НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРЕДОВОЙ ОПЫТ

2007
Москва
4
ISSN 0233-5727

www.npnh.ru

ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ

ОАО «ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ИНФОРМАЦИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»
(ОАО «ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ»)

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ

4 · 2007

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРЕДОВОЙ ОПЫТ

Издается с 1966 г. НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ СБОРНИК Выходит 12 раз в год

Главный редактор
Генеральный директор
ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»
(ОАО «Сургутнефтегаз»)
д.э.н. **В.Е. СОМОВ**

Зам. главного редактора:
Генеральный директор
ОАО «ЦНИИТЭнефтехим»
к.х.н. **В.Г. ШЕРШУН;**
Зав. отделом НТИ
ОАО «ЦНИИТЭнефтехим»
Н.Е. ГАЛЬЦОВА

Редакционная коллегия
Гальцова Н.Е.
(зам. главного редактора),
Лапидус А.Л.,
Мовсумзаде Э.М.,
Рябов В.А.,
Садчиков И.А.,
Селезнев Г.М.,
Сомов В.Е.
(главный редактор),
Фомин А.С.,
Шаталов А.А.,
Шершун В.Г.
(зам. главного редактора)

Зарегистрирован в Государственном Комитете Российской Федерации по печати Свидетельство о регистрации № 016079 от 07.05.1997 г.

Содержание

Экономика и управление

Ягудин С.Ю., Бондаренко О.Н. Оценка эффективности стратегии управления на основе сбалансированной системы показателей . . . 3

Переработка нефти

Салихов М.А., Крылов Н.Г., Зимин В.Л., Иванченко В.П., Цвигун Э.А., Куклин А.Н., Марышев В.Б., Осадченко А.И., Аниконова Л.Т., Шматина М.П., Чижевская Т.А. Технология получения моторных топлив на комбинированной установке ГКР-126/33 Когалымского НПЗ. Опыт пуска и эксплуатации . . . 10

Костенко А.В., Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ясюкевич О.М. Мониторинг установки ЛЧ-35-11/1000 с использованием компьютерной системы контроля работы катализаторов риформинга . . . 13

Резниченко И.Д., Мовсумзаде Э.М., Теляшев Э.Г., Байбурский В.Л. Опыт эксплуатации катализатора АГКД-400 на установке «Пиротол» ОАО АЗП . . . 16

Восмерикова Л.Н., Седой В.С., Восмериков А.В. Ароматизация низших алканов в присутствии наночастиц циркония, нанесенных на цеолитную матрицу . . . 20

Бутина Н.П. Определение содержания углерода ароматического соединения в нефтяных остатках типа гудрона методом ИК-Фурье спектрометрии . . . 24

Морозов А.Н., Хайрудинов И.Р., Жирнов Б.С. Математическое описание процесса термополиконденсации гудрона . . . 25

Присадки и смазочные материалы

Гамидова Д.Ш., Ахмедов А.И., Исаков Э.У., Исмаилова Н.Д. Олигоалкилполистиролы как вязкостные присадки к смазочным маслам . . . 28

Ганиева Т.Ф., Кемалов А.Ф., Ванина К.М., Хазимуратов Р.Х., Шайхетдинов Р.Н. Депрессорная присадка к нефтепродуктам . . . 30

Производство эластомеров

Сокоушин В.И. Оценка энергосиловых параметров при изготовлении бортовых колец из одиночной проволоки . . . 32

Альтернативные топлива

Карпов С.А., Сайдахмедов С.И., Пыханов М.А., Пыханова К.А., Капустин В.М. Развитие технологии производства этанола в качестве альтернативного источника топлива из целлюлозного сырья . . . 33

Экология и промышленная безопасность

Фесенко Л.Н., Черкесов А.Ю., Игнатенко С.И. Удаление сероводорода из сернисто-щелочных стоков нефтехимических производств . . . 39

Удаление сероводорода из сернисто-щелочных стоков нефтехимических производств

Л.Н. ФЕСЕНКО, А.Ю. ЧЕРКЕСОВ, С.И. ИГНАТЕНКО

Проектный НИИ водоснабжения и водоотведения, г. Новочеркасск

Высококонцентрированные сероводородные воды, как правило, имеют антропогенное происхождение и являются стоками различных предприятий, в том числе от обработки шерсти и кожи, дрожжевого, сахарного, красильного и других производств. Промстоки заводов черной металлургии, коксохимических заводов, газогенераторных станций, производства искусственного волокна, дренажные воды горнохимических комбинатов и т.д. обычно содержат от 4 до 5000 мг/л сероводорода [1]. Наиболее концентрированные по сероводороду сточные воды образуются при переработке сернистой и высокосернистой нефти. Например в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» технологические конденсаты ряда производств содержат до 20-50 г/л сероводорода. Необходимость очистки таких стоков от сульфидов совершенно очевидна ввиду крайне высокой токсичности сероводорода и его агрессивности по отношению к стали, бетону и многим другим материалам.

Очистка воды от сероводорода может быть осуществлена физическими воздействиями, сущность которых заключается в переводе молекулярно растворенного H_2S из водной системы в газовую фазу при соответствующих условиях, в числе которых создание большой площади поверхности раздела фаз (вариант пленочной или пенной дегазации), повышение температуры воды (термическая деаэрация), либо понижение давления до уровня, при котором вода закипает без дополнительного подогрева (вакуумная дегазация). Однако в сернисто-щелочных стоках (СЩС) от нефтепереработки (pH >12) сероводород преимущественно находится в виде сульфида S^{2-} и гидросульфида HS^-, и для перевода его в молекулярную форму H_2S с целью последующей дегазации необходимо подкисление воды до pH = 5 и ниже. Для подкисления сульфидных вод могут быть использованы технические кислоты (серная или соляная), либо кислые компоненты (CO_2, SO_2) в составе искусственных газов или парогазовых смесей, а также отходящих дымовых газов энергетических установок. Именно этот процесс реализуется на блоке карбонизации СЩС в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» путем обработки воды свободной углекислотой с отдувкой образующегося молекулярного H_2S и последующим сжиганием сероводорода на факеле. Процесс карбонизации стоков описывается следующими реакциями:

$$S^{2-} + CO_2 + H_2O \rightarrow HS^- + HCO_3^-,$$

$$HS^- + CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_2S\uparrow,$$

$$2HS^- + CO_2 + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_2S\uparrow,$$

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2H_2O.$$

С другой стороны, отсутствие утилизации серы при данном методе, значительный расход CO_2 на карбонизацию СЩС (отношение количества CO_2 к количеству СЩС составляет до 100:1), неудовлетворительное качество очищенной на выходе воды (невозврат ее в технологические циклы производства), а также попадание SO_2 в атмосферу при сжигании сероводорода вызывают необходимость поиска, изучения и внедрения более совершенных и экологичных технологий обработки данной категории стоков.

Обработка сульфидных вод сернистым газом, как правило, реализуется в замкнутых технологиях (жидкофазный процесс Клаусса), включающих:

- дегазацию молекулярного сероводорода или окисление его диоксидом серы до элементарной серы

$$2HS^- + SO_2 + H_2O \rightarrow 2H_2S\uparrow + SO_3^{2-}; \quad (1)$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S^0 + 2H_2O, \quad (2)$$

- окисление (сжигание) сероводорода или S^0 до SO_2

$$S^0 + O_2 \rightarrow SO_2;$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O;$$

$$2H_2S + 2O_2 \rightarrow S^0 + SO_2 + 2H_2O,$$

- утилизация и повторное использование SO_2 в качестве окислителя или подкислителя сульфидной воды (протекание реакций № 1, 2).

Однако область применения этого метода ограничивается многостадийностью технологии, необходимостью применения сложного химического оборудования для сжигания H_2S и S^0, а также потребления топлива для этих целей.

Большинство методов извлечения из воды сероводорода основано на окислении и переводе его в менее активные соединения — в элементарную серу S^0 или ее окислы $S_xO_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} и др. [2]. При всех достоинствах окислительных технологий, в том числе быстроте протекания процесса, экологичности (отсутствие выбросов молекулярного H_2S или продуктов его сгорания в атмосферу) и др., эти методы требуют использования окислителей (озона, перманганата калия, хлора, перекиси водорода и т.д.), что делает весьма дорогостоящими данные технологии, особенно в условиях очистки высококонцентрированных сероводородных вод. Так, например, нетрудно подсчитать, что при концентрации сульфида 1 г/дм^3 расход 0,7%-го гипохлорита натрия

(7 г/дм^3 эквивалентного хлора) составит примерно 1 м^3 на 1 м^3 сероводородного стока.

Представляется весьма заманчивым использование для окисления сульфидов атмосферного кислорода, однако в отсутствии катализаторов процесс окисления протекает крайне медленно и практической значимости не имеет [3]. Для активации окисления H_2S могут быть применены как гетерогенные, так и водорастворимые катализаторы на основе соединений железа, хрома, никеля, кобальта и других металлов переменной валентности. Ион металла при этом работает как переносчик электронов с сульфид-иона на кислород, попеременно восстанавливаясь сульфид-ионом и окисляясь кислородом.

С точки зрения авторов наиболее целесообразно совмещение катализа с участием водорастворимого катализатора с одновременным связыванием сероводорода в нерастворимый сульфид металла. В этой связи особого внимания заслуживает метод обработки сероводородных вод гидроксидом железа с последующей регенерацией образовавшегося сульфида (или трисульфида) железа продувкой воздухом с получением опять-таки $Fe(OH)_3$, который вновь используется в водоочистке. При этом протекают реакции:

$$3H_2S + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S^0 + 6H_2O, \quad (3)$$

$$3HS^- + 2Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow 2FeS + S^0 + 6H_2O, \quad (4)$$

В кислой и нейтральной средах

$$3HS^- + 2Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O, \quad (5)$$

$$3S^- + 2Fe(OH)_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe_2S_3 + 6H_2O. \quad (6)$$

В нейтральной и щелочной средах

Регенерация сульфида железа:

$$4FeS + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S^0, \quad (7)$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S^0. \quad (8)$$

Этот метод, впервые предложенный Д. Андерсеном, Д.П. Козыревым и П.Г. Купцовым [4], привлекателен также и тем, что помимо многократного использования одного и того же гидроксида железа параллельно протекают реакции каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии железа, которое попеременно принимает двух- и трехвалентное состояние:

$$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S^0 + H_2O;$$

$$HS^- + 1/2O_2 \rightarrow S^0 + OH^-;$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H^+ - \bar{e} \rightarrow 4Fe^{3+} + 2OH^-;$$

$$2Fe^{3+} + H_2S + \bar{e} \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + 2H^+.$$

Вместе с тем данный процесс до конца не изучен, и ссылки на него в литературе в основном носят рекомендательный характер [5,6]. С целью изучения взаимодействий в системе «сульфид—сульфид железа—гидроксид железа—кислород воздуха» авторами были проведены исследования метода каталитического окисления сероводорода атмосферным кислородом в присутствии гидроксида железа в стационарных условиях. Исследования проводили на искусственно приготовленной воде с суммарной концентрацией сульфидов (Na_2S + NaHS) 1 г/дм^3 и pH = 12,1 – 12,3 (аналог СЩС ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»). Гидроксид железа в системе получали добавлением в исходную сероводородную воду сульфата железа (II) (первый цикл), при этом происходят реакции:

$$6H_2S + 4FeSO_4 + O_2 \rightarrow 4FeS + 2S^0 + 2H_2O + 8H^+ + 4SO_4^{2-}; \quad (9)$$

$$6HS^- + 4FeSO_4 + O_2 \rightarrow 4FeS + 2S^0 + 2H_2O + 2H^+ + 4SO_4^{2-}; \quad (10)$$

$$6S^{2-} + 4FeSO_4 + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe_2S_3 + 2H_2O + 4SO_4^{2-}. \quad (11)$$

При последующей продувке образующейся системы воздухом протекают реакции (7) и (8) с образованием гидроксида железа и свободной серы. Далее осадок $Fe(OH)_3 + S^0$ отделяли от воды отстаиванием, добавляли его в очередной объем сероводородной воды и включали подачу воздуха (второй и последующие циклы).

При этом имеют место реакции (3-6). Поскольку реакция среды сероводородного стока щелочная (pH ≈ 12), то протекание реакций по типу (5-6), в свою очередь, требует подкисления воды. Условия эксперимента следующие: в модельную воду объемом 250 мл добавляли водный раствор железного купороса в количестве 1,75 от стехиометрической дозы, рассчитанной по реакции (11), т.е. 3,17 • 1,75 = 5,55 г $FeSO_4$ на 1 г S^{2-} или 13,86 мл 10%-го $FeSO_4$ на 250 мл сероводородной воды (первый цикл). Раствор приобретал интенсивную черную окраску. Образующуюся суспензию Fe_2S_3 продували воздухом с расходом 6-7 л/мин на 1 л воды. Момент полного окисления Fe_2S_3 в $Fe(OH)_3$ фиксировали непрерывным измерением окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH системы во время аэрации, т.е. до их постоянных значений, а также по характерной устойчивой оранжевой окраске раствора, не меняющейся в течение 2-3 мин. После отстаивания осветленную воду сливали сифоном, а осадок, содержащий гидроксид железа и серу, использовали в последующих циклах. Всего в эксперименте было отработано 17 циклов с одной и той же гидроокисью железа, что подтверждает принципиальную возможность многократного использования одного и того же $Fe(OH)_3$ при очистке высококонцентрированных сероводородных вод.

Как отмечалось, для протекания реакций (4-8) или суммарной

$$3HS^- + 3O_2 + 9H^+ \rightarrow 3S^0 + 6H_2O \quad (12)$$

необходимо присутствие в воде протона, т.е. требуется подкисление воды. В противном случае, как это было установлено, реакция (12) не идет, и окраска раствора остается черной даже после трехчасового аэрирования воды. Как оказалось, доза кислоты, необходимая для возможно быстрого протекания реакций (4-8), весьма существенно влияет на продолжительность цикла. Стехиометрическая доза кислоты (серной), рассчитанная по реакциям (4-5), составляет 1,47 г H_2SO_4 на 1 г сульфида. На **рис. 1** показано, что для нормального протекания процесса достаточ-

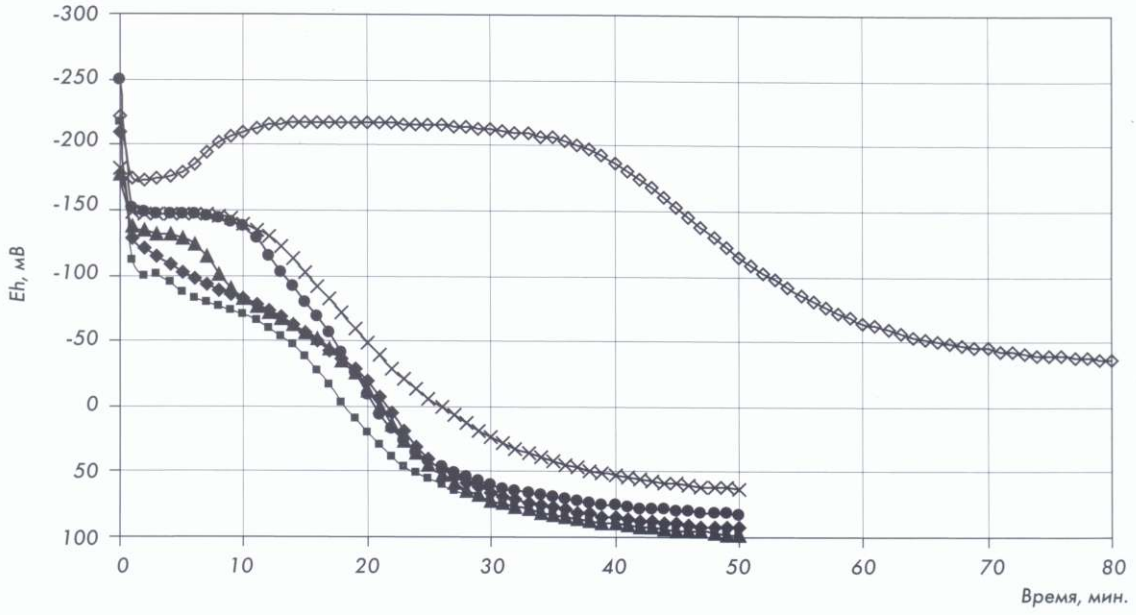

Рис. 1. Динамика изменения окислительно-восстановительного потенциала (Eh) системы во времени при аэрации в зависимости от стехиометрической дозы кислоты:

– $Д_к$ = 0,50 – $Д_к$ = 0,60 – $Д_к$ = 0,70
– $Д_к$ = 0,80 – $Д_к$ = 1,00 – $Д_к$ = 1,10

но 0,6 от стехиометрической дозы H_2SO_4 и дальнейшее ее увеличение существенной роли на скорость регенерации сульфида железа не оказывает (все графики на рис. 1 представлены для вторых циклов обработки воды при дозе $FeSO_4$ 1,75 от стехиометрической). Однако последующее снижение дозы H_2SO_4 резко тормозит скорость взаимодействий в системе «сульфид—сульфид железа—гидроксид железа» и регенерации $FeS(Fe_2S_3)$ не происходит или процесс протекает крайне медленно.

Динамика изменения pH во времени при аэрации в зависимости от дозы кислоты представлена на графиках **рис. 2**, из данных которых следует, что процесс, описываемый реакциями (7-8), сопровождается снижением pH среды, т.е. выделяется ион H^+ и окисление сульфида (трисульфида) железа про-

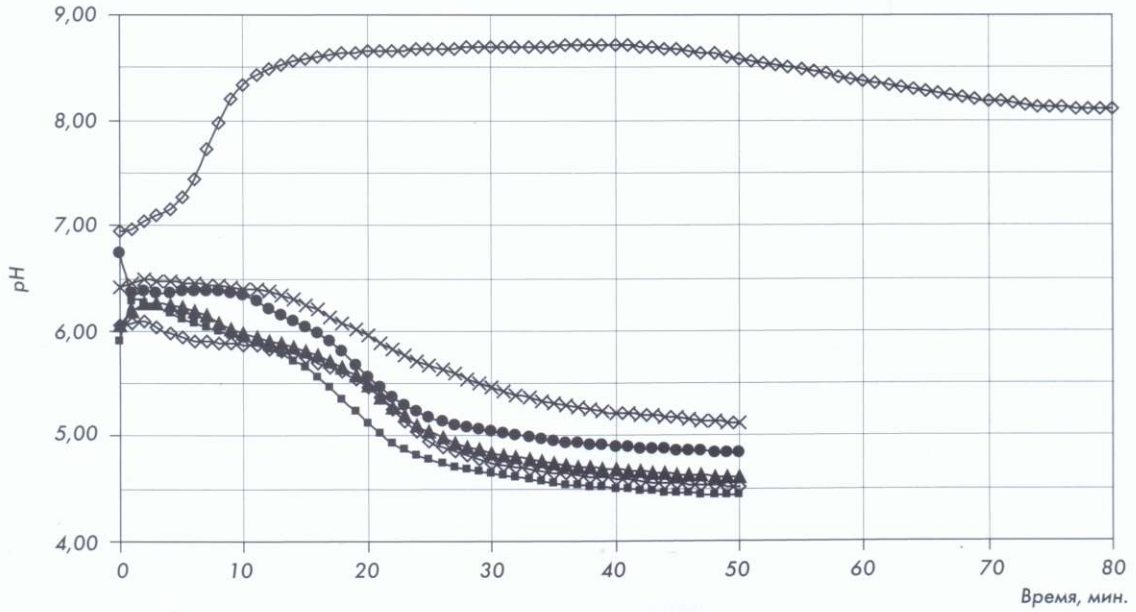

Рис. 2. Динамика изменения pH системы во времени при аэрации в зависимости от стехиометрической дозы кислоты:

– $Д_к$ = 0,50 – $Д_к$ = 0,60 – $Д_к$ = 0,70
– $Д_к$ = 0,80 – $Д_к$ = 1,00 – $Д_к$ = 1,10

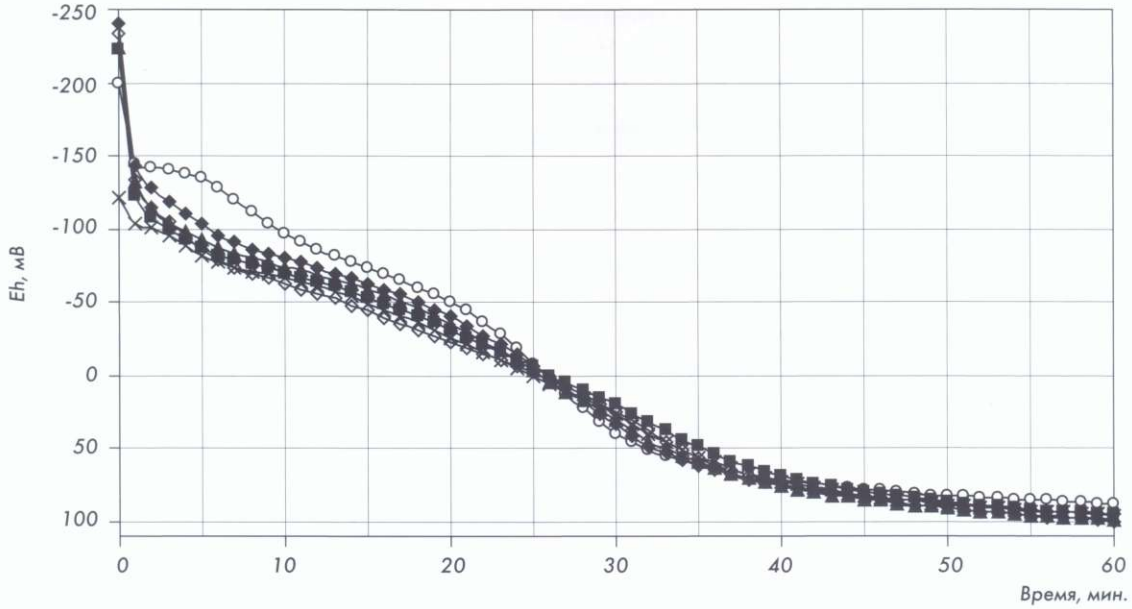

Рис. 3. Динамика изменения окислительно-восстановительного потенциала (Eh) системы во времени при аэрации в зависимости от стехиометрической дозы железа:

—○— – $Д_ж$ = 1,75 —◆— – $Д_ж$ = 2,00 —■— – $Д_ж$ = 2,25
—▲— – $Д_ж$ = 2,50 —✕— – $Д_ж$ = 2,75 —◇— – $Д_ж$ = 3,50

исходит не по реакциям (7-8), как это приводится в литературных источниках [7], а в соответствии с реакциями:

$$2FeS + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2S^0 + 2H^+, \quad (13)$$

$$Fe_2S_3 + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3S^0 + 2H^+. \quad (14)$$

При недостатке же кислоты (см. рис. 2) окисление сульфида железа, наоборот, сопровождается подщелачиванием среды, и в данном случае имеют место реакции:

$$FeS + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + S^0 + OH^-, \quad (15)$$

$$Fe_2S_3 + 2O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3S^0 + 2OH^-. \quad (16)$$

Также представлял интерес установить, как влияет доза гидроксида железа на продолжительность протекания реакций связывания сероводорода в сульфид железа и окисления образующегося FeS в $Fe(OH)_3$. Как было установлено, при дозе железа, рассчитанной по реакциям (4-5), или, что то же самое, (10), менее 1,5 от стехиометрической связывание сероводорода в сульфид железа происходит не полностью и в воде присутствует остаточный сероводород. Поэтому в исследованиях дозу гидроксида железа варьировали в интервале 1,75-3,5 от стехиометрической, доза кислоты во всех изучаемых случаях была принята равной 0,6 от стехиометрической. Результаты данной серии экспериментов представлены на **рис. 3**, из которых следует, что количество гидроксида железа на скорость протекания реакций заметного влияния не оказывает, и весь процесс завершается в течение 40-45 мин аэрации.

Проведенные исследования характеризуют процесс удаления из воды сероводорода в статическом режиме, тем не менее они дают представление об оптимальных расходах кислоты и железа и, что главное, подтверждают возможность очистки высококонцентрированных сероводородных вод с многократным использованием гидроксида железа. Безусловно, определение оптимальных параметров очистки воды от сульфидов в динамическом (проточном) режиме является основной задачей и эксперименты в этом направлении продолжаются. Также в перспективе крайне необходимы исследования на опытно-производственной установке, подключенной к реальному сернисто-щелочному стоку от нефтепереработки, для окончательного подтверждения экологичности данной технологии и ее экономической целесообразности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В.* Очистка производственных сточных вод. — М.: Стройиздат, 1985. — С. 102-153, 194-195.

2. *Линевич С.Н.* Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод. — М.: Стройиздат, 1987. — С. 87.

3. *Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю.* Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. — М.: Стройиздат. — С. 155.

4. *Козырев Д.П., Купцов И.Г.* Удаление сероводорода из артезианских вод посредством гидрата окиси железа с последующей регенерацией. — М., 1946.

5. *Клячко В.А., Апельцин И.Э.* Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. — М.: Стройиздат, 1962. — С. 691-693.

6. *Апельцин И.Э., Левентон О.А.* Очистка дренажных вод от сероводорода методом его поглощения гидроокисью железа // Промышленность горнохимического сырья. — М., 1971.

7. *Линевич С.Н.* Использование природных сероводородных вод в народном хозяйстве. — Ростов-на-Дону: