

Аль Сарраджи Ахмед Рахим,
Магистр институт геологии и нефтегазовых технологий,
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Силантьев В.В.,
Доцент, к.н., институт геологии и нефтегазовых технологий,
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ ЩЕЛОЧИ

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

Ключевые слова: отработанные щелочи, утилизация, отходы переработки, защита окружающей среды.

Введение

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 [1]. 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.

Переработка отработанной щелочи, в которую входят такие вещества, как гидроксид натрия (NaOH) или гидроксид калия (KOH), играет решающую роль в минимизации воздействия на окружающую среду, сохранении ресурсов и продвижении устойчивых методов в различных отраслях промышленности. Отходы щелочи часто возникают в результате промышленных процессов, таких как химическое производство, обработка металлов и очистка воды [2].

Методика решения проблем

Давайте рассмотрим, как можно эффективно переработать отработанную щелочь:

Методы переработки щелочных отходов [3-5]:

1. Нейтрализация и регулировка pH: – Отходы щелочи можно нейтрализовать, вступив в реакцию с кислотными веществами для достижения нейтрального уровня pH. Этот процесс может помочь стабилизировать щелочные отходы и подготовить их к дальнейшей обработке или утилизации.



2. Рекристаллизация и регенерация: – В некоторых случаях отработанные растворы щелочей могут быть подвергнуты процессам перекристаллизации для извлечения чистых солей натрия или калия для повторного использования. Этот метод может помочь регенерировать щелочные химикаты для различных промышленных применений.

3. Химическое преобразование в полезные продукты: – Отходы щелочи можно превратить в полезные продукты посредством химических реакций. Например, гидроксид натрия можно использовать в производстве отбеливателей, моющих средств, а также в производстве целлюлозы и бумаги, а гидроксид калия находит применение в производстве удобрений и мыла.

4. Электролиз для производства водорода: – Отработанные щелочные растворы могут подвергаться электролизу с получением газообразного водорода, который является ценным энергоносителем и может использоваться в различных промышленных процессах или топливных элементах для производства экологически чистой энергии.

5. Использование в очистке воды: – Отработанная щелочь может быть повторно использована в процессах очистки воды. Растворы щелочей, такие как гидроксид натрия, обычно используются для регулирования pH, очистки сточных вод и нейтрализации кислых стоков на промышленных предприятиях и в муниципалитетах.

6. Извлечение щелочноземельных металлов: – В некоторых случаях отработанные щелочные растворы можно использовать для восстановления щелочноземельных металлов, таких как кальций и магний. Эти металлы можно извлечь и повторно использовать для различных целей.

Преимущества переработки щелочных отходов [6]:

- Сохранение ресурсов: переработка отходов щелочи помогает сохранить ценные щелочные химикаты, снижая потребность в свежей продукции и сохраняя природные ресурсы.

- Защита окружающей среды: Правильная переработка отходов щелочи предотвращает выброс вредных химических веществ в окружающую среду, способствуя экологически безопасным методам работы.

- Экономия затрат: переработка отходов щелочи может привести к экономии затрат в промышленности за счет повторного использования ценных химикатов и минимизации затрат на утилизацию.

Проблемы и соображения:

- Химический состав.

- Проблемы безопасности.

- Соответствие нормативным требованиям.

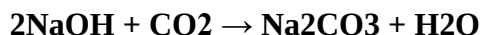
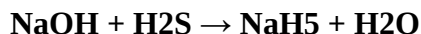
Внедряя соответствующие методы переработки и инновационные технологии, отрасли могут эффективно управлять отходами щелочи и перерабатывать их, способствуя экологической устойчивости, эффективности использования ресурсов и ответственному обращению с отходами.

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.

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 $< 10\text{-}3\%$. Для очистки газов пиролиза, содержащих легко



полимеризующиеся диеновые и ацетиленовые углеводороды применяют растворы каустика (NaOH) 5-20%-ной концентрации. При этом происходят следующие реакции:



Расходное количество каустической соды (NaOH) на 1т вырабатываемых этилена и пропилена изменяется от 1,5-2 кг/т для одних производств, до 10 кг/т и более для других и зависит как от содержания примесей в сырье, так и ряда технологических факторов.

Сероводород образуется при пиролизе также в том случае, когда в целях предотвращения интенсивного коксообразования используют серосодержащие ингибиторы.

Кроме H₂S 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 (CO₂) в пирогазе также может колебаться в широких пределах – от нескольких тысячных до нескольких десятых долей процента, в некоторых случаях превышает 1% мас. появление CO₂ в газах пиролиза зависит от многих факторов. Для легких видов сырья (этан, пропан, ШФЛУ) CO₂ часто содержится непосредственно в исходном сырье до пиролиза. Например, в этане после удаления сероводорода на установках моноэтаноламиновой очистки газобензиновых заводов остаточное содержание CO₂ может достигать нескольких процентов. Практически не претерпевая превращений, CO₂ переходит из сырья в газы пиролиза.

Кроме того, CO₂ образуется при пиролизе наряду с СО 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 отсутствии 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, содержащихся в виде примесей растворенные углеводородные газы, органические соединения, низкомолекулярные полимеры, взвешенные вещества (продукты коррозии, нерастворимые минеральные соли).

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.



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.

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.

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

Анализ подходов к проблеме СЩС

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.

При решении проблемы серо-щелочных сточных вод можно рассмотреть несколько подходов для эффективного управления и очистки этого типа сточных вод, которые обычно содержат соединения серы и щелочные вещества. Углубимся в анализ различных подходов к решению проблемы сернисто-щелочных сточных вод:

Анализ подходов к очистке серо-щелочных сточных вод:

1. Химическое осаждение:

- Описание: Химическое осаждение включает добавление осадителей в сточные воды для преобразования растворенных соединений серы в нерастворимые осадки, которые затем можно отделить от воды.

2. Биологическая очистка:

- Описание: При биологической очистке микроорганизмы разлагают органические вещества и превращают соединения серы в менее вредные формы посредством различных биологических процессов.

3. Усовершенствованные процессы окисления (АОП):

- Описание: АОП используют мощные химические окислители, такие как озон, перекись водорода или ультрафиолетовое излучение, для расщепления соединений серы и щелочных веществ на более простые и менее вредные побочные продукты.

4. Мембранная фильтрация:

- Описание: Методы мембранной фильтрации, такие как обратный осмос или ультрафильтрация, могут использоваться для разделения и удаления соединений серы и щелочных веществ в зависимости от размера их молекул.

5. Адсорбционные процессы:

- Описание: Адсорбция предполагает использование адсорбирующих материалов, таких как активированный уголь или цеолиты, для привлечения и улавливания соединений серы и щелочных веществ из сточных вод.



Интеграция подходов к лечению:

- Гибридные системы: объединение нескольких подходов к очистке последовательным или параллельным образом для повышения общей эффективности очистки и решения конкретных проблем серо-щелочных сточных вод.

- Оптимизация процессов: непрерывный мониторинг, контроль и оптимизация процессов очистки для максимизации эффективности удаления, минимизации эксплуатационных затрат и обеспечения соблюдения экологических норм.

Соображения по устойчивому управлению сточными водами:

- Восстановление ресурсов: изучение возможностей извлечения ценных ресурсов из очищенных сточных вод, таких как сера или щелочные соединения, для повторного использования или переработки.

- Подход циркулярной экономики: реализация принципов циркулярной экономики для минимизации образования отходов, повышения эффективности использования ресурсов и создания ценности из побочных продуктов процессов очистки сточных вод.

Будущие направления и новые технологии:

- Очистка на основе нанотехнологий: исследования по применению нанотехнологий для эффективного удаления соединений серы и щелочных веществ из сточных вод.

- Электрохимическая очистка: достижения в области электрохимических технологий для целенаправленной и энергоэффективной очистки сточных вод сложного состава.

- Интеллектуальное управление водными ресурсами: интеграция цифровых технологий и датчиков для мониторинга в реальном времени, профилактического обслуживания и оптимизации систем очистки сточных вод.

Анализируя и внедряя комбинацию этих подходов с учетом конкретных характеристик серо-щелочных сточных вод, промышленные предприятия и природоохранные органы могут работать над устойчивым и эффективным управлением этим сложным потоком сточных вод.

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. 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 одоривать 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.

Вывод

Исходя из этого можно сделать вывод что, исследования показали увеличение содержания сероводорода в жидкой фазе его содержания увеличивается в газообразном при одновременном снижении отношения сероводорода в газовой фазе к его содержания в жидкой фазе: при 9,2 мг/кг сероводорода в жидкой фазе его содержания в газовой фазе составляет 2070



мг/кг, соотношение – 225:1; при 20,9 мг/кг сероводорода в жидкой фазе его содержания в газовой фазе составляет 3875 мг/кг, соотношение 192:1. 10 мг/кг сероводорода в воздухе вызывают раздражение глаз, 300 мг/кг – вредное воздействие. Концентрация при мгновенном воздействии 713 мг/кг сероводорода вызывает летальный исход. Таким образом, типичная концентрация сероводорода в воздухе над мазутом в герметичный блок составляет 1000 мг/кг.

Список литературы:

1. Будник В. А., Кори́стов В. А., Муратшин Р. Р. Новый подход к классификации основных загрязнителей сточных вод нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (тематический обзор) //Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2011. – №. 11. – С. 10-18.
2. Ахметшин М. Р. Снижение концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: спец. 1.3. 17: дис. – 2023.
3. Гордиенко П. С. и др. Перспективы комплексной переработки фторсодержащего сырья и техногенных отходов //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 4. – №. 12. – С. 311-319.
4. Кетов Ю. А. Природоохранное обоснование переработки сернисто-щелочных нефтехимических отходов в силикатный материал //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2021. – №. 1. – С. 119-129.
5. Муллакаев М. С. Ультразвуковая интенсификация технологических процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов: дис. – Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), 2011.
6. Воробьев О. Л. и др. Устройство для утилизации отходов нефтепереработки-кислых гудронов непрерывного действия. – 2015.

