УДК 66.067.9

КОМПЛЕКСНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

COMPLEX METHODS OF SULFUR-ALKALINE WASTEWATER PURIFICATION AT OIL REFINERIES

В.А. Будник, Р.И. Бобровский, Д.Е. Бабкин

ООО «Хаммель», г. Салават, Российская Федерация

Vladimir A. Budnik, Roman I. Bobrovsky, Dmitry E. Babkin

Hammel JSC, Ufa, Russian Federation

Аннотация. Изучая проблемы, связанные с мероприятиями удалению загрязнений, содержащихся в сточных водах, одной из трудоемких задач является очистка сернисто-щелочных сточных вод перед выпуском их в водоем. Сернисто-щелочные стоки являются наиболее химически загрязненными. Токсичность таких стоков не позволяет сбрасывать их в водоемы или на грунт, даже после значительного разбавления. Специфический состав сернисто-щелочных стоков позволяет собирать и очищать их вместе с остальными промышленными стоками нефтеперерабатывающих заводов. Для их обезвреживания предприятиям необходимо создавать отдельные установки по очистке сернисто-щелочных сточных вод. Многие методы, используемые на предприятиях, являются неэкологичными и низкоэффективными. На данный момент актуальным остаётся рассмотрение технологии очистки сернисто-щелочных стоков ДЛЯ выявления положительных отрицательных факторов.

В данной статье рассмотрены комплексные методы обезвреживания сернисто-щелочных стоков.



Abstract. Studying the problems associated with measures to remove pollution contained in the wastewater, of one of the labor-intensive tasks is the treatment of sulfur-alkaline wastewater before discharging them into the reservoir. Sulfur alkaline effluents are the most chemically polluted. The toxicity of such effluents does not allow dumping them into reservoirs or on the ground, even after significant dilution. The specific composition of the sulfur-alkaline effluent does not allow collecting and cleaning them together with the rest of the industrial refinery effluents. To neutralize them, enterprises need to create separate plants for the treatment of sulfur-alkaline wastewater. Many of the methods used in enterprises are not environmentally friendly and inefficient. At the moment, it remains relevant to consider the treatment of sulfur-alkaline effluents to identify positive and negative factors.

This article discusses complex methods for the neutralization of sulfuralkaline effluents.

Ключевые слова: нефть; сернисто-щелочные сточные воды; нефтепереработка; очистка; карбонизация; окисление; экологический ущерб; химические и физические методы; сернистые соединения

Key words: oil; sulfur-alkaline wastewater; oil refining; purification; carbonization; oxidation; environmental damage; chemical and physical methods; sulfur compounds

Введение

Нефтехимический и нефтеперерабатывающий комплексы в большинстве своем являются источниками образования высокотоксичных сернисто-щелочных стоков (СЩС). Стоки образуются при очистке газов пиролиза от сероводорода и диоксида углерода в производстве низших олефинов, при щелочной обработке сжиженных газов, бензиновых и керосиновых фракций в процессе нефтепереработки из рефлюксных емкостей. Образующиеся СЩС представляют собой водные растворы



смеси сульфидных, меркаптидных, карбонатных, сульфатных солей натрия разной концентрации, а также фенолятов натрия, механических примесей и водорастворимых или эмульгированных нефтепродуктов и в большинстве случаев иных индивидуальных загрязнителей, присутствие которых не позволяет сбрасывать в водоемы и требует их переработки [1].

Сернистые соединения в составе СЩС в основной массе представлены солями сероводородной кислоты — сульфидами (в основном щелочных металлов), а также молекулярным сероводородом, физически растворенном в сточных водах.

Сероводород представляет собой слабую кислоту, которая в водных растворах диссоциирует в две ступени, с соответствующими константами диссоциации:

$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^- (k_1 = 9.5*10^{-8});$$
 (1)

$$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-} (k_2 = 1, 0*10^{-14}).$$
 (2)

Средние соли сероводородной кислоты (с анионом S^{2-}) называются кислые соли (с анионом HS⁻) – гидросульфидами. сульфидами, Соотношение концентраций между различными формами сероводорода (H_2S, HS^-, S^{2-}) в водных растворах зависит от показателя кислотности среды (pH). Так, например, при 6 < pH < 8 в большинстве своем являющиеся смешанными сернисто-щелочными сточными водами, сероводород представлен как молекулярной формой H₂S, так и ионной HS. Обезвреживание таких стоков может быть осуществлено путем окисления кислородом воздуха при 20–200 °C и давлении до 2 МПа без катализатора. Сульфид-ион при этом последовательно окисляется до тиосульфатов, а затем до сульфатов.

В кислых водах с pH < 5 сероводород имеет преимущественно молекулярную форму, что способствует легкому его удалению из СЩС физическими методами (отдувки, отпарки, понижением давления) [2].



В производственных сточных водах, являющихся щелочными по своей природе, образующихся при очистке газов пиролиза, в производстве низших олефинов, с рН более 8 сероводород представлен в ионной форме – гидросульфид-иона HS^- и сульфид-иона S^{2-} . Для перевода его в молекулярную форму H_2S , для последующей дегазации, необходимо подкисление воды до рН = 5–6 и ниже. Для подкисления сульфидных вод могут быть использованы технические кислоты (серная или соляная), либо «кислые» газы, содержащие такие компоненты, как CO_2 , SO_2 , SO_3 .

Смешение сточных вод с установок щелочной очистки и нефтеперерабатывающих производств приводит к формированию сложных по составу и крайне токсичных СЩС, что не позволяет достигать высокой степени очистки традиционными технологиями и требует разработки более эффективных методов [3].

Усредненные показатели по содержанию загрязняющих компонентов в составе сернисто-щелочных сточных вод, а также нормативы на их содержание в водоемах рыбохозяйственного назначения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав СЩС и нормативы ПДК очищенной сточной воды

Наименование показателя	Значение	Норматив ПДК очищенной сточной воды [4, 5]
Водородный показатель, рН	10–12	6,9–9,0
Массовая концентрация сульфидов, ${\rm M}\Gamma/{\rm Z}{\rm M}^3$	3000–20000	0,003
Азот аммонийный, мг/дм ³	500-5000	0,4
Сульфаты, мг/дм ³	100-2000	100
X лориды, мг/дм 3	100-1000	300
Нефтепродукты, мг/дм ³	100-800	0,05

На сегодняшний день в промышленности используется ряд технологий по очистке СЩС, однако ввиду большого разнообразия состава стока и его нестабильности достаточно низкая эффективность данных технологий не позволяет проводить глубокую очистку от сульфидов и азота аммонийного, что подтверждается практикой эксплуатации реальных установок на нефтеперерабатывающих предприятиях РФ.



В настоящее время для обезвреживания СЩС применяют физические, химические и комплексные методы очистки. В основе физических методов лежит изменение физических свойств, обрабатываемых СЩС: температуры стока или парциального давления удаляемого газа. К химическим методам относятся методы, при которых к сернистощелочному стоку добавляются реагенты для выделения сероводорода.

Физические или безреагентные методы удаления сероводорода из СЩС

Аэрационный метод

обеспечивает Аэрационная вод создание развитой сточных обрабатываемой поверхности контакта сероводородной воды котором обычно атмосферным воздухом, В парциальное давление сероводорода равно нулю.

Следует иметь в виду, что кислород воздуха в обычных условиях способен частично окислять растворенный в воде сероводород с образованием коллоидной и мелкодисперсной серы [6].

Протекание процесса аэрации описывается технологической схемой, представленной на рисунке 1.

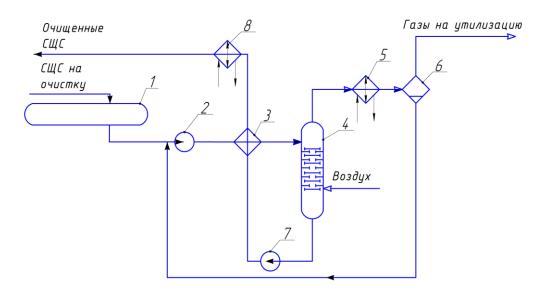


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема очистки СЩС аэрационным методом



Очищенные от нефтепродуктов и механических примесей сточные воды подаются в емкость-усреднитель 1, затем насосом 2 подаются в теплообменник 3, где подогреваются потоком очищенного СЩС и далее попадают в колонну-дегазатор 4, в которую противотоком подается воздух. Очищенные СЩС отводятся из колонны насосом 7, проходят через теплообменник 3, в котором отдает тепло исходной сернисто-щелочной воде, и выводятся с установки. Отходящие газы, содержащие H_2S , SO_2 , охлаждаются в холодильнике 5, проходят каплеуловитель 6 и направляются на утилизацию.

В процессе аэарации сульфиды превращаются в тиосульфаты. Теоретическое потребление кислорода составляет 1 кг на 1 кг сульфидной серы, но фактический расход кислорода воздуха всегда выше стехиометрического количества вследствие достаточно низкого КПД процесса и окисления части тиосульфатов до сульфатов [3].

Достоинствами данного метода является сравнительно низкая стоимость реагентов и энергозатрат, а также простота аппаратурного оформления.

К недостаткам данного метода следует отнести: возможность применения метода на стоке с рН ниже 8, в процессе выделяется большое количество отработанного воздуха, содержащего молекулярный сероводород, который требует последующей утилизации для исключения загрязнения окружающей среды.

Также в процессе аэрации сероводородных вод одновременно с удалением H_2S происходит выдувание CO_2 , что, в свою очередь, приводит к смещению карбонатного равновесия в сторону увеличения щелочности и образования карбоната кальция $CaCO_3$. Последнее серьезно ухудшает условия обработки сероводородных вод, так как образующийся осадок $CaCO_3$ оседает на поверхности насадки дегазаторов, забивает ее и увеличивает сопротивление прохождению воды и воздуха через насадку. Увеличение щелочности воды способствует переходу свободного



сероводорода H_2S в гидросульфидные и сульфидные ионы (HS^- и S^2 -), которые не удаляются из воды при аэрации. Наличие коллоидной и мелкодисперсной серы в воде придает ей мутность и опалесценцию [6]. В присутствии других солей отсутствует возможность глубокой очистки. Газы, направляемые на дожигание, образуют оксиды серы, которые загрязняют окружающую среду [1, 2].

Отпарка

Суть процесса отпарки — в снижении степени растворения сероводорода в сточных водах при повышении их температуры. Пример технологической схемы отпарки сернисто-щелочных сточных вод в токе инертного носителя приведен на рисунке 2 [3].

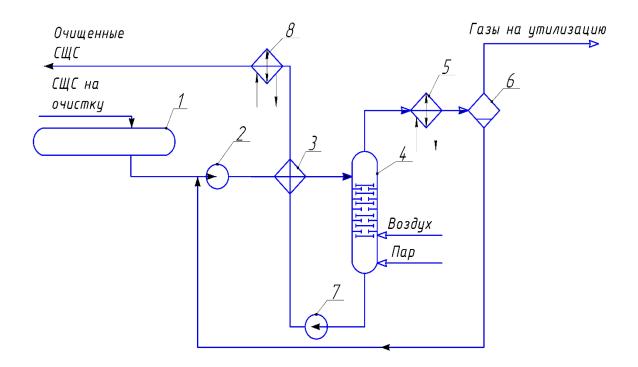


Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема отпарки сернисто-щелочных сточных вод в токе инертного носителя

Сточная вода после отделения нефтепродуктов подается в емкостьусреднитель 1, откуда забирается насосом 2, подогревается в рекуперативном теплообменнике 3 и подается в верхнюю часть отпарной колонны 4, в которую снизу поступает острый пар, а также дополнительно



может подаваться инертный газ в качестве отдувающего компонента.

В колонне происходит ректификация сточной воды, в результате которой в газообразных продуктах концентрируется сероводород, а с куба колонны отводится очищенный от сероводорода сток, который охлаждается в рекуперативном теплообменнике 3. Отходящие газы, содержащие H_2S , SO_2 , охлаждаются в холодильнике 5, проходят сепаратор 6 и направляются на утилизацию.

К достоинствам данного метода следует отнести достаточно полное удаление сульфид иона из стока.

Основным недостатком данного метода, как и в случае с окислением СЩС, является его применимость к стокам с рН ниже 8. Кроме того, следует учесть, что при выделении сероводорода (и растворенного или связанного стоком CO_2) происходит рост рН, что, в свою очередь, при недостаточном запасе по данному показателю, может привести к росту доли ионов HS^- , устойчивых к температуре и отпарке.

Существующие методы физической дегазации показывают недостаточную эффективность по сравнению с комплексными методами очистки сернисто-щелочных сточных вод. К ним относятся такие методы, как: закисление минеральными кислотами с последующей дегазацией, карбонизация сернисто-щелочных сточных вод с последующей дегазацией, окислительные методы сернисто-щелочных сточных вод.

Химические методы очистки сернисто-щелочных сточных вод

Сущность химических методов удаления из СЩС сероводорода заключается в добавлении к обрабатываемой воде химических реагентов, вступающих в реакцию с H_2S , в результате которой происходит связывание или перевод его в менее активные соединения. В качестве реагентов при химической обработке СЩС возможно использовать: хлор и его производные, гидрат окиси железа и железо, пиролюзит, марганцовокислый калий, кислород и перекись водорода. Практически, из



всех перечисленных реагентов в производственных условиях до недавнего времени для дегазационной обработки СЩС применялся в основном хлор как наиболее изученный и сравнительно дешевый реагент [6].

Эффективность хлора, точнее продукта его взаимодействия с водой как окислителя, связана с высокой способностью гипохлорита НОСІ, совмещающего в себе свойства ОН-радикала (акцептора водорода) и СІ-атома (хлорирующего агента С-Н-связи). Скорость и глубина реакции зависят не только от природы примесей, но и от температуры, рН, концентрации окислителя, времени контакта и т.д. при добавлении в СЩС хлора происходит окисление H_2S до свободной серы – при малых расходах хлора и до сульфатов – при больших его расходах. При этом образуются кислоты и ионы водорода, что приводит к заметному снижению рН обрабатываемой воды [6].

К преимуществам хлорирования СЩС следует отнести то, что одновременно с окислением H_2S при соответствующих дозах хлорреагента достигается и обеззараживание обрабатываемой воды. Несмотря на простоту и компактность установок для хлорирования воды, доступность и дешевизну хлора и его производных, метод очистки сточных вод активным хлором может иметь ограниченное применение. Это связано с недостаточной глубиной окисления органических примесей (до органических кислот), образованием токсичных хлорорганических соединений. Кроме того, при наличии в сточных водах аммиака он взаимодействует с хлором с образованием токсичных хлораминов, главным образом NH_2Cl (а также $NHCl_2$, NCl_3). Хлорамины даже в низких концентрациях токсичны для рыб и иных живых организмов [6].

Следующая популярная технология химической обработки СЩС предусматривает использование железа. Метод обработки СЩС железной стружкой был осуществлен на Ейском водопроводе в 1929-1930 гг. Железо реагирует с сероводородом по реакции:

$$H_2S + Fe \rightarrow FeS + H_2\uparrow.$$
 (3)



Обработку СЩС предложено осуществлять в специальных барабанах, заполненных железной стружкой. Разновидностями воздействия железа на СЩС является фильтрование через слой феррогеля и обработка воды гидратом окиси железа. Феррогель представляет собой материал, на поверхности которого нанесен гидроксид железа. Взаимодействие сероводорода с феррогелем можно представить реакциями:

в щелочной среде:

$$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \to \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O};$$
 (4)

в нейтральной среде:

$$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{S} \to 2\text{Fe}\text{S} + \text{S} + 6\text{H}_2\text{O}.$$
 (5)

В результате ЭТОГО происходит связывание сероводорода гидросульфидных ионов с образованием сульфида железа и серы. Образующийся сульфид железа в данном случае при отстаивании выпадает в осадок и может подвергаться регенерации кислородом при продувке воздухом с образованием гидроксида железа (III). Следовательно, может быть осуществлен замкнутый процесс обработки СЩС гидратом окиси железа с многократным использованием ее путем попеременного перевода в сернистое железо и гидроксид железа. Однако постепенное накопление серы в процессе водообработки приводит к необходимости вывода из замкнутого цикла части загрязненного серой гидроксида железа и замены порциями гидроксида, ДЛЯ чего рекомендуется обрабатываемым СЩС добавлять какую-либо соль железа (FeCl₃ или FeSO₄) [6].

Методы обработки СЩС с использованием железа не получили распространения из-за сложности инженерного оформления и эксплуатации, а также последующей доочистки от сернистого железа и обеззараживания обрабатываемой воды [6].

Таким образом, все описанные способы очистки сточных вод от сернистых соединений имеют определенные недостатки, делающие эти



способы неприменимыми в чистом виде для очистки СЩС. Прежде всего, это высокая эксплуатационная стоимость, сложность технологии, экологическая неприемлемость, узкая направленность на конкретные свойства исходного стока и сложность достижения низких конечных содержаний сульфидов.

Наиболее перспективным является комбинирование физических, химических и биохимических методов очистки СЩС. Степень очистки в этом случае позволяет либо сбрасывать воду в водоем, либо направлять на доочистку на общезаводские очистные сооружения [6].

Комплексные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод

Нейтрализация сернисто-щелочных сточных вод минеральными кислотами с последующим удалением сероводорода (отпаркой) [6, 7]

Увеличенная щелочность классического состава СЩС способствует переходу свободного сероводорода H_2S в гидросульфидные и сульфидные ионы (HS^- и S^{2-}), которые не удаляются из воды при аэрации и отпарке.

Изучение процесса нейтрализации СЩС с последующим выделением серосодержащих соединений отгонкой в токе воздуха и инертного носителя (азота) показало, что сернистые соединения наиболее интенсивно выделяются при рH < 5–6. Одновременно с десорбцией серосодержащий соединений протекают окислительно-восстановительные процессы [6].

В СЩС со значением pH > 8,0 сероводород преимущественно находится в виде сульфида S^{2-} и гидросульфида HS^{-} и для перевода его в молекулярную форму H_2S для последующей дегазации необходимо подкисление [6, 7].

В водном растворе кислота диссоциирует на катион водорода H^+ и соответствующий анион:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-.$$
 (5)



На рисунке 3 представлен пример технологического оформления схемы очистки СЩС методом нейтрализации кислотами с последующей отпаркой. Очищенные от нефтепродуктов и механических примесей СЩС подаются в емкость-усреднитель 1, в которую также дозируется раствор кислоты 9 с постоянным контролем рН, затем СЩС поступает в колоннудегазатор 6. В эту колонну также подается острый пар. Очищенные СЩС отводятся из колонны насосом 5, проходят через теплообменник 3, в котором отдает тепло исходной сырьевой смеси, охлаждаются в холодильнике 4 и выводятся с установки. Отходящие газы, содержащие H_2S , SO_2 (и в некоторых случаях аммиак) охлаждаются в холодильнике 7, проходят каплеуловитель 8 и отправляются на утилизацию.

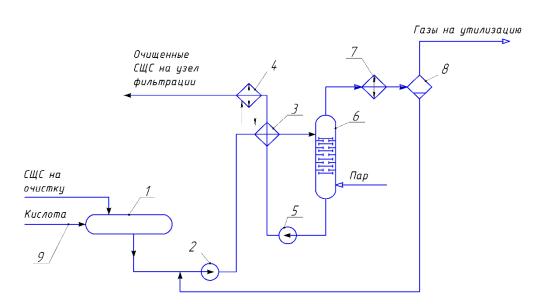


Рисунок 3. Принципиальная технологическая схема комплексного метода очистки СЩС нейтрализацией минеральными кислотами с последующей отпаркой

Несмотря на сравнительно низкую стоимость, простоту оформления, высокую скорость и глубину протекания химических реакций этот метод имеет свои недостатки. Во-первых, при любом физическом методе дегазационной обработки сероводородных вод в атмосферу выделяется токсичный сероводород. Во-вторых, существует опасность локального «перекисления» СЩС, что вызывает необходимость использовать дополнительные ингибиторы коррозии и легированные стали. Отсутствует



возможность глубокой очистки в присутствии других солей в связи с применением минеральных кислот, таких как серная или соляная, приводит к повышению общей минерализации сточных вод за счет роста концентрации сульфатов и хлоридов. Кроме того, необходимо учитывать сложность эксплуатации кислотного хозяйства.

Карбонизация сернисто-щелочных сточных вод с последующим удалением сероводорода (дегазацией)

Для нейтрализации СЩС в нефтехимической промышленности часто используют отходящие газы, содержащие CO_2 , SO_2 , NO_2 . Необходимость проведения раскисления обусловлена высоким уровнем рН СЩС — 11–13. При данном значении рН свободный сероводород в растворе отсутствует, а присутствующие сульфиды находятся в виде диссоциированных анионов HS^- и S^{2-} .

Процесс карбонизации СЩС является многостадийным, сложным физико-химическим процессом, в котором устанавливается равновесие как между газом и жидкостью, так и ионно-молекулярное взаимодействие в растворе СЩС [6, 7].

Состоит из следующих стадий:

- 1) диспергирование CO₂ в воде с образованием поверхности контакта фаз;
 - 2) растворение CO_2 в воде;
 - 3) химическая реакция взаимодействия углекислого газа с водой:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 (-20 кДж);$$
 (6)

4) электролитическая диссоциация молекул гидрокарбонатов:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+;$$
 (7)

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{-2} + H^+;$$
 (8)

5) взаимодействие свободных ионов водорода с сульфид-ионами:



$$H^{+} + HS^{-} \leftrightarrow H_{2}S\uparrow; \tag{9}$$

$$H^+ + S^{2-} \leftrightarrow HS^-; \tag{10}$$

- 6) десорбция сероводорода из раствора СЩС отпаркой;
- 7) достижение сложного равновесия в 4-факторной системе: форма сульфидной серы, форма карбоната иона, десорбция/сорбция сероводорода, десорбция/сорбция углекислого газа.

Десорбция H_2S также является сложным процессом, зависящим от обратной диссоциации сероводорода, его растворимости в присутствии иных веществ, испаряющих агентов и т.п.

Рассмотрим описание технологической схемы установки карбонизации сернисто-щелочных сточных вод, представленной на рисунке 4. Сернисто-щелочные сточные воды после отделения нефтепродуктов и механических примесей, усреднения в сборнике 1 через теплообменник 2 подаются в карбонизатор 3 и 4, в который также поступает СО₂, стекая по тарелкам, раствор реагирует с диоксидом углерода, выделяющиеся при этом сероводород, меркаптаны и пары нефтепродуктов с непрореагировавшим диоксидом углерода сбрасываются на дожигание в печь. Сточная вода из карбонизатора проходит теплообменник 5 и направляется в отпарную колонну 6.

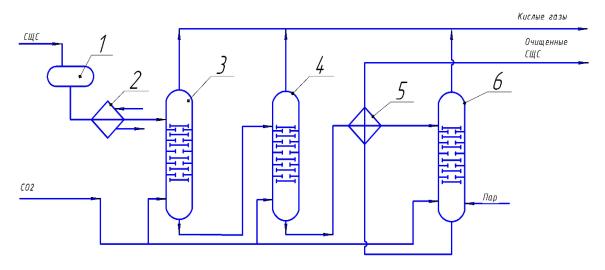


Рисунок 4. Принципиальная технологическая схема процесса карбонизации СЩС



В отпарную колонну подаются также острый пар и диоксид углерода. Смесь H_2S и CO_2 охлаждается, проходит сепаратор и направляется на переработку. Нейтрализованная сточная вода из отпарной колонны проходит теплообменник, в котором отдает свое тепло входящему потоку СЩС, поступает в сборник и отводится на биологическую очистку.

Использование для нейтрализации щелочных сточных вод диоксида углерода имеет ряд преимуществ по сравнению с минеральными кислотами.

К преимуществам данного способа можно отнести относительно низкую стоимость «раскисления», двойное действие CO_2 (кислотный и «отдувающий» агент), отсутствие иных вторичных загрязнителей помимо нейтральных карбонатов И гидрокарбонатов достаточно Вследствие ограниченной растворимости CO_2 , a также слабыми свойствами, снижается вероятность коррозионного кислотными повреждения технологического оборудования.

Недостатком способа является необходимость строительства установки для производства ${\rm CO_2}$ в случае отсутствия данного продукта на предприятии.

Окисление сернисто-щелочных сточных вод кислородом воздуха

В процессе окисления кислородом воздуха при повышенной температуре сульфиды превращаются в тиосульфаты. Теоретическое потребление кислорода составляет 1 кг/1 кг сульфидной серы, но фактический кислород выше вследствие окисления части тиосульфата до сульфата [6].

При pH = 7,0–13,8 основным продуктом окисления Na₂S, NaHS, H₂S является тиосульфат. В среде с pH = 9,0–9,5 протекают реакции с образованием сульфитов, сульфатов, при этом pH сточной воды понижается. При окислении в щелочной среде с pH = 12,15-12,75



сульфидов и гидросульфидов до сульфита и сульфата изменения рН сточной воды не происходит.

Исследования показали, что скорость окисления пропорциональна концентрации сульфидов. Скорость окисления сульфидов повышается с увеличением давления; оптимальным является давление $0,1-0,8\,$ МПа, температура $60-120\,$ °C и расход воздуха $7-10\,$ м $^3/$ м 3 [3].

Рассмотрим описание технологической схемы установки окисления сернисто-щелочных сточных вод, представленной на рисунке Очищенные от нефтепродуктов и механических примесей сточные воды поступают в емкость-усреднитель 1, насосом 2 подаются в теплообменник 3, в котором подогреваются до 85–95 °C, и затем поступают в окислительную колонну 4. В эту колонну также подаются воздух и острый пар. Очищенная вода выводится насосом 7 из колонны, проходит через теплообменник 3, в котором отдает тепло исходной сточной воде, и затем сбрасывается во 2 систему канализации. Отходящие газы охлаждаются в холодильнике 5, проходят каплеуловитель 6 и сбрасываются утилизацию.

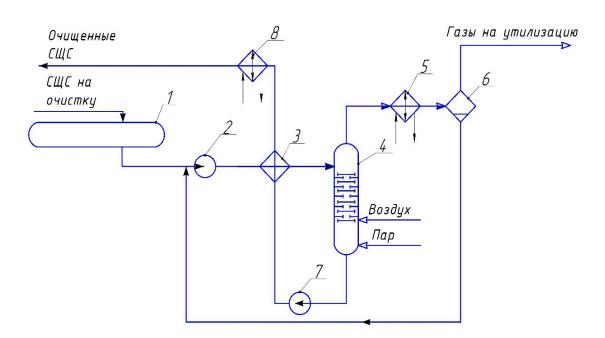


Рисунок 5. Принципиальная технологическая схема очистки СЩС окислением кислородом воздуха



В результате очистки содержание сульфидов снижается (в пересчете на сероводород) от 20–3300 до 3–300 мг/дм³ (в среднем на 88,8 %), одновременно содержание тиосульфатов повышалось от 1–300 до 10–1500 мг/дм³ (в среднем 5,8 раза) [6,7].

Несмотря на низкую стоимость очистки СЩС и безопасность применения реагентов, данный метод имеет ряд недостатков. Окисление СЩС кислородом воздуха приводит к повышению содержания тиосульфатов (в 5–8 раз), что является причиной забивки оборудования солями. Последнее является причиной не глубокой очистки от сульфидов. Процесс предусматривает большой расход воздуха и необходимость утилизации газов.

Окисление сернисто-щелочных сточных вод кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора

Метод гетерогенно-каталитического обезвреживания СЩС на катализаторе КС-1 состоит в окислении кислородом воздуха сульфида натрия в менее токсичные продукты — тиосульфат и сульфат натрия, а меркаптидов натрия — в органические дисульфиды, нерастворимые в СЩС и отделяемые от стоков отстаиванием в нефтеловушках. В процессе обезвреживания СЩС около 80 % сульфида натрия окисляется в тиосульфат натрия, а 20 % окисляется в сульфат натрия. Окисленные стоки в отличие от исходных не имеют неприятного запаха сероводорода и меркаптанов. Окисление гидросульфида, сульфида и меркаптида натрия протекает в противоточном режиме по следующим реакциям [8]:

$$9NaHS + 10O_2 \rightarrow 4Na_2S_2O_3 + NaHSO_4 + 4H_2O;$$
 (11)

$$9Na_2S + 9O_2 + 4H_2O \rightarrow 4Na_2S_2O_3 + Na_2SO_4 + 8NaOH;$$
 (12)

$$2RSNa + 0.5O_2 + H_2O \rightarrow RSSR + 2NaOH;$$
 (13)

$$RSSR + O_2 \rightarrow RSO_2SR. \tag{14}$$



Рассмотрим описание технологической схемы установки окисления сернисто-щелочных сточных вод кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора, представленной на рисунке 6. СЩС, нефтепродуктов И механических отделенные примесей, усреднительной емкости 1 подаются насосом 2 в теплообменник 3, где подогреваются до 80 °C, а затем направляются в реактор с гетерогенным катализатором 4. В кубовую часть реактора через распределительное устройство подается воздух под давлением от 0,6 до 0,8 МПа. Давление в реакторе поддерживается около 0,5 МПа. Окисленные СЩС с верхней части реактора поступают в дегазатор. Отработанный воздух с верха направляется в печь дожига, а СЩС с кубовой части емкости – в емкость обезвреженных стоков.

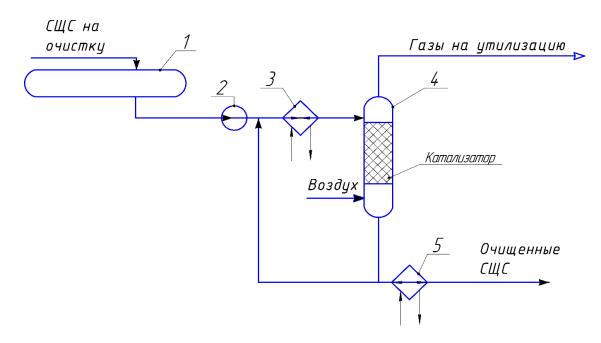


Рисунок 6. Принципиальная технологическая схема обезвреживания СЩС в присутствии гетерогенного катализатора

Эффективность метода. Концентрация сульфидной серы в СЩС до очистки составляет до 50000 мг/дм^3 (5,0 % масс.), а меркаптидной серы — до 0,2-8,0 % масс. Остаточное содержание сульфидной и меркаптидной серы в обезвреженных СЩС составляет не более $50,0 \text{ мг/дм}^3$ (0,005 % масс.) [9].



Технология эффективно и устойчиво работает в широком диапазоне концентраций сульфидной и меркаптидной серы, не требует большого расхода тепла и реагентов, в технологической схеме используются аппараты из углеродистых сталей.

Основным ограничивающим фактором ДЛЯ применения данной технологии является наличие в очищенных сточных водах сульфат ионов в количестве, превышающем исходное содержание сульфид ионов. Также к недостаткам данного метода относятся высокая стоимость катализатора, низкая удельная поверхность катализатора, что приводит к увеличению объему необходимости периодической его загрузки, регенерации катализатора [8].

Окисление сернисто-щелочных сточных вод кислородом воздуха с использованием гомогенного катализатора

Сущность процесса заключается в жидкофазном окислении токсичных СЩС кислородом воздуха до нейтральных продуктов (диалкилдисульфидов, сульфата и тиосульфата натрия) в присутствии гомогенного катализатора.

Рассмотрим описание технологической схемы установки окисления сернисто-щелочных сточных вод кислородом воздуха с использованием гомогенного катализатора, представленной на рисунке 7. Сточные воды, отделенные от нефтепродуктов и механических примесей, из емкости 1 насосом 2 подаются через теплообменник 3 и в реактор 4. В поток сточных вод перед реактором дозировочным насосом подается раствор катализатора. В реакторе при температуре 40–65 °C и давлении 0,4–0,5 МПа в присутствии катализатора происходит окисление сульфидной и меркаптидной серы кислородом воздуха, подаваемым в куб реактора.

С верха реактора очищенные сточные воды с воздухом направляются в сепаратор воздуха 6. С верха сепаратора отработанный воздух направляется в ближайшую печь на прокалку, а очищенные стоки после



охлаждения в холодильнике C-1 до 40–50 °C – на биологические очистные сооружения. Процесс обеспечивает степень окисления сульфидной и меркаптидной серы до 99,9 % [9].

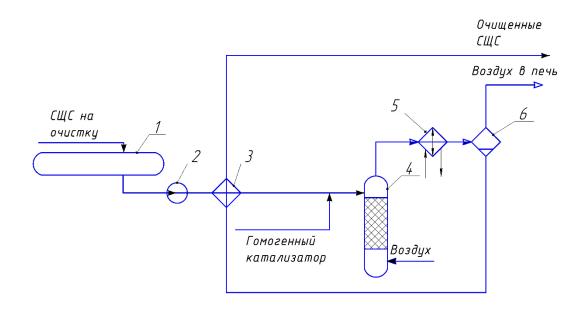


Рисунок 7. Принципиальная технологическая схема процесса окисления СЩС кислородом воздуха в присутствии гомогенного катализатора

Несмотря на высокую степень очистки и простоту аппаратурного оформления к недостаткам данного метода можно отнести содержание в очищенном стоке сульфатов, высокую стоимость катализатора, необходимость постоянного дозирования катализатора, необходимость утилизации большого количества газов.

Озонирование сернисто-щелочных сточных вод

Экологически чистым окислителем является озон O_3 , окисляющий H_2S согласно следующим реакциям:

$$H_2S+O_3 \to S+H_2O+O_2;$$
 (15)

$$3H_2S+O_3 \rightarrow 3S+3H_2O.$$
 (16)

В процессе озонирования происходят одновременное окисление примесей, обесцвечивание, дезодорация, обезвреживание сточной воды и



насыщение ее кислородом. Достоинством метода является то, что в воду не вносятся химические реагенты. Это объясняется легкостью отдачи им атома кислорода ($O_3 = O_2 + O$). Существующие способы озонирования имеют низкие показатели по использованию окислительного потенциала озона. При озонировании основные эксплуатационные затраты связаны с расходом электроэнергии на получение озона: в современных озонаторах расход электроэнергии составляет 23 кВт·ч/кг. Озон токсичен и взрывоопасен. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны — 0,0001 мг/л. Реакции, в которых участвует озон, обычно протекают быстро, в то же время растворимость у озона, как и у кислорода, очень низка и зависит от температуры. Низкая растворимость в воде приводит к потере более 30 % озона, что значительно загрязняет воздушную среду [6, 7].

Пример выбора оптимальной технологии очистки для сложного состава СЩС

Рассмотрим пример выбора технологии очистки для сложного состава СЩС. Сложный состав характеризуется наличием связанного в сточной воде одновременно таких компонентов, как: сульфиды, азот аммонийный, хлориды и другие индивидуальные загрязнители. Пример усредненного состава СЩС НПЗ приведен в таблице 2, полученного на основании экспериментального пробега.

Таблица 2. Усредненный состав сырья СЩС НПЗ

$N_{\underline{0}}$	Значение	Показатель
1	Водородный показатель рН	9,2–12,6
2	Массовая концентрация сульфидов, мг/дм ³	1950–6080
3	A зот аммонийный, мг/дм 3	391–2380
4	X лорид-ион, мг/дм 3	3–327
5	Сульфат-ион, мг/дм ³	5–5000

Проанализировав результаты многолетних испытаний различных предприятий по очистке щелочных сточных вод, можно выделить



основные факторы, обуславливающие техническую суть и эффективную очистку СЩС:

- 1) чем выше pH сточных вод, тем более эффективно удаляется аммиак таким образом, целесообразно подвергать отпарке именно смешанный СЩС в начале цикла его очистки;
- 2) на эффективность очистки СЩС от аммиака непосредственное влияние оказывает строгое соблюдение установленных технологических параметров (колебания температуры куба и верха колонны К-1 в меньшую сторону от рекомендованного значения неминуемо ведет к ухудшению эффективности удаления аммиака);
- 3) следует отметить, что процесс отпарки, в первую очередь, предназначен для удаления азота аммонийного, а частичное удаление сероводорода при этом является побочным сопутствующим процессом;
- 4) для более полного удаления сульфидов известна технология очистки карбонизацией СЩС с целью снижения рН раствора до 6,9–8,0, что способствует эффективному удалению сероводорода в молекулярном виде;
- 5) необходимо организовать технологический процесс в нужном порядке (сначала отпарка, затем карбонизация);
- 6) с учетом плохой растворимости углекислого газа в воде необходимо организовать противоток CO_2 и необходимые условия контакта фаз;
- 7) удаление H_2S затруднено в связи с хорошей его растворимостью в воде (около 3000 мг/дм³ при н.у.) и происходит вследствие конкурентного вытеснения его противотоком CO_2 .

Рассмотрим описание принципиальной технологической схемы очистки сложного состава СЩС, представленной на рисунке 8. Очищенные от нефтепродуктов и механических примесей сточные воды поступают в теплообменник 1, в котором подогреваются до 85–95 °С, и затем поступают в отпарную колонну 2. В эту колонну также подается горячий поток после ребойлера 4. Очищенная от азот аммонийного вода выводится из отпарной колонны, проходит через теплообменник 1, в



котором отдает тепло исходной сточной воде, и затем поступает в колонну-карбонизации 9. Отходящие газы охлаждаются в холодильнике 5, проходят каплеуловитель 6 и сбрасываются на утилизацию. В колонну карбонизации также подается поток диоксид углерода 25) Отходящие сероводородные газы, выводятся с верха колонны, охлаждаются в холодильнике 26 и проходят через каплеуловитель 28 и выводятся на утилизацию. Очищенные СЩС с низу колонны карбонизации выводятся с установки.

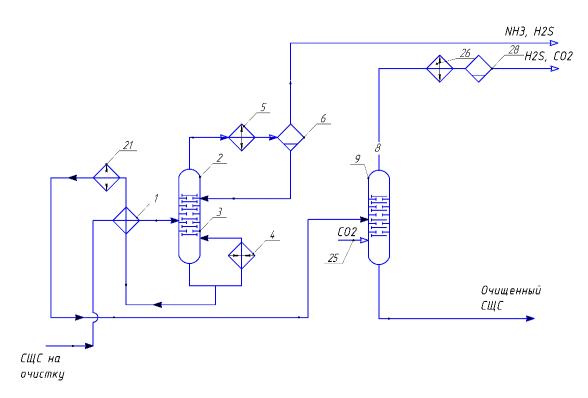


Рисунок 8. Принципиальная технологическая схема очистки сложного состава СЩС

Проведенные экспериментальные испытания доказывают, что данный метод очистки подтверждает высокую эффективность удаления азота аммонийного методом отпарки. Эффективность метода очистки СЩС составляет не менее 96,0 %. При этом эффективность очистки от сульфидов методом карбонизации достигает значения более 98 %. Также процесс приводил к снижению показателя рН до значений 6,9–7,5.



Выводы

Проведенный анализ показывает, что большинство из рассмотренных методов имеют ряд существенных недостатков.

- 1. При любом физическом методе дегазационной обработки сероводородных вод в атмосферу выделяется токсичный сероводород.
- 2. При очистке СЩС минеральными кислотами существует опасность локального «перекисления» СЩС, что вызывает необходимость использовать дополнительные ингибиторы коррозии и легированные стали, отсутствие возможности глубокой очистки в присутствии других солей, в связи с применением минеральных кислот, таких как серная или соляная, приводит к повышению общей минерализации сточных вод за счет роста концентрации сульфатов и хлоридов.
- 3. При окислении СЩС кислородом воздуха способ приводит к повышению содержания тиосульфатов (в 5–8 раз), что является причиной забивки технологического оборудования солями. Последнее является причиной не глубокой очистки от сульфидов.
- 4. Основным ограничивающим фактором для применения технологии очистки СЩС с использованием гетерогенного катализатора является наличие в очищенных сточных водах сульфат ионов в количестве, превышающем исходное содержание сульфид ионов. Также к недостаткам данного метода относятся высокая стоимость катализатора, низкая удельная поверхность катализатора, что приводит к увеличению объему его загрузки, необходимости периодической регенерации катализатора.
- 5. Основными недостатками применения технологии очистки СЩС с применением гомогенного катализатора являются высокая стоимость реагента, содержание в очищенном стоке сульфатов и необходимость постоянного дозирования катализатора.

Таким образом, все описанные способы очистки сточных вод от сернистых соединений имеют определенные недостатки, делающие эти способы неприменимыми для очистки сернисто-щелочных стоков.



Следовательно, наиболее эффективной является технология карбонизации сернисто-щелочных сточных вод. Использование для нейтрализации щелочных сточных вод диоксида углерода имеет ряд преимуществ по сравнению с минеральными кислотами.

К преимуществам данного способа можно отнести относительно низкую стоимость «раскисления», двойное действие CO_2 (кислотный и «отдувающий» агент), отсутствие иных вторичных загрязнителей помимо достаточно нейтральных карбонатов и гидрокарбонатов в СЩС. Вследствие ограниченной растворимости CO_2 , а также слабых кислотных свойств снижается вероятность коррозионного повреждения технологического оборудования.

Список используемых источников

- 1. Абдрахимов Ю.Р., Ахмадуллина А.Г., Смирнов И.Н. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. 56 с.
- 2. Черкесов А.Ю. Очистка сернисто-щелочных сточных вод нефтеоргсинтеза от сероводорода: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: Новочеркасский политехнический университет, 2014. 173 с.
- 3. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 464 с.
- 4. ФЗ № 52 «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения». М.: Собрание законодательства РФ, № 14. 1999. Ст. 16.
- 5. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде, водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Министерство здравоохранения РФ, 2003. 74 с.
- 6. Ксандопуло С.Ю., Шурай С.П., Барко А.В. Перспективы очистки стоков нефтеперерабатывающих заводов в целях сохранения качества окружающей среды // Санитарный врач. 2009. № 12. С. 25-33.



- 7. Бадикова А.Д., Мурзакова А.Р., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., P.H. путей Гимаев Поиск очистки сернисто-щелочных нефтеперерабатывающих предприятий // Электронный научный журнал 2005. $N_{\underline{0}}$ 2. URL: «Нефтегазовое дело». http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Badikova/Badikova 1.pdf (дата обращения: 02.07.2019).
- 8. Ахмадуллина А.Г., Мазгаров А.М., Хрущева И.К., Нургалеева Г.М. Обезвреживание сернисто-щелочных стоков на гетерогенном фталоцианиновом катализаторе // Химия и технология топлив и масел. 1985. № 5. С. 36-38.
- 9. Салин В.Н., Копылов А.Ю., Сафиуллина А.К., Мазгаров А.М. «Серокс» эффективная технология окислительного обезвреживания сернисто-щелочных нефтехимических стоков нефтеперерабатывающих заводов // Материалы VI Конгресса нефтегазопромышленников России. Уфа, 2005. С. 316.

References

- 1. Abdrakhimov Yu.R., Akhmadullina A.G., Smirnov I.N. *Obezvrezhivanie i ispol'zovanie sernisto-shchelochnykh otkhodov neftepererabotki i neftekhimii* [Neutralization and Use of Sulfur-Alkaline Waste of Oil Refining and Petrochemistry]. Moscow, TsNIITEneftekhim Publ., 1990. 56 p. [in Russian].
- 2. Cherkesov A.Yu. *Ochistka sernisto-shchelochnykh stochnykh vod nefteorgsinteza ot serovodoroda: dis. kand. tekhn. nauk* [Purification of Sulfurous-Alkaline Waste Waters of Petroleum Synthesis from Hydrogen Sulfide: Cand. Engin. Sci. Diss.]. Novocherkassk, Novocherkasskii politekhnicheskii universitet Publ., 2014. 173 p. [in Russian].
- 3. Proskuryakov V.A., Shmidt L.I. *Ochistka stochnykh vod v khimicheskoi promyshlennosti* [Wastewater Treatment in the Chemical Industry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1977. 464 p. [in Russian].



- 4. FZ № 52 «O sanitarno-epidemiologicheskom blagopoluchii naseleniya» [Federal Law No. 52 «On Sanitary and Epidemiological Welfare of the Population»]. Moscow, Sobranie zakonodatel'stva RF Publ., No. 14, 1999. Article 16. [in Russian].
- 5. GN 2.1.5.1315-03. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode, vodnykh ob"ektov khozyaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya [Health Standards 2.1.5.1315-03. Maximum Permissible Concentrations (MPC) of Chemicals in Water, Water Bodies of Drinking and Cultural Water use]. Moscow, Ministerstvo zdravookhraneniya RF Publ., 2003. 74 p. [in Russian].
- 6. Ksandopulo S.Yu., Shurai S.P., Barko A.V. Perspektivy ochistki stokov neftepererabatyvayushchikh zavodov v tselyakh sokhraneniya kachestva okruzhayushchei sredy [Prospects of Oil Refineries Draining for Safeguarding of Environment Quality]. *Sanitarnyi vrach Sanitary Doctor*, 2009, No. 12, pp. 25-33. [in Russian].
- 7. Badikova A.D., Murzakova A.R., Kudasheva F.Kh., Tsadkin M.A., Gimaev R.N. Poisk putei ochistki sernisto-shchelochnykh stokov neftepererabatyvayushchikh predpriyatii [Search for Ways to Clean Sulfur-Alkaline Effluents of Oil Refineries]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Neftegazovoe delo» Electronic Scientific Journal «Oil and Gas Business»*, 2005, No. 2. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Badikova/Badikova_1.pdf (accessed 02.07.2019). [in Russian].
- 8. Akhmadullina A.G., Mazgarov A.M., Khrushcheva I.K., Nurgaleeva G.M. Obezvrezhivanie sernisto-shchelochnykh stokov na geterogennom ftalotsianinovom katalizatore [Detoxification of Sour Caustic Wastes on Heterogeneous Phthalocyanine Catalyst]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1985, No. 5, pp. 36-38. [in Russian].



9. Salin V.N., Kopylov A.Yu., Safiullina A.K., Mazgarov A.M. Protsess «Seroks» – effektivnaya tekhnologiya okislitel'nogo obezvrezhivaniya sernistoshchelochnykh stokov neftekhimicheskikh i neftepererabatyvayushchikh zavodov [Process «Serox» – Effective Technology of Oxidative Neutralization of Sulfur-Alkaline Effluents of Petrochemical and Oil Refineries]. *Materialy VI Kongressa neftegazopromyshlennikov Rossii* [Materials of VI Congress of Oil and Gas Industry of Russia]. Ufa, 2005, pp. 316. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Будник Владимир Александрович, технический директор OOO «Хаммель», г. Уфа, Российская Федерация

Vladimir A. Budnik, Technical Director, Hammel JSC, Ufa, Russian Federation

Бобровский Роман Игоревич, главный технолог ООО «Хаммель», г. Уфа, Российская Федерация

Roman I. Bobrovsky, Chief Technologist, Hammel JSC, Ufa, Russian Federation

e-mail: bri@hammel.su

Бабкин Дмитрий Евгеньевич, инженер-технолог ООО «Хаммель», г. Уфа, Российская Федерация

Dmitry E. Babkin, Production Engineer, Hammel JSC, Ufa, Russian Federation

e-mail: bde@hammel.su