

*Билалов Р.Д.,
студент магистратуры 3 курса,
технологического факультета
НХТИ (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
г. Нижнекамск*

ОЧИСТКА СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

***Аннотация:** В статье изложены результаты проведенной оптимизации работы установки щелочной очистки пирогаза с учетом проблемы загрязнения оборудования и очистки от эмульгированных жидких полимеров. Разработана технологическая схема очистки сернисто-щелочных сточных вод.*

***Ключевые слова:** сточные воды, очистка, нефтепродукты, сернисто-щелочные стоки.*

***Annotation:** The article presents the results of the optimization of the operation of the pyrogas alkaline purification unit taking into account the problem of equipment pollution and purification from emulsified liquid polymers. A technological scheme for the treatment of sulfur-alkaline wastewater has been developed.*

***Key words:** waste water, cleaning, oil products, sulphurous-alkaline wastewater.*

Процесс щелочной очистки предназначен для извлечения сероводорода и меркаптанов из нефтепродуктов и различных потоков нефтехимического производства. 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 коксоотложения и увеличение межремонтных пробегов печей пиролиза.

При использовании сжиженных газов в процессах дегидрирования, изомеризации, алкилирования, синтеза МТБЭ (с 2010 года) и полимеризации требования к содержанию сернистых соединений более жесткие. Так, при дегидрировании остаточное содержание серы в сырье не должно превышать 0,005 % мас., при алкилировании и синтезе МТБЭ с учетом перехода на стандарт топлива Евро-5 - не более 0,0001 % 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.

При пиролизе углеводородного сырья образуется широкий спектр продуктов, в том числе нежелательные примеси кислых газов - CO_2 , H_2S и меркаптановые соединения. На этиленовых установках удаление примесей производят методом абсорбции водным раствором каустической соды (NaOH) на насадочных или тарельчатых колоннах между стадиями компремирования пирогаза. Степень очистки пирогаза от кислых примесей определяется требованиями к качеству конечного продукта. Так как основными потребителями этилена и пропилена являются полимерные производства, то на современных крупнотоннажных этиленовых установках к степени очистки продуктов пиролиза от кислых газов предъявляются высокие требования. При этом применение современных чувствительных к ядам каталитических систем Циглера-Натта и металлоценовых катализаторов для полимеризации приводит к необходимости использования способов, позволяющих увеличить

эффективность щелочной очистки пирогаза от кислых газов на существующих установках.

Пирогаз из узла пиролиза, поступает в узел щелочной очистки пирогаза, который на многих этиленовых установках является узким местом, связанным с большим расходом щелочи, образованием значительного количества сернисто-щелочных стоков (СЩС), содержащих полимеры, образующихся из циклодиеновых и ароматических углеводородов. Наиболее вредными с точки зрения воздействия на окружающую среду являются содержащиеся в сернисто-щелочных стоках сульфиды и «желтое масло», представляющее собой продукт поликонденсации кислородсодержащих соединений, а также свободная натриевая щелочь. Эти загрязнители могут забивать последующее очистное оборудование и сильно ингибировать окисление сульфида натрия до сульфата.

Практическая реализация современной стратегии устойчивого развития России неразрывно связана с необходимостью обеспечения экологической безопасности в том или ином регионе страны. При этом необходимо руководствоваться как национальными (ГОСТ серии 17), так и международными стандартами (ISO серии 14000 – Охрана окружающей среды). Наиболее опасным как по количественным, так и по качественным показателям является загрязнение открытых водоемов и грунтовых вод неочищенными или недостаточно очищенными сточными водами объектов нефтегазового комплекса (НГК).

Работа щелочной колонны на повышенных мощностях сопровождается периодическими нарушениями качества пирогаза на выходе из неё, происходит усиленное загрязнение внутреннего оборудования колонны полимерными отложениями. Для решения возникших проблем проведена оптимизация работы всей установки щелочной очистки пирогаза, которая проводилась в различных направлениях.

Регулирование температуры. С увеличением рабочей температуры в щелочной колонне физическая растворимость кислых газов снижается, но по причине снижения вязкости щелочных растворов и увеличения скорости диффузии и химической реакции результирующий эффект заключается в значительном повышении степени удаления кислых компонентов. В ходе проведённых опытно-промышленных испытаний было показано, что температура 40-42 °С обеспечивает стабильную абсорбцию кислых газов даже при пиковых забросах CO₂ в колонну при незначительной конденсации углеводородов.

Давление. Повышение рабочего давления в колонне приведёт к улучшению растворимости кислых газов, в то же время это будет способствовать протеканию побочных полимеризационных процессов. В связи с тем, что давление в щелочной колонне определяется загруженностью и рабочим режимом компрессора пирогаза и не может быть изменено, небольшие его колебания не оказывают влияния на работу колонны щелочной очистки пирогаза.

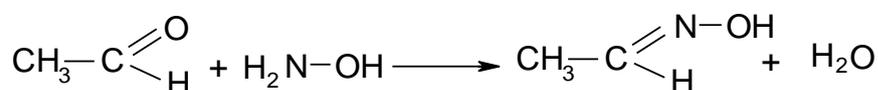
Анализ перепада давления по колонне в ходе проведённых испытаний и дальнейшей эксплуатации колонны показал стабильность этого параметра, что позволило исключить необходимость промывки насадочных пакетов гидрированной ароматической фракцией C₆-C₈.

Концентрация циркулирующих растворов щёлочи NaOH. Отмечено, что увеличение концентрации циркулирующего щелочного раствора в средней секции до 8-11 % мас. приводит к значительному росту скорости абсорбции CO₂ и H₂S. Дальнейшее увеличение концентрации NaOH практически не улучшает абсорбцию кислых газов, а может ухудшиться в связи с увеличением вязкости щелочного раствора. Кроме того, высокие концентрации NaOH способствуют протеканию побочных процессов образования красного масла. При оптимальном режиме работы колонны и при достаточном числе теоретических тарелок концентрация щёлочи в средней и кубовой секциях

колонны 8 и 2 % мас., соответственно, позволяет очистить пирогаз от кислых газов до требований норм с достаточным запасом надёжности в случаях значительных колебаний концентраций кислых газов на входе в колонну.

Для снижения степени загрязнения оборудования существуют различные решения. Для минимизации образования загрязнений на стадии эксплуатации необходим подбор оптимальных условий проведения процесса и применения специальных добавок: антивспенивателей, диспергантов, поглотителей кислорода, растворителей, ингибиторов побочных реакций конденсации, полимеризации и коррозии.

Наиболее эффективен ингибитор образования олигомеров и полимеров в результате альдольной конденсации, являющихся первопричиной протекания других нежелательных процессов. В качестве ингибитора альдольной конденсации используются соединения, связывающие карбонильную группу в неактивную форму, растворимую в воде. Такими соединениями, например, являются гидроксилламин и его соли, которые с кетонами и альдегидами образуют оксимы:



Технологическая схема очистки СЩС от полимеров приведена на рисунке 1.

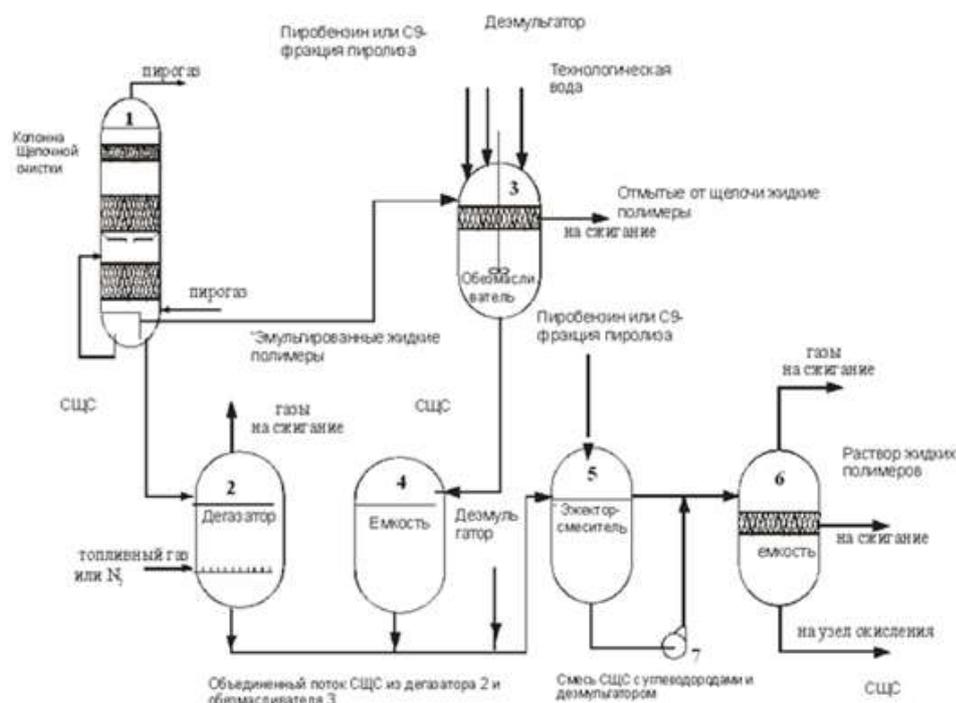


Рисунок 1. Технологическая схема очистки СЩС от полимеров

В процессе очистки жидкие полимеры выводят на утилизацию. В СЩС остается 230 мг/л эмульгированных жидких полимеров, которые направляют через накопительную емкость на смешение с СЩС, выходящим из дегазатора и объединенный поток направляют на доочистку от эмульгированных жидких полимеров в эжектор-смеситель, перед которым в трубопровод подачи потока дозируют деэмульгатор в объемном соотношении 0,0001:1. После эжектора-смесителя в отстойнике в СЩС остается ~ 20 мг/л жидких полимеров.

Для обезвреживания СЩС используется процесс окисления, в основном мокрое. Мокрое окисление - это жидкофазный процесс, который протекает в водной среде. Реакция начинается с образования свободных радикалов из кислорода воздуха, после чего эти радикалы атакуют органические соединения, в результате органические компоненты превращаются в диоксид углерода и воду, в сульфиды, тиосульфаты или сульфаты. Мокрое окисление является способом предварительной очистки, после которой сток направляется на действующую установку биоочистки и оттуда сбрасывается в водоем.

Таким образом, основные усилия в решении проблемы токсичных СЩС 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.

Использованные источники:

1. Беделл С., Пертл Л., Гриффин Дж. Улучшение растворимости меркаптанов в аминных установках // Нефтегазовые технологии. - 2007.- № 5.- С. 68-70.

2. Заявка № 2009/0036727 США от 05.02.09 г. «Способ удаления кислых газов и соединений серы из углеводородных газовых потоков в щелочной башне».

3. Лаптев А.Г., Данилов В.А., Фарахов М.И. и др. Повышение эффективности узла щелочной очистки пирогаза в производстве этилена // Химическая промышленность. - 2001. - № 10. - С. 24-33.