свыше 0,06%, вероятно, объясняется растворением части комплексных соединений этих металлов с увеличением дозы реагента.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что сернисто-щелочные отходы процесса пиролиза после соответствующей подготовки могут быть использованы для очистки металлсодержащих сточных вод. Однако для широкомасштабного внедрения необходимо выполнить ряд организационно-технических мероприятий. В первую очередь это касается ресурсов упаренных СШС и организации этого процесса на других предприятиях, где имеются пиролизные производства. Сегодня же ресурсы упаренной сульфидной

щелочи на ПО "Нижнекамскнефтехим" рассчитаны лишь на удовлетворение потребностей целлюлозно-бумажной промышленности. Потребителей сульфидной щелочи, в том числе и для водоочистки, по товарным качествам и экономическим соображениям устраивает лишь упаренный реагент. Во-первых, он не застывает зимой при перевозках в обычных железнодорожных цистернах, во-вторых, экономично транспортировать более концентрированное сырье. Поэтому необходимо решить вопрос строительства установок по упарке хотя бы на тех предприятиях, где имеются крупнотоннажные производства ЭП-300 и ЭП-450 пиролиза бензинов. Это поможет одновременно решить несколько проблем отраслевого и межотраслевого характера. Исключение карбонизации стоков даст возможность прекратить выброс в атмосферу оксидов углерода, серы и сероводорода, облегчить работу очистных сооружений, так как не будет сброса в канализацию сернисто-щелочных стоков. Для потребителей СШС решится проблема обеспечения водоочистных сооружений сульфидными реагентами. Полученный осадок сульфидов ртути будет направлен на ртутный завод для изготовления металла.

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов обработкой элементной серой. Для сравнительной оценки эффективности очистки сточных вод от ионов ртути и свинца с использованием СШС обработку воды проводили также с помощью элементной серы. Необходимость в такой оценке вызвана и тем, что на НПЗ имеются некоторые количества некондиционного продукта, который может быть использован для обработки воды.

Для исследований была собрана лабораторная установка, состоящая из химического стакана, магнитной мешалки, источника подогрева, pH-метра и термометра.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем: 300 мл сточной воды с исходным pH = 2-3 нейтрализовали 27%-ным раствором едкого натрия до pH=9-10. Затем добавляли 0,02-0,1 г элементной серы и 0,001-0,006 г хлорного железа. Смесь нагревали до 50-60°C и вводили 2 мл 0,5%-ного раствора полиакриламида. После отстаивания воды в течение 30 мин определяли в ней содержание ионов ртути и меди. Данные сведения в табл.10.

Т а б л и ц а 10

Влияние дозы добавляемой элементарной серы на
остаточное содержание металлов в воде

Вода	Количество добавляемого реактента, % мас.	Концентрация в воде, мг/л	
		ртути	меди
До обработки	—	1,1	0,9
После обработки	0,006	0,156	0,05
"	0,02	0,009	0,07
"	0,03	0,004	0,07
"	1	0,012	Не обнаружен
"	2	0,02	То же

Увеличение дозы серы свыше 2% мас. приводит к получению фильтрата, окрашенного в интенсивно желтый цвет, что свидетельствует о появлении в реакционной массе полисульфида натрия.

Вследствие образования полисульфида натрия дальнейшая нейтрализация реакционной массы соляной кислотой сопровождается выделением H_2S /появляется резкий запах/, что нежелательно в производственных условиях.

Было исследовано, кроме того, и влияние продолжительности обработки реакционной массы стехиометрическим количеством серы.

При этом была установлена следующая зависимость содержания ртути от времени, мин:

	мг/л
0	1,1
5	1
15	0,156
30	0,012
45	0,009
60	0,004

Поскольку дозировка элементарной кристаллической серы в сточные воды в производственных условиях представляет технологические сложности, были проведены опыты по предварительному приготовлению ее раствора в щелочи. Для этого мелко растертый порошок серы при перемешивании добавляли к 27%-ному $NaOH$. Смесь нагревали при температуре 60–70°C до полного растворения серы в щелочи. Были приготовлены смеси 1,3 и 5%-ной концентрации. Однако при дальнейшем увеличении количества сера плохо растворялась в щелочи.

Принципиальная возможность предварительного приготовления раствора серы значительно упрощает технологию ее дозировки в сточные воды и повышает эффективность их перемешивания.

19. МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

1. Обезвреживание стоков щелочной очистки

Проводимые мероприятия по уменьшению расхода щелочи на НПЗ и в производстве этилена не позволяют пока полностью отказаться от щелочного метода сероочистки, т.е. исключить образование токсичных сернисто-щелочных стоков. Поэтому в настоящее время является весьма актуальным обоснованный выбор их обезвреживания.

В настоящее время СЩС на большинстве отечественных НПЗ сбрасываются без локальной очистки в сернисто-щелочную канализацию, затем смешиваются с остальными стоками второй системы канализации, проходят механическую и физико-химическую очистку и подаются на биохимические очистные сооружения или сбрасываются непосредственно в водоем. Для нормальной работы БОС необходимо поддерживать pH стоков ≤ 8 и содержание сульфидной серы ≤ 20 мг/л. Достижение требуемого уровня pH возможно только нейтрализацией СЩС с использованием стехиометрических количеств кислот более сильных, чем сероводородная и угольная. Для этих целей используют серную и соляную кислоты, проводя корректировку pH перед системой биологической очистки, что сопровождается выделением в атмосферу части сульфидной серы в виде сероводорода. На ряде производств для нейтрализа-

ции СШС используются отработанные кислоты или кислые сточные воды, образующиеся в других технологических процессах. Однако сама по себе нейтрализация СШС не обеспечивает очистки стоков от сульфидной серы до требуемой ПДК для очистки на БОС. Для удаления сульфидной серы из СШС требуется не просто нейтрализация, а подкисление стоков до $\text{pH} = 4-5$, затем необходима стадия отдувки или отпарки сероводорода, потом вновь подщелачивание кислого стока до нейтральной реакции и только после этого возможен их сброс в канализацию. Такая многоступенчатая схема предложена фирмой "Линде" для производства этилена ЭП-250 ПО "Ставропольполимер" в г. Буденновске. Процесс осуществляется на специальной установке. В процессе нейтрализации СШС выделяется высокотоксичный H_2S , ПДК которого в воздухе производственных помещений ограничено величиной 10 мг/м^3 . Следовательно, необходимо одновременно решать вопрос обезвреживания сероводорода, выделяющегося при нейтрализации и подкислении стоков. Существует практика сжигания сероводорода с выбросом полученного SO_2 в атмосферу, что сегодня также нельзя считать допустимым. В этой связи в г. Буденновске бала сооружена небольшая установка по получению из газов нейтрализации элементарной серы по методу Клауса, но она оказалась не экономичной вследствие малых объемов сероводорода и даже не была освоена. Следует отметить, что для очистки такого рода газов целесообразно использовать абсорбционно-окислительные методы очистки сероводорода с получением элементарной серы [6,7].

Кроме того, вследствие применения для нейтрализации СШС серной кислоты возрастает солесодержание стоков, что затрудняет как их повторное использование в системе оборотного водоснабжения, так и сброс в водоем. Необходимо отметить, что в настоящее время повсеместно введены ограничения на общее солесодержание стоков, а также на отдельные нетоксичные минеральные примеси, в особенности сульфаты. Последние нежелательны в системе оборотного водоснабжения, так как способствуют накипеобразованию на теплообменных поверхностях. При попадании в водоем они могут под воздействием некоторых

бактерий вновь редуцировать токсичный сероводород. Поэтому метод нейтрализации стоков серной кислотой может иметь очень ограниченное применение в промышленности.

Наблюдаемая на практике высокая концентрация токсичных сульфидов и меркаптидов натрия в СШС большинства технологических установок НПЗ [24] также обуславливает необходимость создания и внедрения эффективных локальных методов очистки СШС от сернистых соединений до подачи их на биологические очистные сооружения.

Из других методов локальной очистки СШС в отечественной промышленности используются методы карбонизации [25], некаталитического и каталитического окислительного обезвреживания [26]. Установки карбонизации работают на ПО "Салаватнефтеоргсинтез" и ПО "Ангарск-нефтеоргсинтез". Суть метода карбонизации сводится к нейтрализации и подкислению СШС углекислым газом до $\text{pH} = 5-6$. Процесс проводится при $95-100^\circ\text{C}$ и объемном соотношении углекислого газа к стокам $\sim 80:1$.

При подкислении стоков до $\text{pH} 5-6$ содержащиеся в них гидросульфидные ионы переходят в молекулярный сероводород, легко отдуваемый из стоков.

Следует сказать, что установка карбонизации является громоздкой и сравнительно дорогой. Она состоит из узлов сжигания углеводородного топлива, охлаждения дымовых газов, абсорбционного извлечения углекислого газа раствором моноэтаноламина, регенерации МЭА и выделения концентрированного углекислого газа, компрессии CO_2 и собственно стадии карбонизации СШС, протекающей по обратимой реакции:

$$\text{NaHS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$$

Отходящий при этом кислый газ, представляющий собой в основном диоксид углерода с примесью сероводорода, сжигают на факелах, расходуя на это дополнительное количество топлива. Это сопровождается выбросами в атмосферу оксидов серы и углекислого газа, приводящими к нежелательным экологическим последствиям /кислые дожди, парниковый эффект/.

Методы нейтрализации и карбонизации СШС представляют интерес только при возможности их организации за

счет отходов производства в виде кислот или углекислого газа и при условии разработки метода утилизации сероводорода из отдуваемого кислого газа. Практика эксплуатации установок карбонизации и нейтрализации СШС на отечественных НПЗ показала [24,27,28], что отдувочные газы содержат 2-7% мас. сероводорода и 90% углекислого газа. Из-за относительно низкой концентрации сероводорода отдувочные газы действующих установок карбонизации и нейтрализации не используются на установках Клауса и в производстве серной кислоты, как это было предусмотрено проектом, а повсеместно направляются на факел, загрязняя атмосферу выбросами H_2S и SO_2 [27,28]. Согласно данным [29], переработка кислого сероводородсодержащего газа в элементарную серу по методу Клауса возможна лишь при содержании в нем сероводорода 25% об. и более. На существующих установках Клауса перерабатываются кислые газы с содержанием сероводорода не менее 40% об. Попытка извлечения и концентрирования сероводорода из отдувочных газов с помощью раствора МЭА не увенчалась успехом из-за недостаточной селективности раствора МЭА в отношении смесей сероводорода с большим количеством углекислого газа / >90% /.

В последнее время разработаны более экономичные и универсальные процессы утилизации сероводорода из отходящих газов по сравнению с процессом Клауса, известные как ВНИИУС-4 и ВНИИУС-6 [6]. Эти процессы основаны на селективной хемосорбции сероводорода из кислых газов основными растворами (рН 8-9) с одновременным окислением поглощенного сероводорода кислородом воздуха до элементарной серы. Процессы осуществляются в мягких условиях: при температуре 30-40°C, давлении 0,05-0,4 МПа, в присутствии гомогенных катализаторов на основе соединений железа и кобальта. В зависимости от природы отдувочного газа /воздух, углекислый газ, углеводороды/ процесс реализуется в одно- или двухколонном варианте.

Указанные процессы успешно прошли пилотные и опытно-промышленные испытания при очистке некондиционных кислых газов с установок МЭА-очистки и очистке попутных нефтяных сероводородсодержащих газов [30,31]. Содержание сероводорода в очищаемых указанными процессами газах

может составлять 0,1-40% мас. и более. Следует, однако, отметить, что при использовании для отдувки сероводорода из СШС инертных или углеводородных газов можно организовать процесс концентрирования сероводорода с помощью раствора этаноламина.

Вторым направлением обезвреживания СШС являются окислительные методы, основанные на окислении токсичных сернистых соединений электрохимическим способом или с помощью химических окислителей в менее токсичные продукты [32]. Причем электрохимическая очистка стоков от фенолов в 2 раза дешевле, чем озонирование, и в 5 раз дешевле сорбции активным углем [33]. Важным свойством указанного метода является возможность проведения очистки стоков от нежелательных компонентов с одновременной утилизацией ценных химических соединений. Электрохимическую обработку целесообразно применять при очистке небольшого количества производственных сточных вод, загрязненных органическими и неорганическими соединениями. Основными недостатками электрохимического метода очистки сточных вод, сдерживающими их распространение в промышленности, являются значительные энергетические затраты и большой расход металла, а также необходимость частой очистки поверхности электродов и межэлектродного пространства от механических примесей и продуктов окисления, адсорбирующихся или оседающих на поверхности электродов.

В качестве химических окислителей в практике обезвреживания производственных сточных вод используют хлор, гипохлориты кальция и натрия, хлорную известь, озон, пероксид водорода, перманганат калия, технический кислород и воздух [34]. В работе [35] дана оценка четырех наиболее часто используемых за рубежом реагентных окислительных методов очистки сульфид- и фенолсодержащих стоков: хлорирование, озонирование, обработка $KMnO_4$ и обработка пероксидом водорода. Оценку проводили по таким показателям, как стоимость процесса, образование побочных продуктов реакции и безопасность процесса.

Самым большим недостатком хлорирования является образование токсичных побочных хлорсодержащих продуктов. К недостаткам озонирования следует отнести высокие капитальные и энергетические затраты. При использовании в качестве окислителя $KMnO_4$ возникает проблема удаления осадка MnO_2 и связанное с этим возрастание стоимости очистки. На основе расчетных и экспериментальных данных авторами сделан вывод о том, что наиболее подходящим и дешевым реагентным способом очистки стоков является использование в качестве окислителя 50%-ного водного раствора пероксида водорода в присутствии катализатора - солей двухвалентного железа.

Из окислительных методов обезвреживания СШС наибольший интерес представляет окисление токсичных сернистых соединений в стоках кислородом воздуха из-за доступности и невысокой стоимости окислителя. В отсутствие катализаторов этот процесс осуществляется при температуре 90-110°C и давлении 0,3-0,5 МПа. Опытные промышленные испытания установки окислительного обезвреживания СШС на Ново-Горьковском НПЗ показали, что в результате окисления кислородом воздуха при 85-95°C и давлении 0,4 МПа содержание сульфидов снижается в среднем в 10 раз [36]. Одновременно в стоках повышается содержание тиосульфатов и сульфатов. Данные соединения не обладают запахом и менее вредные: так ПДК тиосульфатов для стоков на биологические очистные сооружения составляет 500 мг/л., т. е. в 25 раз больше, чем сульфидов, а содержание сульфатов практически не лимитируется.

Использование катализатора в процессах окислительного обезвреживания стоков кислородом воздуха позволяет снизить энергоемкость процесса и повысить его эффективность. Каталитической активностью в этом процессе обладают соли металлов переменной валентности, такие, как Ni, Mn, Cu, Co, Fe [37]. Но большинство солей переходных металлов в присутствии сероводорода и сульфид-ионов неустойчиво и выпадает из обезвреживаемых растворов в виде водонерастворимых сульфидов. Устойчивы в сульфидсодержащих растворах фталоцианины тех же металлов, поэтому они нашли широкое применение в

процессах окисления сернистых соединений СШС и технологических конденсатов кислородом воздуха. Однако использовать в указанных процессах гомогенные катализаторы экономически не целесообразно из-за непрерывного их расходования.

ВНИИУСом разработан гетерогенный фталоцианиновый катализатор сероочистки КС-1 [38], характеризующийся высокой механической прочностью и химической стойкостью в водно-щелочных средах. Введение частиц мелкодисперсного металлфталоцианина в массу полимера обеспечивает его прочное удерживание на полимерном носителе. Частичное механическое изнашивание катализатора КС-1 не сопровождается снижением его активности при эксплуатации, так как при этом поверхность катализатора обновляется и в работу вовлекаются частицы металлфталоцианина, расположенные в массе полимера. Это хорошо подтвердилось данными его промышленной эксплуатации в процессе обезвреживания СШС с ЦГФУ Новокуйбышевского НХК, где этот катализатор продолжает работать без замены уже более четырех лет, не теряя при этом первоначальной активности.

Процесс локально-каталитической очистки стоков (ЛОКОС) с использованием гетерогенных фталоцианинов на полиэтиленовой основе был впервые внедрен в конце 1985 г. на Новокуйбышевском НХК для очистки СШС и Московском НПЗ для очистки смеси СШС и технологических конденсатов [26]. На Московском НПЗ этот процесс осуществлен путем реконструкции установки очистки сернисто-щелочных стоков, где ранее их очистка проводилась последовательно в трех колоннах некаталитическим окислением воздухом при 95-100°C и расходе воздуха 500 на 0,5 м³ ч стоков. Использование катализатора КС-1 позволило проводить очистку такого же объема СШС, а также всего объема технологического конденсата /8-10 м³/ч в одной колонне диаметром 1,8 и высотой 19,98 м. Промышленная эксплуатация установки ЛОКОС на Новокуйбышевском НХК для обезвреживания СШС в течение 5 лет показала ее работоспособность. За это время активность катализатора КС-1 практически не изменилась, степень очистки СШС от

токсичных сернистых соединений в течение всего периода эксплуатации превышает 90%.

2. Обезвреживание водных технологических конденсатов

Углубление процессов переработки нефти, наблюдаемое в последние годы, привело к заметному возрастанию объема водных технологических конденсатов и соответственно к загрязнению стоков токсичными сероводородными соединениями. Поэтому проблема обоснованного выбора способа сероочистки приобрела большую актуальность как для реконструкции существующих, так и проектирования новых технологических установок.

Весьма подробно вопросы образования и обезвреживания водных технологических конденсатов освещены в работе [3]. Авторы данной работы предлагают проводить обезвреживание ТК в зависимости от их состава и объема методами фракционирования, отпарки, некаталитического окисления отдува.

Метод фракционирования ТК основан на гидролизе ионизированных в водном растворе сульфидов и гидросульфидов аммония при температуре 150–160°C до сероводорода и аммиака. Процесс осуществляется в двух последовательно соединенных ректификационных колоннах. В первой колонне, имеющей температуру низа 160°C и верха 20°C, происходит селективная отпарка сероводорода. С низа этой колонны выводится горячий ТК, содержащий остаточное количество сероводорода, и практически весь аммиак. Во второй колонне при температуре 150°C испаряется 15–20% мас. конденсата, с которым отпаривается весь аммиак и остаточный сероводород. Очищенный от сероводорода до 25 мг/л и азота аммонийного до 50 мг/л ТК поступает на пополнение в систему оборотного водоснабжения. Отводимый с верха первой колонны сероводород направляется на установку получения элементарной серы или серной кислоты, а аммиак, отводимый с верха второй колонны, после охлаждения и осушки направляется на компрессор для получения жидкого аммиака или в абсорбер для получения аммиачной воды. Указанный метод позволяет полностью утили-

зировать отходящие газы, а очищенный ТК вернуть на повторное использование. Однако он является весьма энергоемким и сложным в технологическом оформлении. Данный процесс целесообразно использовать для обезвреживания больших объемов высококонцентрированных ТК. Он включен в проект строящихся установок гидрокрекинга на Ново-Ярославском и Саратовском НПЗ.

Одним из упрощенных вариантов фракционирования является отпарка, которая осуществляется в одной колонне при температуре 140–150°C смеси водяного пара, сероводорода и аммиака. При этом для обеспечения необходимой глубины сероочистки ТК необходимо также перевести в пар до 20% мас. очищаемого конденсата, что также обуславливает высокую энергоемкость процесса. Такой процесс имеется на установке гидрокрекинга фирмы "Жекса" на Уфимском НПЗ им. XXII съезда КПСС и на установке ЛК-6У Кременчугского НПЗ. В обоих случаях отводимая сверху отпарной колонны смесь сероводорода и аммиака сжигается на факеле, загрязняя атмосферу оксидами серы и азота, хотя по проекту эти газы должны быть направлены на установку получения элементарной серы. Это связано с тем обстоятельством, что содержащийся в отходящем газе аммиак является нежелательным компонентом для катализатора установки Клауса. Более того, использование этого газа в качестве сырья установки Клауса не решает полной утилизации содержащихся в нем компонентов, так как аммиак в конечном итоге также выбрасывается в атмосферу с отходящим газом установки Клауса в виде оксидов азота.

Метод некаталитического окисления ТК основан на жидкофазном окислении токсичных сульфидов до тиосульфатов кислородом воздуха при температуре 95°C и давлении 0,5 МПа. Процесс лимитируется скоростью растворения кислорода в воде, которая, в свою очередь, зависит от величины контакта фаз в окислительном реакторе. В этой связи БашНИИ НП был разработан вариант некаталитического окисления ТК в колонном аппарате с использованием механического перемешивающего устройства для диспергирования воздуха. Этот процесс был заложен в проект

установок замедленного коксования Красноводского, Ново-Бакинского и Новокуйбышевского НПЗ. Попытка освоения процесса на Красноводском НПЗ показала ненадежность узла уплотнения быстро вращающегося вала диспергатора, в связи с чем эти установки не были освоены ни на одном из перечисленных предприятий. На Павлодарском НПЗ ТК с УЗК в количестве $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ обезвреживается методом некаталитического окисления в трех последовательно соединенных колонных аппаратах насадочного типа с прямоточной подачей воздуха и ТК в соотношении не менее 30:1. При этом достигается удовлетворительная глубина сероочистки. Недостатком является низкая скорость протекания некаталитического процесса окисления, обуславливающая большую длительность процесса, что ограничивает возможность применения этого метода для обезвреживания больших объектов ТК.

По данным авторов [3], одним из перспективных методов очистки ТК от сероводорода является метод отдува его топливным газом при температуре 97°C и давлении 0,12 МПа в количестве 100–150 м^3 газа на 1 м^3 стоков с последующей МЭА-очисткой обогащенного сероводородом топливного газа. Впервые узел очистки ТК методом отдува был предусмотрен в проекте новых комбинированных установок каталитического крекинга Г-43-107 и КТ-1, эксплуатирующихся в настоящее время в Москве, Павлодаре, Грозном, Мажеккй, а также на Бургасском НХК в Болгарии. Практика эксплуатации этих установок на Бургасском НХК и Павлодарском и Московском НПЗ показала недостаточно высокую эффективность этого процесса. Степень очистки ТК от сульфидной серы не превышала 70%, что, по-видимому, связано с тем, что часть серы находится в форме гидросульфид-ионов, не поддающихся отдувке. Взамен проектного способа на этих установках был внедрен процесс локально-каталитической очистки стоков на гетерогенном катализаторе КС-1 /ЛОКОС/. Жидкофазное окисление сульфидной серы кислородом воздуха происходит при температуре $75\text{--}80^\circ\text{C}$ и давлении 0,1–0,5 МПа на поверхности гетерогенного катализатора в водорастворимые тиосульфаты, не имеющие запаха и цвета, ПДК которых в 25 раз превышает ПДК сульфидов в стоках, направляемых на БОС. Процесс ЛОКОС

с 1985 г. используется для обезвреживания ТК с установки Г-43-107 Московского НПЗ; в 1989 г. прошел опытно-промышленные испытания на Павлодарском НПЗ, а с 1990 г. внедряется на Мажеккском НПЗ. Он включен в проект строящихся установок аналогичного типа, а также в проект установки ЛК-6Т по переработке карачаганакского конденсата на Сызранском НПЗ и тенгизской нефти на Куйбышевском НПЗ. В отличие от некаталитического окисления процесс ЛОКОС менее энергоемкий, обезвреживание проводится при более низкой температуре и за более короткое время. В зависимости от исходной концентрации и природы сернистых соединений время пребывания стоков в контактной зоне колеблется от 0,5 до 2 ч, что позволяет рекомендовать использование этого процесса для очистки больших объемов ТК, например, с установки КТ-1, где образуется его до $30 \text{ м}^3/\text{ч}$. В процессе ЛОКОС происходит одновременная очистка от токсичных цианистых соединений /ТК с УЗК/ и дурнопахнущих меркаптидных соединений /ТК и стоки ЭЛОУ, от переработки тенгизской нефти и карачаганакского газового конденсата/.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обострение проблемы защиты природы от загрязнения промышленными выбросами резко повышает ответственность нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий и отраслевых НИИ за образование и сброс неочищенных токсичных сульфид- и меркаптидсодержащих СШС в промканализацию, откуда они могут попасть в водоемы.

Указанные стоки, содержащие большие концентрации ценных химических соединений, таких, как сульфид, карбонат и гидроксид натрия, должны максимально использоваться в смежных отраслях промышленности /в ЦБП, кожевенной или цветной металлургии/ либо на самом НПЗ для зашламливания нефти, а не утилизируемые стоки подвергаются локальному обезвреживанию до гребований ПДК для очистки на БОС перед сбросом в промканализацию.

Основные усилия должны быть направлены на замену малоэффективных процессов регенерируемой щелочной очистки углеводородов от сернистых соединений на малоотходные и безотходные регенерируемые процессы, позво-

ляющие резко сократить расход щелочи, и, следовательно, объем токсичных СЩС на предприятиях.

Наблюдающееся в последнее время возрастание объемов водных технологических конденсатов на предприятиях в связи с углублением переработки нефти привело к значительному увеличению доли конденсатов в загрязнении сточных вод предприятий и атмосферы вокруг НПЗ сероводородными соединениями. Поэтому для оздоровления экологической ситуации необходимо повсеместное внедрение на предприятиях процессов локальной очистки и этого вида стоков. Однако если до сегодняшнего дня актуальным был вопрос обезвреживания стоков с целью сброса их на БОС, то сейчас в связи с обострением проблемы дефицита воды необходимо стремиться использовать такие схемы очистки водных ТК, которые позволят вернуть их на повторное использование после очистки. Это могут быть как методы отпарки и ректификации ТК, так и комплексные схемы очистки ТК, например, сочетание метода селективного отдува сероводорода из ТК топливным газом с процессом ЛЮКОС для доочистки от оставшихся после отдува гидросульфидных соединений. При использовании процесса ЛЮКОС в комплексе с методом селективного отдува сероводорода обеспечивается необходимая глубина сероочистки ТК и снижение содержания окисленных стоков до требований к оборотной или подпиточной воде, а также вовлечение в переработку части сероводорода из водных ТК.

Целесообразность применения той или иной схемы зависит от конкретных условий каждого предприятия: набора имеющихся технологических установок, их взаиморасположения, а также от состава и объема образующихся водных ТК. Окончательный выбор технологии обезвреживания ТК и СЩС производится с учетом энергоемкости и технологичности процесса и опыта его промышленной эксплуатации, т.е. после тщательной технико-экономической проработки применительно к условиям того или иного предприятия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малышева Л.Н. Отработанный каустик взамен сульфата натрия // Бумажная промышленность. - 1981. - № 6.

2. Малышева Л.Н. Целлюлоза, бумага, картон: Экспресс-информация. - 1982. - №4.

3. Пономарев В.П., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод. - М.: Химия, 1985. - 255 с.

4. ВНП-25-79. Нормы технологического проектирования производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Миннефтехимпром СССР, 1979.

5. Мазгаров А.М., Неяглов А.В., Теляков Э.Ш., Ахмадулина А.Г., Матюшко Б.Н., Фомин В.А. Очистка широкой фракции легких углеводородов газового конденсата оренбургского месторождения от сернистых соединений // ХТТМ. - 1976. - №12. - С.6-8.

6. Мазгаров А.М., Факриев А.М., Кашеваров Л.А., Вичьданов А.Ф. и др. Внедрение процесса очистки газов от сероводорода с получением элементарной серы // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. - М.: ЦНИИЭнефтехим, 1983. - №12. - С.31-34.

7. Факриев А.М., Мазгаров А.М., Кашеваров Л.А., Латыпова М.М., Кривоножкина Л.Б. Жидкофазный процесс переработки сероводорода с получением коллоидной серы // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. - М.: ЦНИИЭнефтехим, 1986. - №11. - С.29-31.

8. G i g g e n b a c h W. // Inorg. Chem. 1971. - V.10. - No.7. - 1333.

9. Пржевальский Н.М., Либин А.А., Грандберг И.И. // Известия ТСХА, 1975. - №1. - С.198.

10. Малышева Л.Н., Бобров Л.Н., Козаринов Е.Г. и др. Определение микропримесей металлов в сульфатной целлюлозе: Сб. трудов ЦНИИВ, 1982.

11. А.с. 534539 СССР; 1976. - №41.

12. А.с. 730915 СССР; Б.И. 1980. - №16.

13. А.с. 1125320 СССР; Б.И. 1984. - №43.

14. А.с. 1125321 СССР; Б.И. - 1984. - №43.

15. Питерский Л.Н., Зеленцова Н.И., Малышева Л.Н. и др. Разработка метода утилизации

сернисто-щелочных стоков этиленовых производств в целлюлозно-бумажной промышленности. Производство низших олефинов.: Сборник научных трудов ВНИИОС. - М., 1978.

16. Смирнов И.Н., Аэров М.Э., Суво-рова Г.С. Сборник научных трудов ВНИИОС. Производство низших олефинов. - М., 1978, С.89-98.

17. Смирнов И.Н., Солнцев Г.П., Зеленцова Н.И. и др. //Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. - №5.

18. Смирнов И.Н., Солнцев Г.П. Вторичные материальные ресурсы в нефтеперерабатывающей промышленности /Образование и использование/ // Справочник. - М.: Экономика. - 1984. - С.38-41.

19. Алексеева А.В., Кугучева Е.Е., Смирнов И.Н., Смирнова З.С. Аналитический контроль в производстве низших олефинов. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. / нефтехимия и сланцепереработка: Тем.обзор/.

20. Владимиров С.С., Николаев А.И. и др. Пути интенсификации процессов производства низших олефинов. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. - С.96.

21. Лялин В.А. Исследование и совершенствование химико-технологических методов снижения интенсивности коррозии оборудования установок АВТ и ТК: Автореф.канд. дис. - Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1973.

22. Абдрахимов Ю.Р. // ХТМ. - 1988. - № 10. - С.37.

23. Абдрахимов Ю.Р., Царькова Н.С. // ХТМ. - 1989. - №8. - С.14.

24. Амиров Я.С., Абызгильдин Ю.М., Русанович Д.А., Тищенко В.Е. Вопросы рационального использования отходов нефтепереработки и нефтехимии. - Уфа: Баш.кн.изд-во, 1976. - 144 с.

25. Асыллова К.Г., Иоакимис Э.Г., Курбанова Л.К., Измайлов И.Е. Обезвреживание // ХТМ. - 1988. - №5. - С.32-34.

26. Ахмадуллина А.Г., Кижаяев Б.В., Абрамова Н.М. и др. // ХТМ, - 1988. - №3. - С.42-44.

27. Рахимкулов М.Г. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. - №11. - С.35.

28. Амосов В.В., Зильберман А.Г., Кучерявый Е.И. // ХТМ. - 1976. - №11. - С.26.

29. Бабиев Г.Н., Строчков В.М. Получение элементарной серы из малосернистых кислых газов на Мубарекском ГПЗ // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: Реф.сб. - М.: ВНИИГспром, 1979. - Вып.8. - С.10-19.

20. Факриев А.М., Кашеваров Л.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. Опытные промышленные испытания нового процесса окислительной очистки углеводородных газов от сероводорода. Тезисы докладов III Всесоюзного семинара "Совершенствование процессов газодифракционирования и сероочистки углеводородного сырья. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. - С.53. - 61.

31. Факриев А.М., Кашеваров Л.А., Латыпова М.М., Мазгаров А.М. Процесс и установка для утилизации сероводородсодержащих кислых газов // Химическое и нефтяное машиностроение. - 1988. - №4. - С.17-19.

32. Галуткина Г.А., Немченко А.Г., Рубинская Э.В. Использование метода химического окисления в процессах очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. - 44 с. /Охрана окружающей среды: Тем. обзор/.

33. Томилов А.П., Осадченко И.М., Фкус Н.Ш. // Химическая промышленность. 1972. - №4. - С.267.

34. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.Н., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. - М.: Стройиздат, 1979.

35. Builer L., Nandan S. Деструктивное окисление фенолов и сульфидов с использованием перекиси водорода // Alche Symp Ser. - 1981. - V.77. - №209. - P.108-111.

36. Дьячков Б.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. - М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 1969. - №6. - С.6.

37. Michael R. // Environ sci and Technol ogy. - 1979. - V.13. - No.11. - P.1406-1414.

38. А.с. 1041142 СССР; Б.И. - 1982. - №45.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Введение	1
I. Характеристика сернисто-щелочных стоков	2
1. Сернисто-щелочные стоки с установок пиролиза	2
2. Стоки щелочной очистки сырья и готовой продукции	5
3. Водные технологические конденсаты	8
II. Пути сокращения сернисто-щелочных стоков	11
1. Анализ подходов к проблеме СЩС	11
2. Сокращение СЩС с установок пиролиза	13
III. Основные направления использования СЩС	15
1. Утилизация СЩС в целлюлозно-бумажной промышленности	15
2. Применение отработанной щелочи для зашела- чивания нефти	21
3. Использование сернисто-щелочных стоков при очистке сточных вод от ионов тяжелых метал- лов	25
IV. Методы обезвреживания серосодержащих сточных вод	35
1. Обезвреживание стоков щелочной очистки	35
2. Обезвреживание водных технологических кон- денсатов	42
Заключение	45
Литература	46

ISSN 0206-3689. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии. Обзорная информация. 1990. № 4. 1 - 52.

Ведущий редактор,
ответственный за выпуск С.Б.Воскобойникова
Технический редактор И.М.Бритова
Корректор З.А.Борисова

Подп. в печ. 25.06.90 г. Т-10112 Формат 60х90/16
Бумага офсетная Печать офсетная Печ.л. - 3,25
Уч.-изд.л. - 2,5 Тираж 550 экз. Заказ № 287-38
Цена 2р.50к. Тел.231-12-70
ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 113035, ул.Т.Макаровой, 12
Печатно-множительная база ЦНИИТЭнефтехима

УДК 628.316:665.637.6

Рассматриваются проблемы сернисто-щелочных стоков /СЩС/, образующихся на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Дается характеристика СЩС с установок пиролиза, после щелочной очистки сырья и готовой продукции, водных технологических конденсатов. Рассматриваются три направления решения проблемы СЩС: сокращение образующихся объемов; использование в целлюлозно-бумажной промышленности, для зашлачивания нефти, при очистке сточных вод от тяжелых металлов; обезвреживание серосодержащих сточных вод.

Обзор рассчитан на широкий круг специалистов как в нефтеперерабатывающей и нефтехимической, так и смежных отраслях промышленности.